



Anni Paasovaara

# Jätevoimalaitoksen kiertopölyn kemiallisten seurantamenetelmien määrittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinöörityö

27.5.2023

# Tiivistelmä

Tekijä:	Anni Paasovaara
Otsikko:	Jätevoimalaitoksen kiertopölyn kemiallisten seurantamenetelmien määrittäminen
Sivumäärä:	60 sivua
Aika:	27.5.2023
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Energia- ja ympäristötekniikka
Ammatillinen pääaine:	Ympäristötekniikka
Ohjaajat:	Lehtori Miika Kuivikko Prosessi-insinööri Jere Espo

---

Opinnäytetyön tehtävänä oli määrittää Vantaan Energian jätevoimalaitoksen laajennusosan savukaasunpuhdistuksessa käytettävän kiertopölyn seurantamenetelmiä. Tarkoituksena oli miettiä, mitkä ovat kiertopölyn kemiallisen koostumuksen rutiiniseurannan kannalta tärkeitä analyyseja, sekä testata niiden toimivuutta.

Työ aloitettiin perehtymällä jätevoimalan laajennusosan savukaasujen puhdistukseen. Tämän lisäksi perehdyttiin kalkin ominaisuuksiin sekä sen reaktioihin eri savukaasukomponenttien kanssa integroidun rikinpoistolaitoksen (NID) reaktorissa.

Työn kokeellisessa osuudessa testattiin eri kiertopölyanalyyseja. Työn aikana testattiin kosteuden, puristustiheyden, aktiivisen kalkin, rikin sekä kloridin määrittämistä eri menetelmillä. Kokeellisen osuuden lopussa kiertopölynäytteelle päätettiin vielä testata termogravimetrista analyysia, jonka avulla voitaisiin arvioida NID-järjestelmän sammuttimen suorituskykyä.

Kokeellisen osuuden havaintojen perusteella saatiin määritettyä rutiiniseurantaan sopivia menetelmiä, joita voi hyödyntää jatkossa kiertopölyn analysointiin.

Avainsanat: jätevoimalaitos, savukaasujen puhdistus, kiertopöly

## Abstract

Author: Anni Paasovaara  
Title: Determination of Chemical Monitoring Methods for Recycled Ash of the Waste-to-Energy Power Plant  
Number of Pages: 60 pages  
Date: 27 May 2023

Degree: Bachelor of Engineering  
Degree Programme: Energy and Environmental Engineering  
Professional Major: Environmental Engineering  
Instructors: Miika Kuivikko, Senior Lecturer  
Jere Espo, Process Engineer

---

The aim of the thesis was to determine the monitoring methods of recycled ash used in the flue gas cleaning of the extended part of Vantaa Energy's waste-to-energy plant. The purpose was to consider which analyses are important for the routine monitoring of chemical composition of recycled ash and to test their functionality.

The thesis project started by getting familiar with the flue gas cleaning process of the new waste-to-energy plant unit. In addition to this, the properties of lime and its reactions with different flue gas components in the novel integrated desulphurisation (NID) reactor were studied.

Different recycled ash analyses were tested in the experimental part of the thesis. During the work, determination of moisture, tapped density, active lime, sulfur and chloride were tested using different methods. At the end of the experimental part, it was decided to test the recycled ash sample with a thermogravimetric analysis, which could be used to evaluate the performance of the NID system's hydrator.

On the basis of the observations in the experimental section, suitable methods for routine monitoring were identified, which can be utilized in the future for analyzing recycled ash.

Keywords: waste-to-energy power plant, flue gas cleaning, recycled ash

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vantaan Energia Oy	2
2.1	Långmossabergenin jätevoimalaitos	2
2.1.1	Jätevoimalaitos 1 (JV1)	3
2.1.2	Jätevoimalaitos 2 (JV2)	5
3	Savukaasut	6
3.1	Raakakaasu	7
3.2	Savukaasujen puhdistus JV2:lla	8
3.2.1	NID-reaktori	9
3.2.2	Sekoitin	10
3.2.3	Sammutin	12
3.2.4	Pussisuodatin	13
3.2.5	Kiertopöly	15
3.2.6	Lopputuote	16
3.2.7	Kondensoiva pesuri	17
3.3	Savukaasupäästöjen mittaus	19
4	Kalkki	20
4.1	Poltettu kalkki	20
4.2	Sammutettu kalkki	21
4.3	NID-reaktorissa tapahtuvat kemialliset reaktiot	21
5	Kiertopölyn analyysit	22
5.1	Kosteus	23
5.2	Puristustiheys	25
5.3	Aktiivinen kalkki	26
5.3.1	Aktiivisen kalkin määrittäminen	26
5.3.2	Vapaan kalsiumoksidin pitoisuuden määrittäminen	29
5.4	Rikin määrittästekniikat	31
5.4.1	XRF-analysaattori	31
5.4.2	CS-analysaattori	35

5.5	Kloridin määrittystekniikat	38
5.5.1	Titrimetria	38
5.5.2	QuanTab-testiliuska	40
5.6	Arvio sammuttimen suorituskyvystä	42
6	Analyyssien tulokset	44
7	Pohdinnat	47
7.1	Kosteus	47
7.2	Puristustiheys	48
7.3	Aktiivinen kalkki	50
7.4	Rikin määrittystekniikat	51
7.5	Kloridin määrittystekniikat	52
7.6	Arvio sammuttimen suorituskyvystä	53
8	Yhteenveto	54
	Lähteet	57

## Lyhenteet

APC:	<i>Air Pollution Control</i> . Ilmanpäästöjen hallinta.
BAT:	<i>Best Available Techniques</i> . Paras saatavilla oleva tekniikka.
CaO:	Kalsiumoksidi.
Ca(OH) <sub>2</sub> :	Kalsiumhydroksidi.
CEMS:	<i>Continuous emission monitoring systems</i> . Jatkuva päästöjen seurantajärjestelmä.
CO:	Hiilimonoksidi.
CO <sub>2</sub> :	Hiilidioksidi.
HCl:	Vetykloridi.
HF:	Vetyfluoridi.
Hg:	Elohopea.
IC:	<i>Ion Chromatography</i> . Ionikromatografia.
NID:	<i>Novel Integrated Desulphurisation</i> . Integroitu rikinpoistolaitos.
NO <sub>x</sub> :	Typhen oksidit.
SO <sub>2</sub> :	Rikkidioksidi.
SO <sub>3</sub> :	Rikkitrioksidi.
TGA:	<i>Thermogravimetric analysis</i> . Termogravimetrinen analyysi.

XRF: *X-ray fluorescence*. Röntgenfluoresenssi.

# 1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää, mitä kaikkea savukaasujen puhdistuksessa kierrätettävästä kiertopölystä tulisi analysoida ja mitkä olisivat sopivia menetelmiä sen rutiiniseurantaan. Työn tilaaja on Vantaan Energia Oy, ja tämä työ tehdään yhtiön jätevoimalaitoksella.

Nykyaikana korostuu yhä enemmän prosessien jätteiden synnyn vähentäminen ja prosessien kustannustehokkuuksien parantaminen. Kiertopölyä kierrätetään savukaasujen puhdistukseen uudestaan, jotta prosessiin ei tarvitse syöttää niin paljon uusia reagensseja. Jotta kierrätys olisi optimaalista, tiettyjä analyysejä kiertopölystä on tärkeää tehdä.

Kiertopöly sisältää esimerkiksi reagoimatonta eli aktiivista kalkkia, jonka avulla voidaan vielä poistaa savukaasun sisältämiä päästökomponeentteja. Optimaalisella kalkinannostelulla voidaan saada kustannussäästöjä ilman, että ympäristöluvassa määriteltyjä päästöjen raja-arvoja ylitetään, ja tämän vuoksi esimerkiksi aktiivisen kalkin määrittäminen kiertopölystä on tärkeää.

Työn teoreettisessa osuudessa tutustutaan Vantaan Energian jätevoimalaitoksen laajennusosan savukaasujen puhdistusprosessiin. Tämän lisäksi perehdytään kalkin ominaisuuksiin sekä sen reaktioihin eri savukaasukomponenttien kanssa.

Työn kokeellisessa osuudessa selvitetään, mitkä ovat kiertopölyn kemiallisen koostumuksen rutiiniseurannan kannalta tärkeitä analyyseja, sekä testataan eri analyysimenetelmiä. Kokeellisen osuuden laboratorioanalyysit suoritetaan Vantaan Energian Martinlaakson voimalaitoksen laboratoriossa, sillä siellä on pölynäytteille paremmin soveltuvat tilat kuin jätevoimalaitoksen laboratoriossa, jossa käsitellään pääosin vesinäytteitä.



Opinnäytetyön tuloksena halutaan saada selvitys siitä, mitä kiertopölystä kannattaisi seurata ja mitkä olisivat rutiiniseurantaan sopivia tekniikoita.

## 2 Vantaan Energia Oy

Vantaan Energia on yksi Suomen suurimmista kaupunkienergiayhtiöistä. Yhtiö on perustettu vuonna 1910, ja se tuottaa ja jakelee lämpöä ja sähköä, myy lämpö- ja kylmäpalveluita sekä energiatehokkuus- ja kiertotalousratkaisuja. Vantaan kaupunki omistaa yhtiöstä 60 prosenttia ja Helsingin kaupunki loput 40 prosenttia. [1.] Vuonna 2022 yhtiön liikevaihto oli 257,6 miljoonaa euroa ja se saavutti liikevoittoa 35 miljoonaa euroa [2].

Yhtiö tarjoaa energiapalveluita asiakkailleen pääasiassa Martinlaakson voimalaitoksella ja Långmossabergenin jätevoimalaitoksella Vantaan alueella. Lisäksi yhtiö tarjoaa energiapalveluita ja yrityspalveluita Vantaan Energia Keski-Uusimaa Oy:lle Tuusulan ja Järvenpään alueilla. [3, s.1.] Yhtiö pyrkii luopumaan fossiilisten polttoaineiden käytöstä vuoteen 2026 mennessä ja saavuttamaan hiilinegatiivisuuden vuoteen 2030 mennessä sitomalla toiminnallaan enemmän hiilidioksidia kuin se vapauttaa ilmakehään [1].

### 2.1 Långmossabergenin jätevoimalaitos

Vantaan Energian alkuperäinen jätevoimalaitos (jatkossa JV1) on vuonna 2014 käyttöön otettu jätteenpolttolaitos, jossa sekajätettä polttamalla tuotetaan sähköä ja lämpöä. JV1:llä poltetaan vuodessa noin 360 000 tonnia sekajätettä. Voimalaitoksen käyttämät sekajätteet ovat peräisin pääosin pääkaupunkiseudulta ja Länsi- sekä Itä-Uudeltamaalta. JV1:llä on kaksi identtistä polttolinjaa, joilla energiaa tuotetaan. Jätteen poltto tapahtuu arinapolttotekniikalla, joka on toimintavarma ja maailmalla erittäin suosittu tekniikka. [4.]

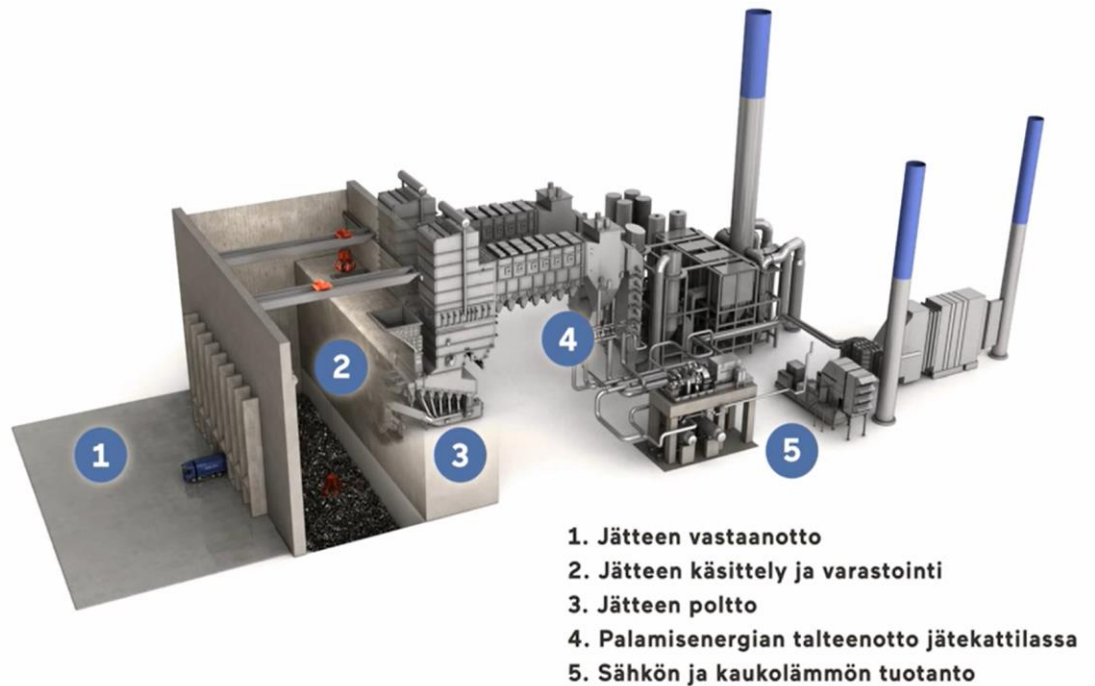
Syksyllä 2022 valmistui jätevoimalaitoksen laajennusosa, jätevoimalaitos 2 (jatkossa JV2), jolla tuotetaan kaukolämpöä. JV2:n kattila on myös arinakattila ja polttoaineteholtaan 80 MW. Laajennusosa hyödyntää noin 180 000 tonnia

teollisuuden, kaupan ja rakentamisen kierrätykseen kelpaamattomia jätejakeita sekä syntypaikkalajiteltua sekajätettä polttoaineenaan. [5, s.8.]

### 2.1.1 Jätevoimalaitos 1 (JV1)

JV1:n yksinkertaistettu jätteenpolttoprosessi on esitetty kuvassa 1. Jätteenpolttoprosessi alkaa vastaanottohallista (kohta 1), jonne Uudenmaan alueelta kerätty jäte saapuu. Laitoksen vastaanottohalliin vastaanotetaan noin 140 kuormaa jätettä arkipäivisin. Vastaanottohallista jäte päätyy jätebunkkeriin, jossa kahmarit sekoittavat jätemassaa tasalaatuiseksi (kohta 2). [6.] Huonekalut, puujäte, patjat ja muut isokokoiset jätteet syötetään murskaimen kautta [7].

Bunkkerista kahmarit nostavat jätettä syöttösuppiloon ja siellä syöttötyöntimet työntävät jätettä eteenpäin asteittain. Hitachi Zosen Inovan toimittamissa 58 MW:n mekaanisissa arinakattiloissa poltetaan sekajäte noin 1 000 °C:n lämpötilassa (kohta 3). Jätteen palaminen alkaa arinan yläosassa, ja palamisilman sekä jätteen syöttönopeuden säätely mahdollistaa jätteen polttamisen hallitusti. Poltosta syntyvää lämpöä käytetään kattilassa veden höyrystymiseen ja kylästäetyn höyryn tuottamiseen (kohta 4). [7.]



Kuva 1. JV1:n poikkileikkauskuva jätteenpolttoprosessista [6].

Syntynyt savukaasu kiertää kolmen pystyvedon kautta vaakavetoon ja vaakavedossa on höyrystin, kolme tulistinpakettia sekä kaksi syöttöveden esilämmitintä. Vaakavedon jälkeen savukaasu siirtyy sähkösuodattimeen, joka poistaa siitä lentotuhkan ja hiukkaset. [6.]

Sähkösuodattimen jälkeen savukaasut johdetaan jäähdytystorniin, jossa savukaasut kostutetaan ja jäähdytetään sumutetulla vesihöyryllä. Jäähdytyksen jälkeen savukaasu ohjataan reaktiokanavaan (LAB-LOOP), johon syötetään kalkkia ja aktiivihiihtä sitomaan savukaasun sisältämiä epäpuhtauksia. Tämän jälkeen savukaasu etenee pussisuodattimille, jolloin siitä erottuvat pöly, reaktioissa syntyneet suolat sekä savukaasun puhdistuskemikaalit. [6.]

Savukaasujen lämpö otetaan talteen savukaasulauhduttimissa, josta lämpö johdetaan Vantaan kaukolämpöverkkoon (kohta 5). Syntynyt savukaasulauhde puhdistetaan omassa prosessissaan ja lauhteen käsittelyn jälkeen raakavettä voidaan käyttää laitoksen vesikierrrossa. Piippuun johdetaan savukaasut, jotka on puhdistettu lauhduttimessa. [6.]

Syöttöveden esilämmittimet lämmittävät syöttövettä ennen kattilaa, ja niiden jälkeen syöttövesi ohjataan syöttövesisäiliöstä kattilan seinämän putkiin. Kattilasta tuleva höyry on noin 300-asteista, mutta se kuumennetaan tulistimilla noin 400 asteeseen ennen syöttöä höyryturbiinille. Höyryturbiini tuottaa sähköä valtakunnan sähköverkkoon (kohta 5). Kaukolämpövettä lämmitetään ylijäämähöyryllä noin 100 asteeseen ennen sen syöttöä kaukolämpöverkkoon. [6.]

### 2.1.2 Jätevoimalaitos 2 (JV2)

Myös JV2:n jätteenpolttoprosessi alkaa vastaanottohallista, johon jäte saapuu. Jätebunkkerissa kahmari sekoittaa jätemassaa ja nostaa jätettä sitten syötösuppiloon. Syötösuppilon pohjalla oleva mäntä työntää jätettä arinalle, jossa jäte palaa ja siirtyy polton aikana eteenpäin Steinmüller Babcock Environment GmbH:n toimittamassa arinakattilassa. Laitoksen polttoaineteho on 80 MW. [8.]

Kun polttoaine palaa kattilassa, siitä vapautuva lämpöenergia siirtyy tulipintojen läpi vesihöyrypiiriin. Tässä höyrypiirissä muodostuu kylläistä höyryä, joka sisältää lämpöenergiaa. Tämä lämpöenergia siirtyy edelleen kaukolämmönvaihtimen kautta kaukolämpövedeen. Kaukolämpöverkkoon toimitettava vesi on ulkolämpötilan mukaan noin 80–115-asteista. Kun vesi on kiertänyt kaukolämpöjärjestelmässä ja palaa takaisin laitokselle, sen lämpötila on hieman laskenut ja on nyt noin 40–60-astetta riippuen vuoden- ja vuorokaudenajasta. [5, s.11.]

Syntynyt savukaasu kiertää kolmen pystyvedon kautta vaakavetoon ja vaakavedossa on neljä höyrystinpakettia sekä kaksi syöttöveden esilämmittintä. Vaakavedon jälkeen savukaasu siirtyy puolikuivaan puhdistusjärjestelmään, jossa se siirtyy ensin reaktorille ja sitten pussisuodattimelle.

Kalsiumhydroksidi syötetään reaktoriin, jossa se reagoi happamien savukaasukomponenttien, kuten rikkidioksidin ja suolahapon kanssa. Reaktoriin syötetään myös aktiivihiiltä adsorboimaan elohopeaa, furaaneja, dioksiineja ja muita raskaita orgaanisia yhdisteitä. Savukaasujen typenoksidipäästöjä puolestaan

vähennetään polttoteknisesti sekä ruiskuttamalla kattilaan tarvittaessa ammoniakivettä. [5, s.11.]

Savukaasut johdetaan reaktorista pussisuodattimeen, jossa kiintoaines erotetaan niistä. Tämän jälkeen puhdistetut savukaasut ohjataan savukaasupesuriin, jossa otetaan talteen savukaasujen sisältämä lämpö. Savukaasujen lauhdutusjärjestelmä koostuu savukaasupesurista, lämmöntalteenottolaitteistosta sekä lauhdeveden käsittelylaitteistosta. Savukaasupesurin avulla voidaan tuottaa kaukolämpöä noin 4,99 MW:n teholla. Savukaasuihin ruiskutetaan pesurissa vettä, mikä johtaa savukaasujen jäähtymiseen ja lämmön siirtymiseen veteen. Tämän jälkeen vesi siirretään lämmönsiirtimelle, jossa se luovuttaa lämmön kaukolämpövedeen. [5, s.12.]

Lopulta savukaasut johdetaan pesurin yläosassa olevan pisaranerotin kautta jätevoimalan 70 metriä korkeaan piippuun [5, s.12]. Savukaasujen puhdistusprosessi on esitetty tarkemmin luvussa 3.2.

Vesilaitoksella lauhdevesi puhdistetaan käyttämällä ultrasuodatusta ja käänteis-osmoosia, jotta se voidaan käyttää jätevoimalan vedenkäsittelylaitoksen raakavetenä sekä ulospuhallusveden jäähdytyksessä. Lauhdevettä voidaan käyttää myös savukaasujen puhdistukseen tarkoitetun reaktorin kiertopölyn aktivoinnissa. [5, s.12.]

Erona JV1:n ja JV2:n prosessien välillä on se, että JV1:llä vaakavedon jälkeen savukaasu siirtyy sähkösuodattimeen ja sen jälkeen jäähdytystornille. JV2:lla ei ole sähkösuodatinta tai jäähdytystornia ollenkaan. Toinen ero on se, että JV1:llä tuotetaan sähköä ja kaukolämpöä, kun taas JV2 on kehitetty yksinomaan kaukolämmöntuotantoon.

### **3 Savukaasut**

Jätteenpolttoprosessi synnyttää savukaasuja, jotka vaikuttavat ilmastonmuutokseen suoraan tai epäsuorasti. Savukaasujen koostumukseen ja haitallisuuteen

vaikuttaa suuresti käytettävä polttoaine. Polttoaineen lisäksi päästöihin vaikuttaa palamistapahtuman ominaisuudet, kuten hapen määrä ja lämpötila. [9.]

Teollisuuden päästöistä annettu direktiivi (2010/75/EU) ja jätteenpolttoasetus (valtionneuvoston asetus jätteen polttamisesta, 151/2013) määrittää nykyisin jätteenpolton savukaasujen puhdistuksen vähimmäistason. Näissä esitetyt savukaasun epäpuhtauspitoisuudet on alitettava esitetyillä raja-arvoilla. Puhdistusprosessille varataan riittävä häiriö- ja vaihtelumarginaali suoritusarvojen ja raja-arvojen välillä, jotta savukaasujen puhdistuksen taso ylittää asetuksen vaatimukset selvästi. [9.]

Päästöarvojen ja muiden lupaehtojen määrittelyssä käytetään parhaita saatavilla olevia tekniikoita (BAT), joilla varmistetaan käytössä olevien tekniikoiden olevan alan parhaita ja tehokkaimpia. Teollisuuden ja energiantuotannon päästöraja-arvojen noudattamiseksi savukaasuja on puhdistettava monissa eri vaiheissa. Savukaasujen haitallisten yhdisteiden muodostumista pyritään ehkäisemään jo palamisprosessin aikana. Tämän jälkeen savukaasuista poistetaan kiintoainehiukkaset ja kemiallisesti puhdistetaan savukaasuista löytyvät yhdisteet. [10.]

Energiantuotannon merkittävimmät ympäristövaikutukset liittyvät typen oksidien, rikkidioksidin sekä hiilidioksidin päästöihin. Typen oksidit vaikuttavat happamoittavasti ja rehevöittävästi maaperään ja vesistöihin ja tämän lisäksi ne vaikuttavat alailmakehän otsonin muodostumiseen. Rikkidioksidi puolestaan happamoittaa maaperää ja vesistöjä ja hiilidioksidipäästöt aiheuttavat ilmaston lämpenemistä. [11.]

### 3.1 Raakakaasu

JV2:n raakakaasulla tarkoitetaan savukaasuja ennen integroidun rikinpoistolaitoksen (NID) reaktoria. Raakakaasusta halutaan seurata jatkuvatoimisilla analyysaattoreilla vetykloridi- ja rikkidioksidipitoisuuksia sekä savukaasujen

kosteutta. Raakakaasuanalysointilaitteiden mittaustulosten perusteella säädetään prosessiin syötettävän kalkin määrää [12].

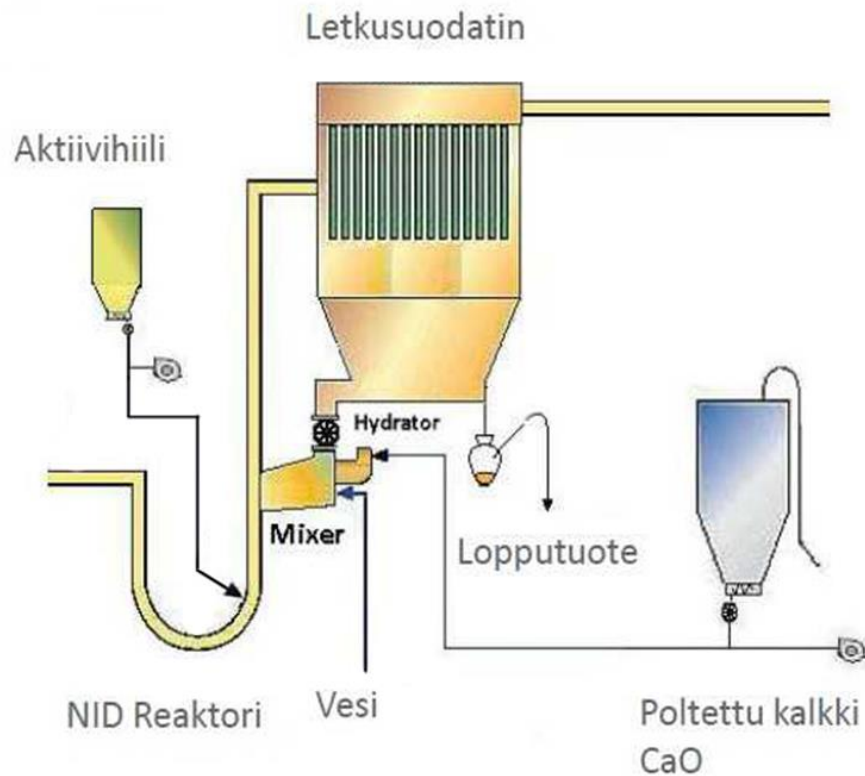
### 3.2 Savukaasujen puhdistus JV2:lla

Sekajätettä poltettaessa syntyy haitallisia päästöjä ilmaan. Näitä ovat esimerkiksi vetykloridi (HCl), rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>), typen oksidit (NO<sub>x</sub>), raskasmetallit, haihtuvat ”raskaat” orgaaniset yhdisteet dioksiinit (PCDD) ja furaanit (PCDF) sekä pöly (PM<sub>10</sub>). Näitä päästöjä ehkäistään jo palamisvaiheessa, ja tämä tapahtuu säätämällä jätteen syöttönopeutta sekä kattilan arinan ilmansyöttöä. [12.]

Kattilan primääri- ja sekundääri-ilmajärjestelmät mahdollistavat palamisilman syötön. Jätevarastosta imetään primääri-ilmaa, joka syötetään arinalle vyöhykkeittäin optimaalisen määrän saavuttamiseksi. Tulipesän sisäseinän läheisyydessä mitataan jatkuvasti palamislämpötilaa ja näillä mittauksilla varmistetaan, että jätteitä poltettaessa savukaasun lämpötila on kaikissa olosuhteissa 850 °C vähintään kahden sekunnin ajan [5, s.30].

JV2:n savukaasun puhdistusjärjestelmä perustuu puolikuivaan Novel Integrated Desulphurisation (NID) -konseptiin [13, s.12]. Poltossa muodostuneet savukaasut menevät ensimmäisenä NID-reaktorille ja siellä tapahtuu savukaasujen kemiallinen puhdistus, jossa käytetään kalkkia ja aktiivihiiltä reagensseina. Nämä reagenssit reagoivat savukaasun päästökomponenttien kanssa. Tämän jälkeen savukaasu etenee pussisuodattimelle, jossa pussisuodattimen letkuilla suodetaan hiukkaset. JV2:n NID-järjestelmän periaatteellinen rakenne on esitetty kuvassa 2. [12.]

NID-järjestelmän keskeisiä osia ovat NID-reaktori, sekoitin, sammutin, pussisuodatin ja lopputuotteen käsittelyyn liittyvät laitteet. Pussisuodattimen jälkeen savukaasu etenee vielä savukaasupuhaltimen avulla pesuriin. [12.]



Kuva 2. NID-järjestelmän rakenne [12, muokattu].

Seuraavissa luvuissa esitellään tarkemmin savukaasujen puhdistuksen vaiheet.

### 3.2.1 NID-reaktori

Kattilasta savukaasu johdetaan NID-reaktoriin, johon syötetään aktiivihiiltä sekä sammutettua kalkkia. Aktiivihiili puhalletaan vastavirtaan NID-taivutuksen yläosassa sijaitsevaan sekoitusosaan, jotta se sekoittuu savukaasuun ja varmistaa riittävän adsorptioprosessin viipymisajan, joka puolestaan mahdollistaa elohopean sekä dioksiini- ja furaaniyhdisteiden sitomisen. [14, s.9.] Sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) syötetään savukaasun happamien fluori-, rikki- ja klooriyhdisteiden absorboimiseksi [15, s.43].



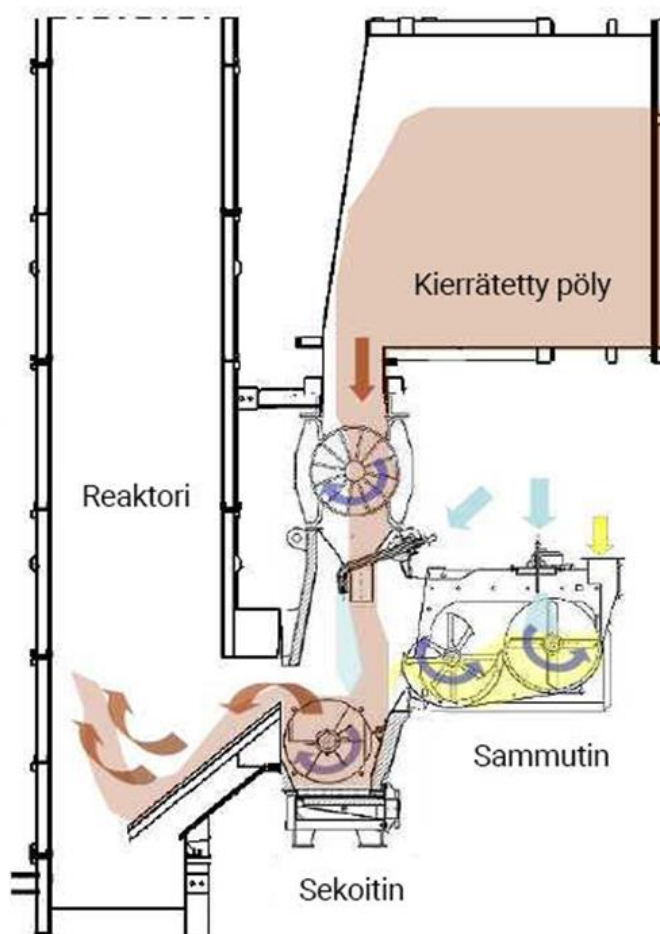
U:n muotoinen NID-reaktori on suunniteltu saavuttamaan mahdollisimman turbulenttinen savukaasuvirtaus, jotta reagenssit sekoittuisivat paremmin savukaasujen kanssa. Savukaasujen lämpötila NID-reaktorissa tulee olla 140-asteista. [14, s.9–10.]

Raakakaasuanalysointilaitteiden mittaustulosten avulla kontrolloidaan kalkin määrää, joka syötetään savukaasujen joukkoon. Aktiivihiihen annostelun määrä lasjetaan savukaasun määrän mukaan. [12.]

### 3.2.2 Sekoitin

Sekoittimen tarkoituksena on sekoittaa kiertopöly ja sammutettu kalkki veden kanssa ja syöttää seos sitten NID-reaktoriin. Kiertopöly halutaan syöttää takaisin NID-reaktoriin, jotta saadaan korkeampi reagenssin käyttöaste. [14, s.11.]

Sammutettu kalkki siirretään sekoittimeen sammuttimesta, joka on kiinnitetty sekoittimen takaosaan samalla leveydellä. Kiertopöly puolestaan annostellaan sekoittimeen pussisuodattimen alla olevasta fluidisointisäiliöstä nopeussäädetyllä ilman päästöjen hallinta (APC) kierrätyksen sulkusyöttimen pyörivän syöttölaitteen avulla. APC-kierrätyksen sulkusyöttimen nopeutta säädetään järjestelmään lisättävän veden määrän perusteella. Veden lisäys sekoittimeen tapahtuu kolmen vedenruiskutuslaitteen kautta. [14, s.10–11.] Kuva 3 havainnollistaa kiertopölyn etenemistä sekoittimen kautta NID-reaktorille.



Kuva 3. Kiertöpölyn kiertokulku [12].

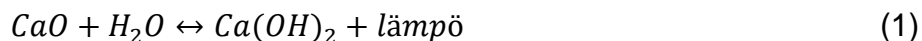
Savukaasun happamien kaasujen, lähinnä HCl:n ja SO<sub>2</sub>:n, absorptiokyky, eli imeytyminen kiertöpölyyn, riippuu savukaasun suhteellisesta kosteudesta. Tätä suhteellista kosteutta säädellään NID-reaktorin ulostulossa säätämällä veden ruiskutusta sekoittimeen. Kun laskettu veden ruiskutusmäärä muuttuu, myös kiertöpölyn syötön määrä muuttuu. Kiertöpölyn kierrätystä säädetään sen määritellyn massasuhteen ja ruiskutetun vesimäärän perusteella. [14, s.10.]

Kiertöpöly on tarkoitus kuljettaa sekoittimessa tasaisella nopeudella kohti sen ulostuloaukkoa. Tämän avulla pyritään mahdollistamaan sen kostuttaminen useissa eri vaiheissa ja sekoittuminen tuoreen sammutetun kalkin kanssa, joka on peräisin sammuttimelta. Sekoittimessa syntynyt kostutettu seos syötetään

koko sekoittimen leveydeltä ja levitetään hajotuslevyn avulla reaktoriin. [14, s.11.]

### 3.2.3 Sammutin

Kalkinsammuttimessa (kuva 4) poltettu kalkki sammutetaan sammutetuksi kalkiksi. Poltetun kalkin syöttö mukautuu järjestelmän vaatimukseen ja sen annostelu tapahtuu kalkkisiilon alla olevalla ruuvityyppisellä syöttölaitteella. Kalkin sammutusprosessissa poltettu kalkki ja vesi syötetään sammuttimeen. Kalkin sammutusreaktio voidaan esittää seuraavasti yhtälön 1 avulla:



Reaktio on erittäin eksoterminen eli lämpöä vapauttava reaktio. Reaktion tuottama lämpö ja vesihöyry johdetaan sammuttimeesta NID-reaktoriin sekoittimen kautta, jossa se auttaa kosteutusta. [14, s.12.]

Sammutusprosessi voidaan jakaa kahteen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa poltettu kalkki ja vesi sekoitetaan keskenään. Kalkki syötetään sammuttimeen mekaanisella kuljetuksella ja vettä lisätään sammuttimen päällä olevasta vesisuuttimesta. Tässä vaiheessa tapahtuu sammutusreaktion induktiovaihe, joka on kestoltaan noin 1–2 minuuttia, kunnes lämpöä kehittävä reaktio alkaa. Kalkin ja veden seos on tässä vaiheessa rakenteeltaan kokkareista, koska sammuminen ei tapahdu välittömästi. [14, s.12.]

Toinen vaihe on se, kun sammumisreaktio on jo päättynyt. Tällöin sammutetusta kalkista tulee kuohkeaa rakenteeltaan ja se virtaa sekoittimeen. Toisen vaiheen lämpötilaa säädetään optimaaliseksi, jotta sammutetun kalkin pinta-ala saadaan maksimoitua. Tämä tapahtuu sammutusveden määrää säätämällä. [14, s.12.]



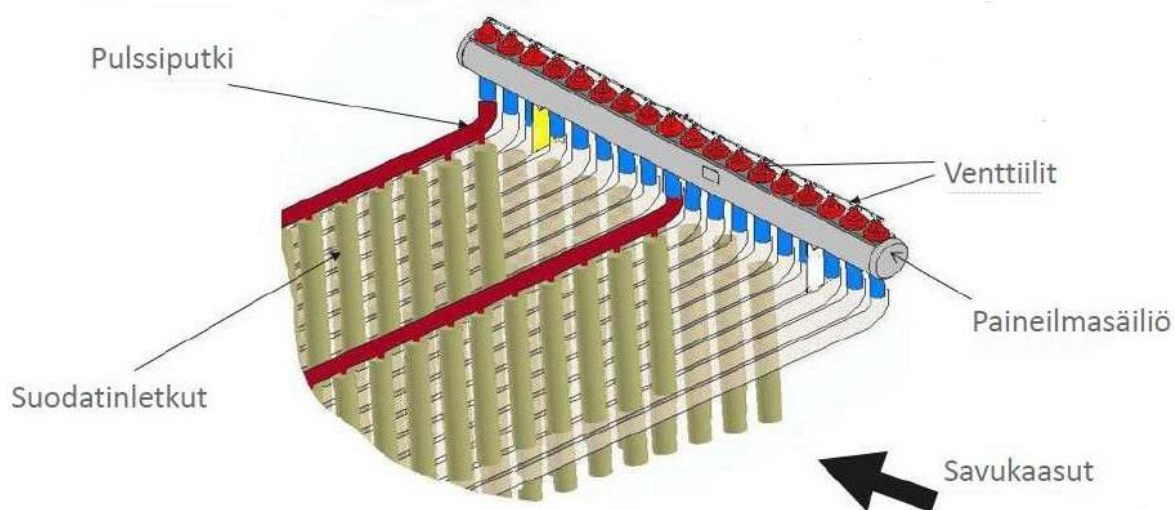
Kuva 4. Kalkinsammutin.

### 3.2.4 Pussisuodatin

NID-reaktorilta savukaasu etenee pussisuodattimelle, jonka avulla siitä poistetaan pöly. Pussisuodattimessa on yhteinen tuloputkisto. Sitä kautta reaktorista tuleva pölypitoinen savukaasu jakautuu tasaisesti neljään samanlaiseen suodattinkammioon. Jokaisessa kammiossa on 387 kappaletta suodatinletkuja, jotka on jaettu tasaisesti riveihin. Suodatinletkuja on yhteensä siis 1 548 kappaletta. Savukaasun lämpötila on pussisuodattimessa noin 130-asteista. [14, s.14.]

Savukaasu kulkee pussisuodattimen suodatinletkujen läpi, mutta kaasussa olevat hiukkaset eivät pääse letkujen läpi ja jäävät siksi niiden pintaan. Letkujen pintaan kertyy hiukkasten lisäksi kalkkia ja aktiivihiltä sekä niihin sitoutuneita

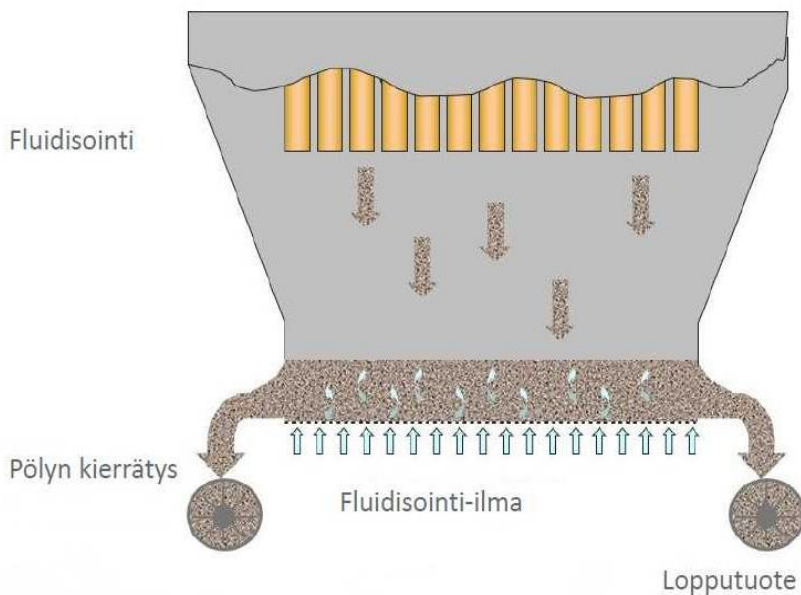
epäpuhtauksien jäämiä. Savukaasu siis kulkee suodatinletkujen kautta ulkopuolelta sisäpuolelle jättäen ”suodatinkakun” letkujen ulkopuolelle. Tätä syntynyttä kakkua puhdistetaan jatkuvasti, jotta pussisuodattimeen ei syntyisi painehäviöitä. Liian suuret painehäviöt voivat vahingoittaa suodatinpusseja pitkällä aikavälillä, ja tämän vuoksi puhdistussekvenssi on pyritty optimoimaan laitoksen käyttöönotossa. Puhdistus tapahtuu paineilman avulla, ja sen ohjaus perustuu pussisuodattimen paine-eroon. Paine-eron mittaus suoritetaan raakakaasun sisään- ja puhtaan savukaasun ulostulokanaviston välillä. Kuvassa 5 on esitetty letkurivien puhdistusperiaate. [14, s.14–15.]



Kuva 5. Letkurivien pulssipuhdistus tapahtuu paineilman avulla [12, muokattu].

Jokaisessa pussisuodatinkammiossa on oma paineilmasäiliö, joka on tarkoitettu pulssipuhdistusilman varastointia varten. Puhdistus tapahtuu, kun lyhytkestoinen voimakas paineilmapulssi syötetään letkuihin pulssiventtiilin ja puhallusputken kautta. Pussirivin puhdistamisessa vastaava venttiili avautuu ja voimakas ilmapulssi kulkee puhallusputken läpi ja saavuttaa jokaisen pussin yläpuolella olevan suuttimen kautta. Pulssi saa letkut laajenemaan sisältä ulospäin, jolloin kerätty pöly irtoaa ja putoaa pussisuodatinkammion suppiloiden alapuolella olevaan U:n muotoiseen fluidisointisäiliöön. [14, s.15.]

Irronnut pöly sisältää lopputuotetta, lentotuhkaa, reagoimatonta kalkkia ja aktiivihiihtä ja sitä fluidisoidaan jatkuvasti fluidisointisäiliössä (kuva 6) [14, s.14]. Fluidisointi, eli toisin sanoen leijutus, on prosessi, jossa rakeinen materiaali muutetaan väliaineen (neste tai kaasu) avulla staattisesta (pysähtyneestä) tilasta dynaamiseen (liikkuvaan) tilaan [16].



Kuva 6. Fluidisointisäiliössä tapahtuvan fluidisoinnin peruseriaate [12].

Fluidisointi tapahtuu fluidisointisäiliön pohjan läpi puhalletun fluidi-ilman avulla. Fluidisoinnissa kevyempi osa pölystä palautetaan takaisin kiertoön kiertopölynä ja painavampi osa menee puolestaan lopputuotesiiloon. Fluidisointiprosessi on tärkeä, koska se helpottaa kiertopölyn (sisältää reagoimattoman kalkin ja aktiivihiihten) kierrättämistä NID-reaktorin kautta ja lopputuotteen purkamista lopputuotesiiloihin. [14, s.17.]

### 3.2.5 Kiertopöly

Kiertopölyksi kutsutaan pussisuodattimen suodatinletkujen pinnalta paineiskulla poistettua hiukkasia, reagensseja (kalkki ja aktiivihiiht) ja niihin sitoutuneita

epäpuhtauksia sisältävää pölymäistä ainetta. Kiertopölyä kierrätetään NID-reaktoriin uudestaan, jotta prosessiin ei tarvitse syöttää niin paljon uusia reagensseja. Kiertopöly sisältää reagoimatonta eli aktiivista kalkkia, jonka avulla voidaan vielä poistaa savukaasun sisältämiä päästökomponentteja. [14, s.11.]

Kiertopöly otetaan pussisuodattimen fluidisointisäiliöstä ja pudotetaan sieltä sekoittimeen, jossa se sekoitetaan täysin sammutetun kalkin kanssa. Kiertopöly kostutetaan lisäämällä kuumaa vettä sekoittimeen ja tämän ansiosta aktiivista kalkkia voidaan uudelleen aktivoida kiertopölyn sisältämistä jo reagoituneista kalsiumyhdisteistä. Tämän jälkeen uudelleen aktivoitu kiertopöly yhdessä sammutetun kalkin kanssa ruiskutetaan NID-reaktoriin reagoimaan savukaasun epäpuhtauksien kanssa. [14, s.9.] Aktiivisen kalkin määrää pois kuljetettavassa lopputuotteessa voidaan pienentää merkittävästi tämän kierrätysprosessin avulla.

### 3.2.6 Lopputuote

Koska savukaasujen puhdistusprosessiin syötetään jatkuvasti apuaineita, niitä pitää myös ajan myötä sieltä poistaa, jottei paikat tukkeudu. Voimalaitoksen savukaasujen puhdistuksen aikana syntyvää jätettä nimitetään lopputuotteeksi [5, s.13]. Suuri osa tästä lopputuotteesta voidaan kierrättää takaisin sekoittimeen (kiertopöly) ja sitä kautta palauttaa takaisin prosessiin. Ajan myötä kaukaloon kuitenkin kertyy ylimääräistä jäännöstä, joka tyhjennetään lopputuotesiiloon. [14, s.20.]

Laitoksella on kaksi 135 m<sup>3</sup>:n lopputuotesiiloa, jotka on tarkoitettu pussisuodattimen fluidisointisäiliöstä poistetun lopputuotteen varastointiin [14, s.26]. Lopputuotetta on arvioitu syntyvän noin 4 300 t/a [5, s.25]. Lopputuote luokitellaan vaaralliseksi jätteeksi ja sitä ei voi sellaisenaan sijoittaa kaatopaikalle. Ennen kaatopaikalle sijoittamista lopputuote on käsiteltävä haitallisten aineiden liukoisuuksien pienentämiseksi. [5, s.26.]

### 3.2.7 Kondensoiva pesuri

Pussisuodattimelta savukaasu etenee vielä pesuritorniin (kuva 7). Pesuritorni voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen, jotka ovat esipesu-jäähdytysvaihe, happovaihe sekä lauhdutusvaihe. [12.]



Kuva 7. Pesuritorni.

Esipesu-jäähdytysvaiheessa savukaasu jäähdytetään noin 65 °C:seen. Tämä vaihe on integroitu pesurin sisääntuloon. [12.]



Happovaihe, joka tapahtuu pesurin alaosassa, on hapan pesuvaihe, joka puhdistaa savukaasuista suolahapon (HCl), ammoniakkin ( $\text{NH}_3$ ), elohopean (Hg) ja muita raskasmetalleja. Happovaiheen puhdistus perustuu siihen, että edellä mainitut epäpuhtaudet absorboituvat (imeytyvät) happamaan veteen. [14, s.32.] Happovaiheessa nesteen pH-arvo on pidettävä soveltuvalla alueella eli happamana, 2,3–2,6 [17]. Jos nesteen pH nousee liian korkeaksi, se ei sovellu ammoniakkin poistoon. Tällöin pesurin alaosan happovaiheeseen annostellaan rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pH:n alentamiseksi. Jos taas pH laskee liian alhaiseksi, natriumhydroksidia eli lipeää (NaOH) annostellaan pH:n nostamiseksi. [14, s.33.]

Happovaiheesta on tyhjennys kattilaan veden kloridipitoisuuden tasapainon ylläpitämiseksi. Kattilaan menevän veden pH on alhainen, ja se sisältää enimmäkseen natriumia, ammoniumia, kloridia, sulfaattia sekä pienissä pitoisuuksissa raskasmetalleja. Happovaiheesta kattilaan johdettava poistovirtaus on tarkoitettu rajoittamaan happovaiheen pitoisuutta sekä palauttamaan talteen otetut epäpuhtaudet takaisin kattilaan. Happaman veden pH-arvoa mitataan, jotta kemikaalien annostelua voidaan säätää happovaiheessa halutun pH-arvon ylläpitämiseksi. Johtokykyä puolestaan mitataan, jotta voidaan määrittää suolapitoisuus tarvittaessa. pH-arvoa ja johtokykyä mitataan jatkuvatoimisilla mittareilla. [14, s.33.]

Happovaiheen ja lauhdutusvaiheen välisessä siirtymäosassa on pisaranerotin. Sen avulla voidaan sumua ja pisaroita keräämällä minimoida suolojen ja happaman nesteen siirtyminen happovaiheesta lauhdutusvaiheeseen. [14, s.33.]

Happovaiheen jälkeen vuorossa on lauhdutusvaihe, joka on neutraali pesuvaihe, jossa savukaasut puhdistetaan jäljellä olevasta  $\text{SO}_2$ :sta. Lauhdutusvaiheessa annostellaan natriumhydroksidia pH:n säätämiseksi lähelle neutraalia, mikä mahdollistaa  $\text{SO}_2$ :n tehokkaan poiston.  $\text{SO}_2$ :n tehokas absorbointi vaatii, että pH:n pitää olla 5,5–7,5. [14, s.34.]

Lauhdutusvaiheessa osa savukaasun kosteudesta lauhdutetaan. Toisin sanoen vesihöyry tiivistyy eli kondensoituu savukaasuista. Savukaasulauhde vaihtaa

lämpöä ulkoisen levylämmönvaihtimen kanssa, ja lämpö käytetään erillisessä kierrossa olevaan kaukolämpöveden lämmitykseen. Tällä tavalla saadaan lämpöenergiaa talteen kaukolämpövedeen ja sitä kautta kaukolämpöverkkoon jakelua varten. [14, s.34.]

Lämmön talteenotossa syntyvän lauhteen määrä on riippuvainen useista savukaasun parametreista sekä savukaasun kyllästymislämpötilan ja kaukolämmön paluulämpötilan välisestä erosta. Osa tuotetusta lauhdevedestä palautetaan NID-sekoittimeen, osa käytetään höyrystys-/happovaiheen haihdutuksessa lisänesteenä ja loput johdetaan erilliseen lauhdeveden käsittelylaitokseen. [14, s.34.]

Lauhdutusvaiheen jälkeen savukaasusta poistetaan vielä pisarat yksivaiheisella pisananerotuslaitteella. Lopulta puhdistettu kaasu johdetaan savupiippuun. [14, s.34.]

### 3.3 Savukaasupäästöjen mittaus

Savupiippu on varustettu jatkuvalla päästöjen seurantajärjestelmillä (CEMS) [18]. Niiden avulla mitataan savukaasupäästöjä ja  $\text{SO}_2$ :n,  $\text{HCl}$ :n,  $\text{Hg}$ :n,  $\text{NO}_x$ :n, hapen ( $\text{O}_2$ ), hiilimonoksidin ( $\text{CO}$ ), hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ), kokonaisorgaanisen hiilen (TOC), vetyfluoridin (HF) sekä veden ( $\text{H}_2\text{O}$ ) pitoisuuksia, ja pölyn koostumusta sekä virtausta, painetta ja lämpötilaa [14, s.41]. Savupiipussa on kahdet jatkuvatoimiset mittalaitteet, jotta päästöjä voidaan tarkkailla jatkuvasti ja analysointi onnistuu myös silloin, jos toinen mittalaitteista ei toimi kunnolla.

Ympäristöluvassa päästöille on asetettu raja-arvot, joita ei saa ylittää. Mahdolliset päästörajojen ylitykset tulee aina raportoida viranomaisille. Taulukossa 1 on esitetty JV2:lle asetetut savukaasujen päästöraja-arvot.

Taulukko 1. Savukaasujen päästöraja-arvot ( $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ ) vuorokausikeskiarvona ja puolen tunnin keskiarvona [5, s.53].

Epäpuhtaus	Vuorokausikeskiarvo, $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$	Puolen tunnin keskiarvo, $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$
Hiukkaset	10	30
TOC	10	20
HCl	10	60
HF	1	4
SO <sub>2</sub>	50	200
NO <sub>x</sub>	200	400
CO	50	100

Raskasmetallien, dioksiinien ja furaanien tarkkailu suoritetaan yksittäisillä näytteenotoilla, joita on tehtävä vähintään kaksi kertaa vuodessa [5, s.60].

## 4 Kalkki

### 4.1 Poltettu kalkki

Kalsiumoksidi (CaO), joka tunnetaan myös nimellä poltettu kalkki, on valkoinen tai harmahtavan valkoinen kiinteä emäksinen yhdiste [19]. JV2:lle toimitetaan poltettua kalkkia sille tarkoitettuun siiloon, jonka tehollinen tilavuus on  $145 \text{ m}^3$ . Siilo täytetään poltetulla kalkilla kuljetinputken kautta irtolastiautosta. Poltetun kalkin irtotiheys on  $1,0 \text{ t}/\text{m}^3$ . [20.]

Poltettu kalkki putoaa painovoimaisesti liukusulkupellin läpi kalkinannostimelle. Kalkinannostimelta se kuljetetaan sammuttimeen kahden mekaanisen ruuvikuljettimen avulla. Poltetun kalkin annostelu lasketaan mitattujen HCl:n ja SO<sub>2</sub>:n happamien tulokaasupitoisuuksien perusteella, ja se on suhteessa savukaasujen virtausnopeuteen. [14, s.22.]

## 4.2 Sammutettu kalkki

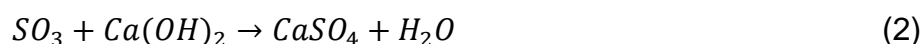
Kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) kutsutaan sammutetuksi kalkiksi ja sitä käytetään savukaasujen puhdistukseen. Sammutettu kalkki on reaktiivisempaa kuin poltettu kalkki. JV2:lle toimitettu poltettu kalkki sammutetaan kalkinsammuttimessa. [12.] Kalkin sammutusprosessi esitettiin aiemmin luvussa 3.2.3. Ohjausjärjestelmä optimoi päästötasot ja kalkin kulutuksen suhteessa kaasun koostumukseen ennen NID-reaktoria ja sen jälkeen [14, s.47].

## 4.3 NID-reaktorissa tapahtuvat kemialliset reaktiot

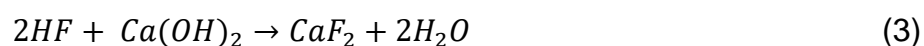
NID-reaktorissa tapahtuu absorptiota sammutetulla kalkilla. Tämä tarkoittaa sitä, että sammutettu kalkki reagoi savukaasun happamien komponenttien kanssa sitoen niitä. Reagoivia komponentteja ovat pääasiassa rikkiatrioksidi ( $\text{SO}_3$ ), HF, HCl ja  $\text{SO}_2$ . [12.] Näiden komponenttien lisäksi sammutettu kalkki reagoi myös  $\text{CO}_2$ :n kanssa. Sammutetun kalkin reaktiivisuus hiilidioksidia kohtaan on kuitenkin paljon pienempi kuin muita edellä mainittuja komponentteja kohtaan. Edellä mainitut happamat komponentit voidaan luokitella niiden happovahvuuden perusteella, ja  $\text{CO}_2$  on heikko happo. [21.] Kaikki edellä mainitut komponentit ovat jäännöksiä jätteen palamisesta.

Savukaasun komponenttien reaktiot on esitetty alla olevissa reaktioyhtälöissä 2, 3, 4, 5, 6, ja 7. Kemialliset reaktiot ja niiden reaktiotuotteet on esitetty teoreettisessa reaktiojärjestyksessä siten, että reagoivin on ensin. [22].

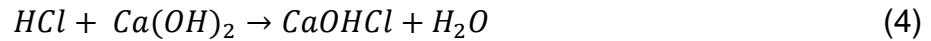
Rikkiatrioksidin absorptio:



Vetyfluoridin absorptio:



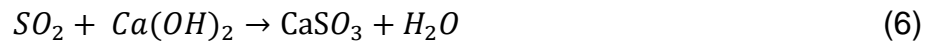
Vetykloridin primäärinen absorptio:



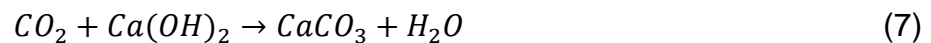
Vetykloridin sekundäärinen absorptio:



Rikkidioksidin absorptio:



Sammutettu kalkki karbonatisoituu osittain:



Kemiallisessa puhdistuksessa savukaasuihin lisätään sammutetun kalkin lisäksi aktiivihiliä. Jauhettu aktiivihili adsorboi elohopean sekä dioksiini- ja furaaniyhdisteet. Aktiivihili on hiilipohjainen adsorbentti, jolla on korkea huokoisuus ja sitä kautta suuri sisäisen pinta-ala. Adsorptio-ominaisuus syntyy, kun aktiivihilen huokoinen pinta sitoo kaasumaisia yhdisteitä hiilihiukkasiin. Huokoinen pinta muodostaa pinta-alaltaan suuren alueen, johon molekyylit kiinnittyvät adsorptiolla. Tämä kiinnittyminen tapahtuu usein van der Waals voimien vaikutuksesta. [12.]

## 5 Kiertöpölyn analyysit

Kokeellisen osuuden alussa pidettiin palaveri Lhoistin asiantuntijoiden kanssa, jossa he kertoivat suosituksia, mitä kiertöpölystä olisi hyvä analysoida ja miksi. Lhoist on toiminut yli 25 vuotta Pohjoismaissa, joissa se toimittaa kalkkituotteita sellu-, paperi- ja terästeollisuudelle. Lhoist tarjoaa myös yksilöllisiä tuoteratkaisuja savukaasujen puhdistukseen. Yrityksen pääkonttori sijaitsee Belgiassa. [23.] Tämän palaverin pohjalta alettiin pohtimaan sopivia analyysimenetelmiä, jotka eivät olisi liian raskaita ja sopisivat kiertöpölyn rutiinimäärittäisiin.

Tässä luvussa käydään läpi testattuja analyysimenetelmiä ja sitä, miten ne on suoritettu. Kosteuden, puristustiheyden, aktiivisen kalkin, kloridin ja sammuttimen suorituskyvyn arvioinnin määrittäykset tehtiin Vantaan Energian Martinlaakson voimalaitoksen laboratoriossa. Röntgenfluoresenssi (XRF) -laitteita puolestaan testattiin Metropolia Ammattikorkeakoulun Leiritien kampuksen laboratoriossa.

## 5.1 Kosteus

Kosteus määrittäys tehtiin Mettler Toledo HB43-S -halogeenikuivaimella (kuva 8). Määrittäys aloitettiin asettamalla puhdas alumiininen näytepannu laitteeseen ja tämän jälkeen se taarattiin. Näytettä sekoitettiin ja punnittiin noin 3 g näytepannuun. Näytettä levitettiin varovasti lusikan avulla, jotta se saatiin tasaisesti pannuun. Tämän jälkeen painettiin halogeenikuivaimen "Start"-painiketta määrittäyksen käynnistämiseksi. Halogeenikuivaimen mittauslämpötila on 105 °C, joka on syötetty laitteen asetuksiin. Yhden mittauksen kesto on noin 3 minuuttia, ja näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittäystä, joiden tulokset on esitetty luvussa 6.



Kuva 8. Mettler Toledo HB43-S -halogeenikuivain.

Liian suuri näytemäärä voi johtaa lämmön epätasaiseen jakautumiseen, minkä seurauksena tulokset voivat olla epätarkkoja. Tämän vuoksi näytettä punnittiin vain noin 3 g. Näytteen pitää olla myös tasaisesti levitettynä alustalle sekä mahdollisimman hyvin sekoitettu luotettavien tuloksien saamiseksi. [24, s.25.]

Halogeenikuivaimen toimintaperiaate perustuu laitteen sisäänrakennettuun halogeenimoduuliin, joka tuottaa lämpöä ja haihduttaa siten vettä näytteestä. Laitteen lämmönlähteenä käytetään halogeenilamppua, jonka suojakupu on täytetty jodi- tai bromikaasulla. Tämä mahdollistaa hehkulangan polttamisen kuumempänä ja kirkkaampana kuin perinteisessä hehkulampussa. Haihtunut volframi reagoi kaasuntuneen halogeenin kanssa ja kiinnittyy takaisin hehkulangan

kuumimpiin osiin, mikä nostaa langan lämpötilaa korkeammalle kuin perinteisessä hehkulampussa. Halogeenikuivain toimii 95-prosenttisesti infrapuna-aallonpituudella. [25, s.9.] Mittaukset se suorittaa termogravimetrisellä menetelmällä, joka tarkoittaa sitä, että kosteuden (tai kuiva-aineen) laskeminen perustuu painon laskuun näytettä lämmitettäessä. [24, s.23.]

## 5.2 Puristustiheys

Puristustiheyden määrittämiseen käytettiin 50 ml:n muovista mittalasia. Määrittäminen aloitettiin punnitsemalla tyhjän mittalasin massa ja kirjaamalla se ylös. Seuraavaksi täytettiin mittalasi kiertopölyllä 10 ml:aan asti. Mittalasia koputettiin, jotta kiertopöly tiivistyy. Tämän jälkeen täytetyn mittalasin massa punnittiin ja täytetyn sekä tyhjän mittalasin massojen erotus laskettiin, jolloin saatiin selville määritettävän näytteen massa. Kiertopölyn puristustiheys laskettiin seuraavalla kaavalla:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (8)$$

jossa

$\rho$  on tiheys (g/ml)

$m$  on täytetyn mittalasin ja tyhjän mittalasin massojen ero (g)

$V$  on astian tilavuus (ml). [26.]

Näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä, ja niiden tulokset on esitetty luvussa 6.

Jätevoimalan operaattorit ovat mitanneet kiertopölyn puristustiheyttä aktiivisesti näytteenottoaikaan yhteydessä päivittäin. Näytteenottoaikaan on viety tätä varten pöytä, vaaka, laskin, desimitta sekä seurantalappu. Mittaus tehdään samalla



periaatteella kuin edellä mainittu mittalasin sijasta tehty määrittäminen. Erona on vain se, että mittalasin sijasta käytetään desimittaa.

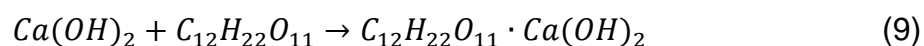
### 5.3 Aktiivinen kalkki

#### 5.3.1 Aktiivisen kalkin määrittäminen

Yhtenä menetelmänä kokeiltiin Aktiivisen kalkin määrittäminen -menetelmää, joka on ollut käytössä Vantaan Energian Martinlaakson voimalaitoksella puolikuivan riikinpoistolaitoksen kiertopölyn seurannassa.

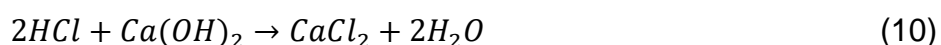
Määrittäminen perustuu siihen, että kiertopöly-vesiseos titrataan hapolla. Kalkki liukenee huonosti veteen (0,165 g sammutettua kalkkia 100 grammaan 20-celsiusasteista vettä) ja tästä syystä pelkän kalkkivesiliuoksen titraaminen hapolla antaisi virheellisiä tuloksia. Tämän vuoksi kyseisessä määrittämisessä reaktioseokseen lisätään sakkaroosia ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Kalkin liukoisuus parantuu merkittävästi sakkaroosin avulla. [27.]

Kun kalkki sekoitetaan veteen, se luonnostaan sammuu. Tämän vuoksi tässä menetelmässä ei voida erottaa jo sammunutta kalkkia poltetusta kalkista. Tämän analyysin tavoitteena onkin erottaa vapaa kalkki ( $CaO + Ca(OH)_2$ ) kokonaiskalkin (kalsiumkarbonaatti ( $CaCO_3$ ) +  $CaO + Ca(OH)_2$ ) määrästä. Määrittämissä reaktio voidaan esittää seuraavasti yhtälön 9 avulla:



Määrittämisessä näytteessä oleva aktiivinen kalkki ( $Ca(OH)_2$ ) reagoi sakkaroosin kanssa muodostaen stabiilin kompleksiyhdisteen, kalsiumsakkaraatin. Kalsiumsakkaraatin sitoutuneen kalsiumin määrä saadaan selville titraamalla näyte suolahapolla (HCl), jolloin kalsiumsakkaraatissa oleva kalsium reagoi suolahapon kloridi-ionin kanssa muodostaen kalsiumkloridia ( $CaCl_2$ ). Titrauksen ekvivalenttipiste havaitaan fenoliftaleiini-indikaattorin avulla. [28.]

Määritys aloitettiin keittämällä ionivaihdettua vettä hiilidioksidin poistamiseksi. CO<sub>2</sub>-vapaan veden annettiin jäähtyä ja sillä välin punnittiin kiertopölynäytettä 1–2 g kierrekorkillisiin erlenmeyereihin sekä mitattiin kiertopölyn kosteus. Näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaismääritystä. Näytteen tarkat punnitut massat kirjoitettiin muistiin. Tämän jälkeen erlenmeyereihin lisättiin 100 ml CO<sub>2</sub>-vapaata vettä. Näytettä keitettiin tasan 2 minuuttia, jonka jälkeen suljettiin korkit ja annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Näytteen jäähtyttyä lisättiin 20 g sokeria, minkä jälkeen sen annettiin reagoida 15 minuutin ajan koko ajan magneettisekoittajilla sekoittaen korkit kiinni. Tämän jälkeen lisättiin 5 tippaa fenoliftaleiini-indikaattoria ja aloitettiin titraus suolahappoliuoksella, jonka konsentraatio oli 1 mol/l. Titrauksen reaktio, jossa suolahappo reagoi kalsiumhydroksidin kanssa, voidaan esittää seuraavasti yhtälön 10 avulla:



Tässä menetelmässä titrauksen pääte piste saavutetaan, kun ensimmäisen kerran tapahtuu värinmuutos fuksiasta värittömään. [28.]

Koska JV2:n kiertopölyssä on aktiivihiiltä seassa, titrauksen värinmuutos ei ole helposti havaittavissa. Aktiivihiili värjää liuoksen vaalean harmaaksi ja fenoliftaleiini-indikaattorin fuksia väri näkyy seassa vain haaleasti. Tämän vuoksi suoritettiin potentiometrinen titraus, johon otettiin avuksi kannettava pH-mittari (kuva 9). Fenoliftaleiini-indikaattorin värinmuutosalue on 8,3–10,0 [29, s.194]. pH-mittarin avulla seurattiin titrauksen etenemistä, ja kun pH laski arvoon 8,3, titraus päätettiin ja suolahappoliuoksen kulutus kirjattiin ylös.



Kuva 9. Kännettava pH-mittari titrauksen apuna.

Lopuksi suoritettiin laskutoimitus alla esitetyn kaavan mukaan:

$$X(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \left( \frac{3,7 \cdot V \cdot c}{m} \right) * \left( \frac{100}{(100-a)} \right) \quad (11)$$

jossa

$X(\text{Ca}(\text{OH})_2)$  on aktiivisen kalkin määrä (m-%)

3,7 on vakiokerroin

V on suolahapon kulutus (ml)

- c on suolahapon konsentraatio (mol/l)
- m on näytteen massa (g)
- a on näytteen kosteus (m-%). [28.]

Tulokset on esitetty luvussa 6.

### 5.3.2 Vapaan kalsiumoksidin pitoisuuden määrittäminen

Toisena menetelmänä testattiin SFS-EN 451-1:2017 -standardin mukaista menetelmää. Standardin otsikko on: "Lentotuhkan testausmenetelmät. Osa 1: Vapaan kalsiumoksidin pitoisuuden määrittäminen." Standardin tekijänoikeus kuuluu Suomen Standardisoimisliitolle eli SFS:lle. [30.]

Työ aloitettiin näytteiden valmistamisella. Ensimmäisenä näytepurkissa oleva näyte sekoitettiin hyvin ja tämän jälkeen siitä erotettiin noin 30 g:n osanäyte. Osanäyte suodatettiin seulan läpi. Seulaverkon aukkokoko oli 0,100 mm. Standardin mukaan työssä olisi pitänyt käyttää seulaverkkoa, joka olisi aukkokooltaan 0,063 mm. [30, s.6.] Martinlaakson laboratoriossa ei kuitenkaan ollut pienempi aukkokokoista seulaverkkoa kuin 0,100 mm, joten sitä päätettiin testata.

Seuraavaksi punnittiin osanäytteestä 1,0–1,5 g näytettä keittokolviin. Tämän jälkeen valmistettiin seos, johon lisättiin 80 ml butan-2-olia ja 12 ml butaanihappoa. Seos lisättiin näytteen joukkoon keittokolviin. Pullo asetettiin lämmityshauteeseen ja siihen kiinnitettiin palautusjäähdytin, joka kiinnitettiin statiivin, kouran ja kaksoispuristimen avulla (kuva 10). [30, s.6.]



Kuva 10. Työssä käytetty keittosysteemi.

Seosta keitettiin tasan kolme tuntia. Keittämisen jälkeen seosta alettiin suodattamaan lämpöisenä 0,01 mm suodatinpaperin läpi. Seos kuitenkin suodattui suodatinpaperin läpi yksi tippa kerrallaan. Suodattumista odotettiin monta tuntia, ja analyysi jouduttiin jättämään kesken. Mikäli suodattuminen olisi onnistunut, keittokolvi olisi vielä pesty 50 ml:lla propan-2-olia ja myös pesuliuos suodatettu näytteen joukkoon. [30, s.6.]

Seuraavaksi vuorossa olisi ollut titraus. Suodokseen olisi lisätty muutama pisara bromifenolinsinistä indikaattoriksi, jolloin suodos olisi muuttunut violetin väriseksi. Tämän jälkeen suodos olisi titrattu suolahapolla, jonka konsentraatio

olisi ollut 1 mol/l, kunnes sen väri olisi muuttunut keltaiseksi. Suolahapon kulu-  
tus olisi kirjattu ylös ja suoritettu laskutoimitus alla esitetyn kaavan mukaan:

$$W(\text{CaO}) = \frac{M \cdot c \cdot v}{m \cdot 1000} * 100 \quad (12)$$

jossa

$W(\text{CaO})$  on vapaan kalsiumoksidin määrä (m-%)

$c$  on suolahappoliuoksen pitoisuus (mol/l)

$V$  on titraukseen käytetyn suolahappoliuoksen tilavuus (ml)

$m$  on kuivan kiertopölyn testinäytteen paino (g)

$M$  on 28,04 g/mol (1/2 CaO:n moolimassasta). [30, s.6.]

Tässä menetelmässä tulos saataisiin kalsiumoksidina (m-%), kun edellisessä luvussa testatulla aktiivisen kalkin määrittämenetelmällä se saatiin puolestaan kalsiumhydroksidina (m-%).

## 5.4 Rikin määrittästekniikat

### 5.4.1 XRF-analysaattori

Metropolian Leiritien kampuksella testattiin kiertopölyn rikin määrittämistä sekä kannettavalla että pöytä-XRF-laitteilla, jotka molemmat ovat energiadiispersiivisiä.

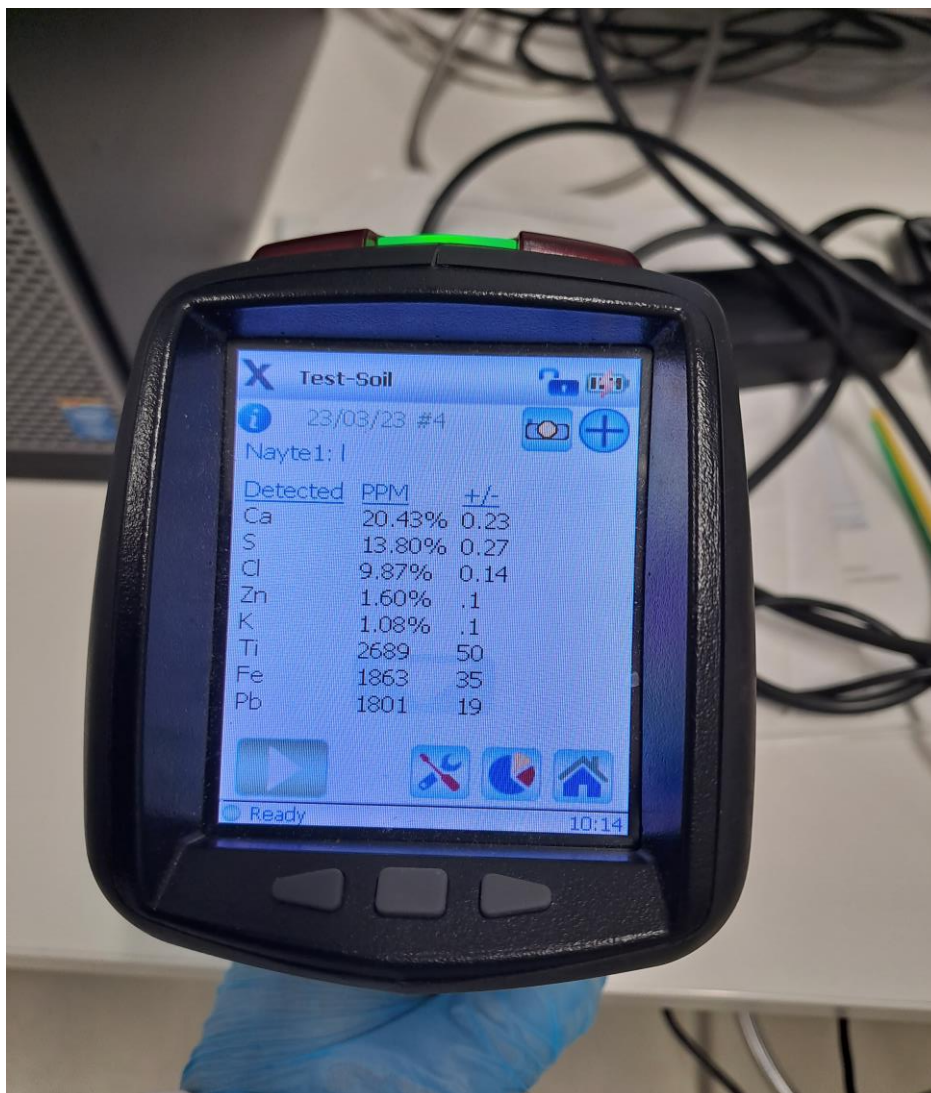
XRF on ainetta tuhoamaton analyttinen tekniikka, jota voidaan käyttää materiaalien kemiallisen koostumuksen määrittämiseen. XRF-säteilyä syntyy, kun fluoresenssisäteilyä emittoituu näytteestä. Näytettä kiihdytetään röntgenlähteellä (esimerkiksi säteilevällä aineella tai röntgenputkella). Koska fluoresenssisäteily

on jokaiselle alkuaineelle ominaista, sitä voidaan käyttää määrittämään, mitä alkuainetta ja kuinka paljon sitä on analysoitavassa näytteessä. XRF-menetelmää voidaan hyödyntää sekä kvalitatiivisessa (laadullisessa) että kvantitatiivisessa (määrällisessä) analyysissä. Kvalitatiivisessa analyysissä voidaan selvittää, mikä alkuaine näytteessä on kyseessä, kun taas kvantitatiivisessa analyysissä voidaan arvioida, kuinka paljon kyseistä alkuainetta näytteessä on. [31.]

Ennen mittauksien aloittamista tutustuttiin huolellisesti turvallisuus- ja käyttöohjeisiin. Analyysit suoritettiin tarkasti työturvallisuutta noudattaen.

Käytetty kannettava XRF-analysaattori oli Olympus Innov-X Delta. Ensimmäiseksi analysaattori kalibroitiin laitteen mukana tulleella kalibroitilevyllä, jonka sisältämät alkuainepitoisuudet ovat tiedossa. Kun laite suoritti kalibroinnin hyväksytysti, mittaukset voitiin aloittaa.

Näytettä sekoitettiin näytepurkissa ja tämän jälkeen sitä siirrettiin pieneen muovipussiin. Kannettavasta XRF-analysaattorista valittiin ohjelma, jonka ajateltiin sopivan kiertopölylle. Analyysi käynnistettiin laitteen kosketusnäytöstä. Analysaattorilla otettiin kaksi mittausta muovipussin eri kohdista. Laite lopetti automaattisesti mittaamisen asetettujen mittausaikojen tullessa täyteen. Mittauksissa kului muutamia minuutteja ja tulokset ilmestyivät XRF-analysaattorin näyttöön (kuva 11). Rikin osalta tulokset on esitetty myös luvussa 6.



Kuva 11. Kannettavalla XRF-analysaattorilla saadut mittaustulokset.

Kannettavan analysaattorin lisäksi testattiin pöytäversiota. Käytetty analysaattori oli Shimadzu EDX-7000 (kuva 12). Laitteen käynnistyminen kesti noin 10 minuuttia, ja tämän jälkeen myös se kalibroitiin.





Kuva 12. Shimadzu EDX-7000 XRF -analysointilaitte.

Laite oli kytketty kannettavaan tietokoneeseen, jonka avulla sitä voitiin ohjata. Näytettä laitettiin pieneen muoviseen kippoon ja asetettiin se analysointilaitteeseen. Tietokoneen näytöltä valittiin sopiva käytettävä ohjelma, näytteelle syötettiin nimi ja klikattiin "Start"-painiketta. Pöytäversiolla suoritettiin vain yksi mittaus ja siinä kesti noin viisi minuuttia. Tulokset ilmestyivät kannettavan tietokoneen näytölle (kuva 13), ja ne on esitetty rikin osalta myös luvussa 6.

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Ca	54.818 %	[ 0.220]	Quan-FP	CaKa	125.7639
Cl	23.724 %	[ 0.170]	Quan-FP	ClKa	6.1442
S	13.250 %	[ 0.150]	Quan-FP	S Ka	2.3440
Zn	3.978 %	[ 0.016]	Quan-FP	ZnKa	15.4884
K	2.400 %	[ 0.031]	Quan-FP	K Ka	1.5717
Fe	0.496 %	[ 0.008]	Quan-FP	FeKa	6.6842
Br	0.456 %	[ 0.003]	Quan-FP	BrKa	5.8885
Pb	0.399 %	[ 0.004]	Quan-FP	PbLb1	2.3010
Cu	0.144 %	[ 0.004]	Quan-FP	CuKa	8.1279
Sb	0.117 %	[ 0.013]	Quan-FP	SbKa	2.3936
Ti	0.108 %	[ 0.018]	Quan-FP	TiKa	0.8791
Sr	0.056 %	[ 0.003]	Quan-FP	SrKa	7.4844
Mn	0.020 %	[ 0.003]	Quan-FP	MnKa	0.1790
Rb	0.019 %	[ 0.003]	Quan-FP	RbKa	2.4088
Cd	0.008 %	[ 0.001]	Quan-FP	CdKa	0.0162
Bi	0.007 %	[ 0.002]	Quan-FP	BiLa	0.0358

Kuva 13. Pöytämallin XRF-analysaattorilla saadut mittaustulokset.

#### 5.4.2 CS-analysaattori

Työn aikana pohdittiin, voisiko rikin määrittämisessä käyttää CS-analysaattoria eli hiili-rikki-analysaattoria. Martinlaakson laboratoriossa on ELTRA CS 800 -analysaattori (kuva 14).



Kuva 14. ELTRA CS 800 -analysaattori.

CS-analysaattorin toiminta perustuu siihen, että laite polttaa näytteen korkeassa lämpötilassa ja palamisesta syntyneet kaasut mitataan käyttäen hyväksi infra-puna-absorptiota. CS-analysaattorilla voidaan tutkia näytteessä olevan hiilen ja rikin määrää. Laitteessa on kummallekin tutkittavalle alkuaineelle kaksi mittakennoa pitoisuusalueesta riippuen. [32.]

Näytettä punnitaan keraamiseen upokkaaseen ja siihen lisätään katalyytiksi rautaa ja volframia, koska näytteen polttaminen perustuu sähkömagneettiseen

induktioon. Kantokaasuna tässä käytetään happea, jota tarvitaan sekä puhtaan palamisreaktion saavuttamiseksi että kaasumaisen näytteen kuljettamiseksi detektorien, eli ilmaisimien, läpi. Laitteessa olevien reagenssien avulla hapesta poistetaan kosteus ja hiilidioksidi ennen polttoa. [32.]

Näytteen palaessa muodostuu CO:a, CO<sub>2</sub>:a sekä SO<sub>2</sub>:a. Muodostuneet palokaasut virtaavat kantokaasuna toimivan hapen mukana pölysuodattimen ja kosteudenpoistajan läpi. [32.]

Kaasuseos kulkee ensin rikkidioksididetektorin läpi. Tämän jälkeen palamisessa syntynyt CO hapetetaan CO<sub>2</sub>:ksi katalyytin avulla, jotta kaikki näytteen sisältämä hiili saadaan mitattua CO<sub>2</sub>-detektorilla. SO<sub>2</sub> hapetetaan SO<sub>3</sub>:ksi, jottei se häiritse CO<sub>2</sub>:n mittausta. [32.]

Hiili- ja rikkidioksidin määrä mitataan detektoreilla omissa mittakennoissaan. Mittaus perustuu siihen, että hiili- ja rikkidioksidi absorboivat infrapunasäteilyä vain tietyillä niille ominaisilla aallonpituuksilla. Mitattavan kaasun kulkiessa mittakennon läpi absorboituu sitä enemmän infrapunasäteilyä, mitä enemmän mitattavaa kaasua on. [32.]

CS-analysaattoria ei kuitenkaan tämän opinnäytetyön puitteissa keretty testamaan. Rikkikanavan kalibrointia varten kuitenkin hankittiin 13,7-prosenttista bariumsulfaatti reagenssia (BaSO<sub>4</sub>). CS-analysaattori on ollut viikoittaisessa käytössä Martinlaakson voimalaitoksen näytteiden osalta hiilipitoisuuden määrittämisessä, ja analyysi on helppo suorittaa.

Ensimmäiseksi käynnistetään tietokone sekä avataan kaasuhanat (happi ja paineilma). Analysaattorin annetaan lämmetä 10–15 minuuttia ennen analysoinnin aloittamista. [32.]

Odotusajan jälkeen keraaminen upokas asetetaan laitteen yhteydessä olevalle analyysivaa'alle ja vaaka taarataan. Tämän jälkeen näytettä annostellaan spaattelilla upokkaaseen 0,1–0,2 grammaa. Näytekuppi otetaan pois vaa'alta ja

näytteeseen lisätään yksi mittalusikallinen volframirakeita, jotka sekoitetaan näytteen joukkoon. Päälle lisätään vielä yksi mittalusikallinen rautahiutaleita. Tämän jälkeen upokas siirretään analysaattorin uuniin jalustalle. Uunin jalusta nousee tietokoneen nappia painamalla ja analysointi alkaa. Näyte poltetaan analysaattorin induktiouunissa, ja siinä kestää noin minuutti. [32.]

Analyysin jälkeen uunin jalusta laskeutuu pois uunista ja noin 1 000-asteinen upokas siirretään pihdeillä jäähtymään kuumaa kestäväan astiaan. Näytteen sisältämä hiili- ja rikki- ja rikkipitoisuus näkyy lopuksi prosentteina tietokoneen näytöllä. [32.]

## 5.5 Kloridin määritystekniikat

### 5.5.1 Titrimetria

Kloridin määritystä testattiin Martinlaakson voimalaitoksella käytössä olevalla analyysimenetelmällä. Määrityksessä kiinteässä kiertopölynäytteessä oleva kloridi liuotetaan veteen. Näytteeseen lisätään vetyperoksidia poistamaan sulfiitin aiheuttamaa häiriötä. Titrattaessa happamaksi tehdyssä näytteessä oleva kloridi reagoi elohopean kanssa muodostaen elohopeakloridia ( $\text{HgCl}_2$ ). Seosindikaattoriliuos reagoi ylimääräisten elohopeaionien kanssa muodostaen violetin värin, jonka avulla havaitaan titrauksen päätepiste. [33.]

Työ aloitettiin punnitsemalla noin 1 g näytettä leveäsuiseen erlenmeyeriin. Näytteen tarkka massa kirjattiin muistiin. Erlenmeyeriin lisättiin 100 ml ionivaihdettua vettä ja sen jälkeen 2 ml 30-prosenttista vetyperoksidiliuosta. Tämän jälkeen näytettä sekoitettiin ja annettiin seistä 10 minuutin ajan huoneenlämmössä. Sillä välin kiertopölystä mitattiin kosteus halogeenikuivaimella ja tulos kirjattiin muistiin. [33.]

Odotusajan jälkeen näyte siirrettiin keittolevylle ja sitä keitettiin 10 minuutin ajan pienellä lämmöllä, jottei tapahtuisi vetyperoksidin kuohumista. Keittämisen

jälkeen näyte siirrettiin 1 000 ml:n mittapulloon, joka täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti. [33.]

Mittapullostä mitattiin mittalasilla 50 ml näytettä puhtaaseen erlenmeyeriin. Tämän jälkeen lisättiin 4 ml typpihappoa, jonka konsentraatio oli 0,1 mol/l, sekä noin 10 pisaraa seos-indikaattoriliuosta, joka värjäsi näytteen keltaiseksi. Tämän jälkeen näytettä sekoitettiin, ja aloitettiin titraus. [33.]

Titraus suoritettiin elohopea(II)nitraatilla, jonka konsentraatio oli 0,005 mol/l. Titrauksen päätepiste saavutettiin, kun tapahtui pysyvä värinmuutos keltaisesta violettiin. Elohopea(II)nitraatin titrauskulutus kirjattiin muistiin. [33.]

Koska tirauskulutus oli yli 20 millilitraa, päätettiin tehdä 10-kertainen laimennos tarkempien tuloksien saavuttamiseksi. 1 000 ml:n mittapullostä mitattiin 10 ml näytettä 100 ml:n mittapulloon, joka täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti. Tämän jälkeen mittapullostä mitattiin jälleen 50 ml näytettä puhtaaseen erlenmeyeriin, lisättiin 4 ml typpihappoa, noin 10 pisaraa seos-indikaattoriliuosta ja sekoitettiin. Tämän jälkeen aloitettiin titraus. Analysoitavasta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaistitrausta.

Lopuksi suoritettiin laskutoimitus alla esitetyn kaavan mukaan:

$$Cl- = \left( \frac{V * 0,456}{m} \right) * \left( \frac{100 \%}{(100 - a)} \right) \quad (13)$$

jossa

Cl<sup>-</sup> on kloridipitoisuus (%)

m on näytteen massa (g)

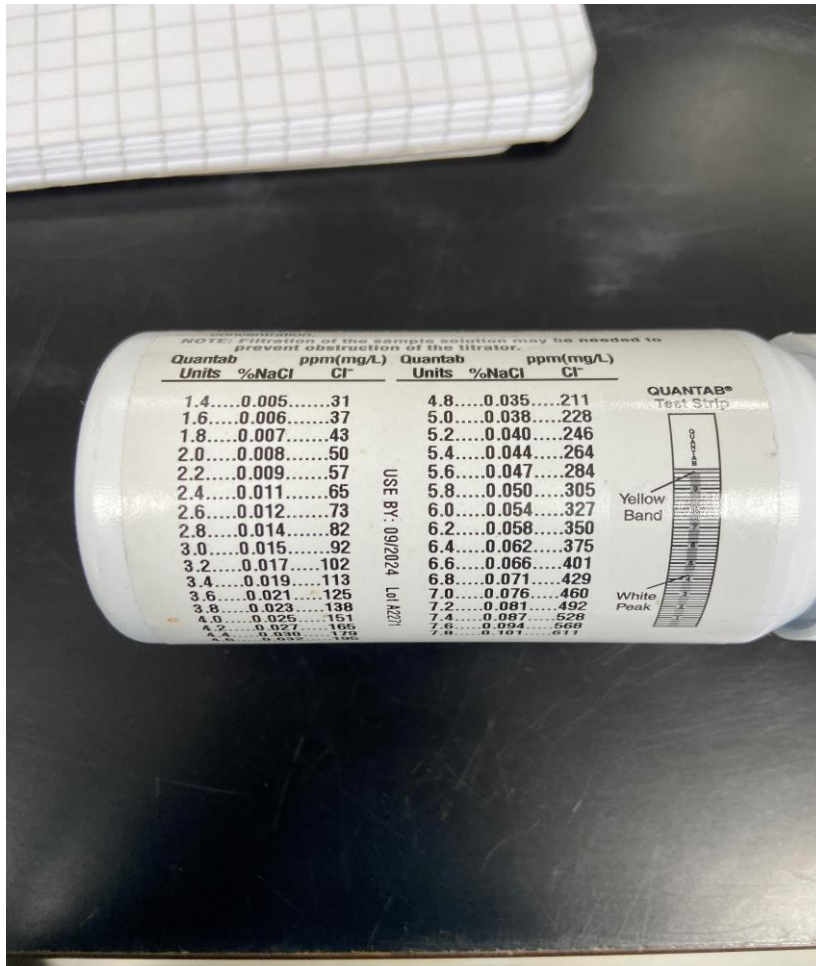
V on elohopea(II)nitraatin kulutus (ml)

k on kosteus (m-%). [33.]

Tulokset on esitetty luvussa 6.

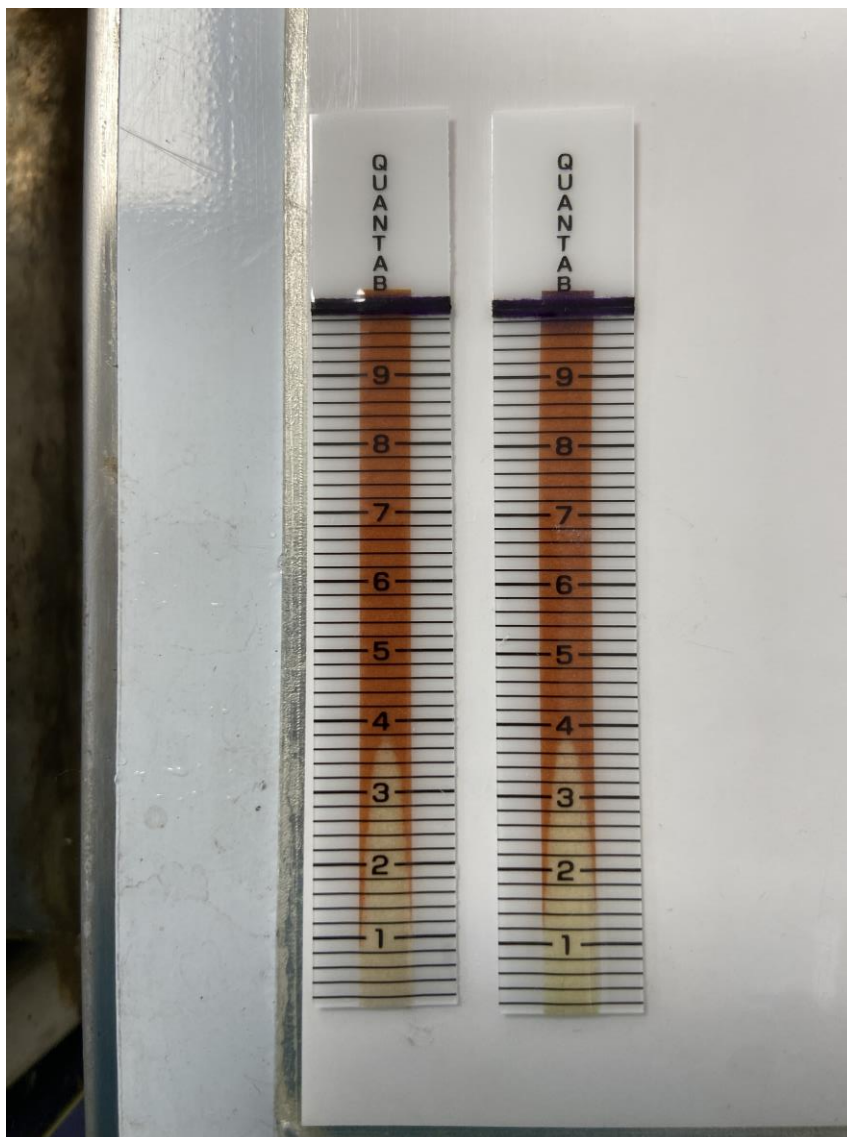
### 5.5.2 QuanTab-testiliuska

Toisena menetelmänä testattiin QuanTab-kloriditestiliuskoja. QuanTab-testiliuska toimii siten, että se laitetaan vesiliuokseen ja neste nousee liuskaa ylöspäin kapillaarivaikutuksella. Kun liuska on täysin kyllästynyt, kosteuserkkä nauha sen yläosassa muuttuu tummansiniseksi. Liуска sisältää hopeaioneja, jotka yhdistyvät näytteessä olevan kloridin kanssa muodostaen valkoisen hopeakloridipylvään. Liuskan valkoisen pylvään pitoisuus on verrannollinen kloridi-ionipitoisuuteen. Tulokset luetaan QuanTab-purkista (kuva 15). [34.]



Kuva 15. QuanTab-kloriditestiliuskapurkin takaosasta luetaan tulokset.

Liuskoilla kloridipitoisuutta testattiin kahdella eri tavalla. Luvussa 5.5.1 esitetyllä ohjeella keittämisen jälkeen 1 000 ml:n mittapullo täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti. Ensimmäinen testi otettiin tästä 1 000 ml:n mittapullosta. Näytettä kaadettiin dekantterilasiin ja siihen asetettiin liuska. Liuskoilla mitattiin kaksi rinnakkaismittausta (kuva 16). Tulokset on esitetty luvussa 6.



Kuva 16. Ensimmäisen liuskatestin rinnakkaismittaukset.

Tämän jälkeen liuskoja testattiin siten, että uuteen 1 000 ml:n mittapulloon punnittiin noin 1 g kiertopölyä ja mittapullo täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin



asti. Pulloa sekoitettiin hyvin ja liuskoilla mitattiin kaksi rinnakkaismittausta (kuva 17). Tulokset on esitetty luvussa 6.



Kuva 17. Toisen liuskatestin rinnakkaismittaukset.

## 5.6 Arvio sammuttimen suorituskyvystä

Kokeellisen osuuden lopussa päätettiin vielä testata kiertopölynäytteelle termogravimetristä analyysia (TGA), jonka avulla voitaisiin arvioida NID-järjestelmän sammuttimen suorituskykyä. Testauksen tarkoituksena oli, että kiertopölystä saataisiin erotettua kalsiumhydroksidi ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ja kalsiumoksidi ( $\text{CaO}$ ). Tarkoituksena oli ensimmäiseksi määrittää kiertopölyn kalsiumhydroksidi TGA:n

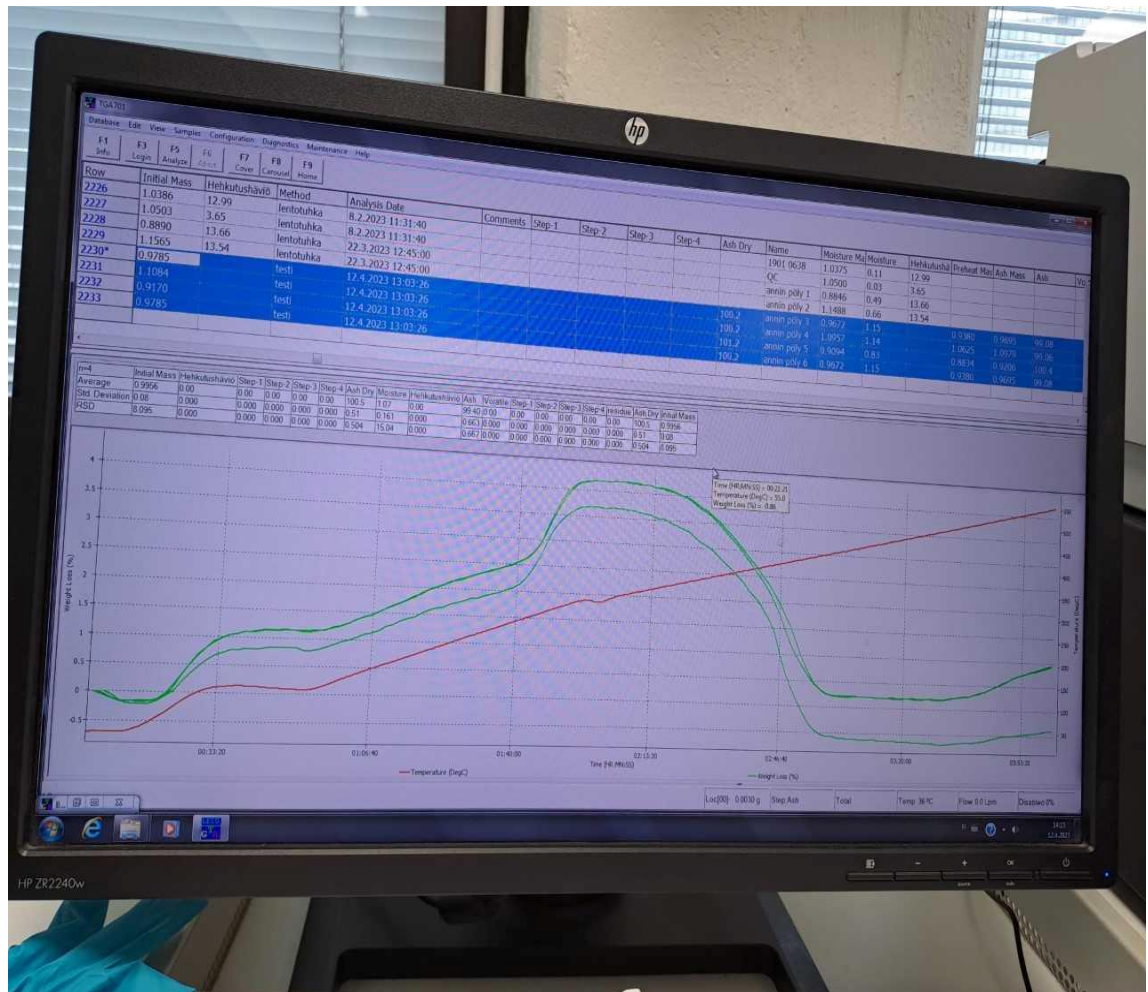
avulla. Tämän jälkeen voitaisiin luvussa 5.3.1 esitetyn aktiivisen kalkin tuloksen (sisältää kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin) ja TGA:n avulla saadun kalsiumhydroksidin erotuksen avulla määrittää kiertopölyn kalsiumoksidin määrä. Kun kalsiumoksidin määrä saataisiin selville, voitaisiin puolestaan arvioida, kuinka hyvin NID-järjestelmän sammutin toimii eli kuinka tehokkaasti kalsiumoksidi sammuu kalsiumhydroksidiksi sammuttimessa. [35.]

TGA on analyysimenetelmä, jonka avulla voidaan mitata näytteen massan muutoksia. TGA-mittaus soveltuu lämmölle altistuneen näytteen fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien tutkimiseen. Massan muutokset esitetään yleensä ajan ja/tai lämpötilan funktiona. [36.]

TGA toimii siten, että näyte asetetaan mittauskammioon, jossa se kuumennetaan tarkasti kontrolloiduissa olosuhteissa. Näytteen massa mitataan jatkuvasti lämpötilan noustessa, ja näin voidaan seurata näytteen massan muutoksia lämpötilan funktiona. TGA-laitteiston kaasuatmosfääriä voidaan muokata sopivaksi analysoitavalle näytematriisille. [36.]

Kalsiumhydroksidin määrittämiseksi TGA:n avulla tuli ensiksi laitteeseen luoda oma testausmetodi. Metodeihin asetettiin aloituslämpötilaksi 25 °C ja lopulta lämpötila nousi aina 550 °C:seen. Edellä mainitut lämpötilat asetettiin siksi, koska tiedettiin, että merkittävä massan muutos tapahtuisi noin 550 °C:ssa, jolloin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  poistuu. [37.]

Käytetty termogravimetrinen analyysilaitte oli LECO TGA70, jossa on sisäänrakennettu analyysivaaka. Näyteastioina käytettiin upokkaita, jotka asetettiin laitteeseen yksi kerrallaan. Kuhunkin näyteastiaan lisättiin noin 1 gramma kiertopölyä, jonka jälkeen ajo käynnistettiin. Kun laite oli suorittanut analyysin, tulokset voitiin nähdä tietokoneen näytöltä (kuva 18).



Kuva 18. TGA testin tulos.

Kuvassa punainen käyrä kuvaa lämpötilaa ja vihreät käyrät näytteiden massahäviötä. Punainen käyrä nousee melko tasaisesti 550 asteeseen. Vihreästä käyrästä puolestaan huomataan, että massahäviötä tapahtuu tiettyyn pisteeseen asti, mutta lopussa käyrä lähtee laskuun eli näytteiden massat nousevat.

## 6 Analyysien tulokset

Tässä luvussa esitetään tehtyjen analyysien tulokset. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli pääasiallisesti määrittää analyysimenetelmät, testata niitä ja miettiä niiden toimivuutta rutiiniseurannassa ja tämän vuoksi esitettyjä tuloksia ei analysoida tarkemmin. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa (taulukko 2). Kaikki tulokset ovat samasta näytteestä, joka on otettu 16.3.2023.

Taulukko 2. Opinnäytetyön aikana testattujen menetelmien tulokset.

<b>Kiertopölynäyte JV2 16.3.2023 klo 11:45</b>	Rinnakkaismääritys 1	Rinnakkaismääritys 2
Kosteus (%)	0,41	0,40
Puristustiheys (t/m <sup>3</sup> )	0,72	0,71
Aktiivinen kalkki (%)	21,0	20,5
Aktiivinen kalkki (%) Vertailumittaus, Laboratorio A	21,2	21,0
Aktiivinen kalkki (%) Vertailumittaus, Laboratorio B	14,4	-
Rikki (%) Kannettava XRF	>10	13,8
Rikki (%) Pöytä-XRF	13,3	-
Kloridi (%) Titrimetria	11,9	12
Kloridi (%) Liuskatesti 1	13,8	13,8
Kloridi (%) Liuskatesti 2	12,5	12,5

Kosteustulos saatiin suoraan halogeenikuivaimen näytöstä. Laite suoritti laskennan automaattisesti, ja näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaismääritystä.

Puristustiheyden tulos puolestaan saatiin laskettua kaavan 8 avulla. Kaavalla tulos saadaan muodossa g/ml, joka voidaan ilmoittaa myös t/m<sup>3</sup>. Myös puristus- tiheydestä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä.

Taulukossa esitetyt aktiivisen kalkin tulokset on saatu menetelmällä, joka esitet- tiin luvussa 5.3.1. Näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä ja tulokset las- kettiin kaavan 11 avulla. SFS-EN 451-1:2017 -standardin mukaisella menetel- mällä ei saatu lopputuloksia aikaan.

Aktiivisen kalkin määrittämistä varten kiertopölynäyte lähetettiin pienimuotoi- seen laboratorioden väliseen vertailumittaukseen neljälle muulle laboratoriolle. Vertailumittauksella tarkoitetaan sitä, että jokaiselle laboratoriolle annetaan sa- manlainen näyte tutkittavaksi ja saatuja tuloksia verrataan keskenään. Tämä haluttiin suorittaa, jotta saadaan tietoja siitä, onko tässä opinnäytetyössä esite- tyt aktiivisen kalkin tulokset paikkaansa pitäviä. Vertailumittauksen tuloksista kaksi kerkesi valmistua tämän opinnäytetyön aikana. Laboratoriot suorittivat ak- tiivisen kalkin määrittämisen omalla käytössään olevalla menetelmällä. Myös nämä tulokset on esitetty taulukossa (Laboratorio A ja Laboratorio B).

Kiertopölyn rikkipitoisuus analysoitiin kannettavan XRF:n ja pöytämalli XRF:n avulla. XRF:ät ilmoittivat tulokset suoraan prosentteina. Ensimmäisessä mit- tauksessa kannettavan XRF:n asetuksissa oli valinta, että se ei näyttänyt suuria pitoisuuksia tarkkana prosenttilukuna. Tämän vuoksi ensimmäisen mittauksen tulos on ilmoitettu muodossa >10 %. Toiseen mittaukseen asetus muutettiin niin, että saatiin tarkempi tulos, joka oli 13,3 %. Pöytämallin XRF:llä mitattiin vain yksi mittaus.

Titrauksella saatu kloridipitoisuus saatiin laskettua kaavan 13 avulla. Tällä me- netelmällä analysoitavasta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaistitrausta. Liuska- testien tulokset saatiin QuanTab-purkin takaosasta ppm-muodossa. Taulukossa esitetyt tulokset on muutettu ppm-muodosta prosenteiksi, jotta ne olisivat hel- pommin vertailtavissa titrauksella saatuihin tuloksiin.

Termogravimetrillä analyysillä ei tuloksia saatu aikaan ja näin ollen myöskään kalsiumoksidin määrää kiertopölynäytteestä ei saatu määritettyä.

Jatkoa ajatellen kiertopölynäyte olisi hyvä lähettää myös muiden määritysten osalta toisille laboratorioille analysoitavaksi. Tällä tavalla saataisiin varmuutta, että analyysimenetelmät ovat toimivia ja tulokset paikkaansa pitäviä.

## 7 Pohdinnat

Seuraavissa luvuissa pohditaan eri analyysien aikana esille tulleita havaintoja, sekä esitetään suosituksia menetelmiksi, joita voisi jatkossa hyödyntää.

### 7.1 Kosteus

Kiertopölyn kosteutta on tärkeää seurata, jotta voidaan varmistaa, että sen kiertäminen on optimaalisella alueella. Kosteuden tulisi olla noin 0,5–2 %. Liian alhainen tai toisaalta liian korkea kosteuspitoisuus aiheuttaa ongelmia kiertopölyn optimaalisen valuvuuden kanssa. [35.]

Kosteusmittausta testattiin vain yhdellä menetelmällä, koska siihen on jo olemassa toimiva ja nopea menetelmä. Kosteus mitattiin Martinlaakson voimalaitoksen halogeenikuivaimella. Mittaus oli nopea tehdä, ja siihen meni aikaa kokonaisuudessaan vain noin viisi minuuttia.

Myös jätevoimalan laboratorioissa on halogeenikuivain, Mettler Toledon HS153, jota on käytetty JV1:n sammutetun kalkin kosteuden määrittämiseen. Kyseinen malli on uudempi, mutta käytettävyydeltään hyvin samanlainen verrattuna Martinlaakson halogeenikuivaimen. Jätevoimalan laboratorion halogeenikuivain on sijoitettu vesilaboratorion nurkkaan, jotta sammutettu kalkki ei pölyäisi kohdassa, jossa vesinäytteitä käsitellään. Tarvittaessa jätevoimalan halogeenikuivainta voidaan hyödyntää kiertopölyn kosteuden mittauksessa.

## 7.2 Puristustiheys

Puristustiheysmittaus on tärkeä menetelmä fluidisointiprosessin vakauden arvioimiseksi. Puristustiheyden määrittäminen antaa myös tietoa kiertopölyn valuvuudesta. Tällä tarkoitetaan karkeasti sitä, että mitä korkeampi puristustiheyden arvo on, sitä huonompi on kiertopölyn valuvuus. [35.] Puristustiheyden tulisi olla noin 0,6–0,7 t/m<sup>3</sup> [37].

Puristustiheyden määrittäminen kiertopölyn näytteenottoaikan yhteydessä on helpompi ja nopeampi tehdä kuin sen määrittäminen laboratoriossa. Näytteenottoaikan yhteydessä olevaan leveään desimittaan kiertopölynäyte on helpompi annostella kuin kapeaan mittalasiin. Desimittaa käytettäessä näytettä on myös helpompi kopistaa tiiviimmäksi kuin muovista mittalasia käytettäessä. Puristustiheys olisi hyvä määrittää kerran päivässä, ja tämän vuoksi sen määrittämistä kannattaa jatkaa nykyisellä toimintatavalla näytteenottoaikan yhteydessä.

Puristustiheyttä voidaan myös mitata useilla eri laitteilla. Yksi mittalaite esimerkki on Granutools-nimisen yhtiön GranuPack (kuva 19), joka on rakeisille materiaaleille tarkoitettu tiheysanalysointilaitteisto [38].



Kuva 19. Granutoolsin GranuPack-tiheysanalysaattori [38].

Laitteen toimintaperiaate on yksinkertainen. Laitteen mittauskenno kootaan ja asetetaan paikoilleen, minkä jälkeen laite suljetaan mittauksen aloittamiseksi. Alustusputki laskeutuu paikalleen ja näyte lisätään suppilon avulla kennoon. Tämän jälkeen kevyt ontto sylinteri asetetaan näytekerron päälle pitämään rajapinta tasaisena. Testin aikana GranuPack koputtaa näytettä joko 1 mm:n tai 3 mm:n vapaasti putoavilla tapeilla, ja jokaisen koputuksen jälkeen näytteen korkeus mitataan automaattisesti induktiivisen anturin avulla. Ohjelmisto piirtää reaaliajassa näytteen tiivistymiskäyrää ja mittauksen lopussa ohjelmiston taulukossa näytetään useita ominaisuuksia, kuten muun muassa Hausnerin-suhde, Carr-indeksi, bulkkitiheys ja puristustiheys. [39.]

GranuPackin kaltaisissa automaattisissa analysaattoreissa on monia hyviä puolia verrattuna käsin tehtävään puristustiheysmäärittämiseen. Käsin tehtävässä puristustiheysmäärittämisessä on näytteen tekijästä kiinni, kuinka tiiviisti hän koputtelee näytettä ja kuinka tarkasti hän näkee, milloin näyte on vaikkapa mittalassissa tai desimitassa halutussa tilavuudessa. GranuPackin kaltaiset



analysaattorit voivat varmistaa toistettavat ja tarkat tulokset ilman käyttäjän vaikutusta. [40.]

### 7.3 Aktiivinen kalkki

Kiertopöly sisältää reagoimatonta eli aktiivista kalkkia, jonka avulla voidaan vielä poistaa savukaasun sisältämiä päästökomponentteja. Optimaalisella kalkinannostelulla voidaan saavuttaa kustannussäästöjä ilman, että ympäristöluvassa määritellyt päästöjen raja-arvoja ylitetään. Tämän vuoksi aktiivisen kalkin määrittäminen kiertopölystä on tärkeää. Aktiivisen kalkin tulisi olla kiertopölyssä noin 5–20 m-% [37].

Ensimmäisenä menetelmänä testattiin Martinlaakson voimalaitoksella käytössä olevaa ”Aktiivisen kalkin määrittäminen” -menetelmää. Menetelmä räätälöitynä JV2:n näytematriisiin oli helppo toteuttaa jo olemassa olevalla laitekannalla. Titrauksen avuksi otettiin kannettava pH-mittari ja tämän avulla oli helppo seurata titrauksen etenemistä, sillä värinmuutosta ei pystytty havaitsemaan selkeästi. Analyysissä kului aikaa noin puolitoista tuntia, joten tulokset saatiin kohtuullisessa ajassa. Eniten aikaa kului näytteiden jäähtymiseen.

Edellä mainittua analyysimenetelmää voidaan helpottaa entisestään automaattisen titraattorin avulla. Automaattinen titraattori on suunniteltu potentiometrisen menetelmän periaatteeseen perustuvaan volumetriseen analyysiin. Titrauksen päätepisteen määrittämiseen se käyttää potentiometristä titrausta, joka mittaa potentiaalin muutosta titrausprosessin aikana. Automaattista titraattoria voidaan käyttää värillisten tai sameiden liuosten titraamiseen, kun indikaattorin käyttö ei ole mahdollista. [41.] Automaattititraattori pystyy suorittamaan titrauksen automaattisesti ilman ihmisen välitöntä valvontaa, mikä vähentää inhimillisiä virheitä. Lisäksi sen avulla pystytään käsittelemään suurempi määrä näytteitä nopeammin kuin manuaalisesti titrattaessa.

Automaattista titraattoria voitaisiin hyödyntää JV2:n kiertopölyn aktiivisen kalkin analysoinnin lisäksi myös samaan tarkoitukseen muidenkin näytteiden osalta.

Martinlaakson voimalaitoksen rikinpoistolaitoksen kalkkimaito-, kiertopöly- sekä reaktorin pohjapöly -näytteistä analysoidaan myös aktiivista kalkkia. Analyysi tehdään samalla tavalla kuin luvussa 5.3.1 on esitetty, mutta ilman kannettavaa pH-mittaria. [28.]

Toisena menetelmänä testattu SFS-EN 451-1:2017 -standardin mukainen aktiivisen kalkin määrittäminen oli erittäin hidas prosessi. Yhden näytteen analysointia ei saatu suoritettua kokonaisen työpäivän aikana, ja tämän vuoksi menetelmä on aivan liian hidas Vantaan Energian tarpeisiin. Analysointia hidasti huomattavasti näytteen suodattumisvaihe. Näyte suodattui tippa kerrallaan suodatinpaperin läpi ja mikäli menetelmä haluttaisiin saada toimivaksi, tätä varten tulisi hankkia alipainepumppu tai keksiä jokin muu ratkaisu. Suodattumisen hitauteen vaikutti mahdollisesti myös se, että näyte olisi standardin ohjeen mukaan pitänyt seuloa seulaverkon läpi, jonka aukkokoko oli 0,063 mm. Pienin Martinlaakson laboratorion seula oli kuitenkin 0,100 mm, joten näyte jäi liian karkeaksi ja se saattoi hidastaa suodattumista. Toiseksi ongelmaksi muodostui se, että lämpöhauteessa on paikka vain yhdelle keittokolville ja kiertopölynäytteistä olisi hyvä tehdä kaksi rinnakkaismäärittystä. Rinnakkaismäärittäminen ei onnistu, koska edes yksi määrittäminen ei tällä menetelmällä valmistu yhden työpäivän aikana. Tätä varten pitäisi siis hankkia useampipaikkainen lämpöhaude.

#### 7.4 Rikin määrittämistekniikat

Kiertopölyn rikkipitoisuutta on tärkeää seurata, jotta tiedetään, tehoaako kalkki rikinpoistossa [37]. Rikin määrittämistä testattiin Metropolia Ammattikorkeakoulun Leiritien kampuksen laboratorioissa. Määrittämiseen käytettiin Metropolian XRF-analysaattoreita, sekä kannettavaa että pöytäversiota.

Molemmat analysaattorit olivat helppokäyttöisiä ja tulokset saatiin nopeasti. Yksi XRF-analysaattoreiden parhaista puolista on se, että ne sopivat nopeisiin alkuaineanalyysiin. Kannettava XRF-analysaattori ja pöytä-XRF eroava toisistaan siinä, että kannettava XRF-analysaattori mahdollistaa analysoinnin

suorittamisen suoraan kentällä tai missä ikinä materiaalitunnistusta tarvitaan, kun taas pöytä-XRF vaatii aina näytteenoton ja kuljetuksen laitteelle [42].

Vantaan Energia on pohtinut XRF-analysaattorin hankkimista tulevaisuudessa. XRF-analysaattoria voitaisiin hyödyntää myös muissa tuhka- ja pölynäytteissä, sekä jätevoimalan että Martinlaakson voimalaitoksen osalta. XRF-analysaattori on kätevä laite, mutta tuo myös mukanaan lieveilmiönä säteilyä. Tämän vuoksi turvallisuuteen on kiinnitettävä erityistä huomiota laitetta käytettäessä. Kuitenkin oikein käytettäessä säteilylle altistuminen saadaan pidettyä pienenä ja kaukana asetetuista raja-arvoista. Mikäli organisaatio hankkii (ostaa tai vuokraa) XRF-analysaattorin, sen tulee huolehtia säteilyturvallisuusluvan hankkimisesta. XRF-analysaattorin käyttöön vaaditaan aina säteilystä vastaavan johtajan koulutus sekä turvallisuuslupa. [43.]

CS-analysaattorilla rikin määrittämistä kannattaisi testata jatkossa, mutta se vaatii kuitenkin vielä kalibrointeja ja kokeiluja rikkikanavan osalta. Toimiessaan menetelmä on nopea eikä vaadi käyttäjältä paljoa työtä. Mittauksen voi suorittaa helposti muiden kiertopölystä tehtävien analyysien rinnalla. Varsinkin jos XRF-laitteen hankinta ei ole ajankohtainen vielä hetkeen, CS-analysaattoria olisi hyvä hyödyntää tulevaisuudessa.

## 7.5 Kloridin määritystekniikat

Kloridipitoisuutta on tärkeä mitata, koska sen avulla voidaan arvioida, onko kiertopölyn kierrätysaste sopiva. Kloridipitoisuus voi kiertopölynäytteessä kasvaa, mikäli pölyä kierrätetään paljon takaisin prosessiin tarkoituksena parantaa kalkkitaloutta. Liikakierrätys saattaa aiheuttaa korroosiota ja tukoksia. [37.] Kloridin määrittämistä testattiin kahdella eri tavalla, titraamalla ja QuanTab-kloridiliuskoilla.

Titrausmenetelmällä aikaa kului yhteensä noin tunti. Se oli helppo suorittaa jo Martinlaakson laboratorion olemassa olevalla laitekannalla ja ohjeilla. Kiertopölyn sisältämä aktiivihiili ei tässä menetelmässä haitannut titrauksen

värimuutosta, joten jatkossa tällä menetelmällä on mahdollista saada kohtuullisen nopeasti kloridipitoisuus selville.

QuanTab-liuskoja haluttiin testata, koska niiden avulla kloridin määrittäminen tulevaisuudessa hoituisi erittäin nopeasti. Kun liuskat on laitettu näytteeseen, menee vain muutama minuutti siihen, että tulokset pystytään lukemaan. Jatkossa tätä voitaisiin hyödyntää pikatestimäisesti kloridin määrittämiseen. Tämä menetelmä vaatii kuitenkin vielä luotettavuuden tarkistamista, vaikkakaan titrauksella ja liuskoilla saadut tulokset eivät eronneet toisistaan paljoa.

Kloridi olisi mahdollista mitata vesiliuoksesta nopeasti myös ioniselektiivisellä elektrodilla. Ioniselektiiviset elektrodit (ISE:t) ovat elektroanalyttisiä antureita, joiden signaalit riippuvat liuoksessa olevien ionien aktiivisuudesta ja joilla on tietty selektiivisyys tietyille ionityypeille. [44, s.493.]

Myös Mohrin titrauksella olisi mahdollista saada kloridipitoisuus selville ilman, että titrauksessa tarvitsisi käyttää elohopeaa sisältävää elohopea(II)nitraattia. Mohrin titrauksessa titraus suoritetaan hopeanitraattiliuoksella ja indikaattorina käytetään kaliumkromaattiliuosta [45]. Menetelmä perustuu samaan reaktioon kuin QuanTab-testiliuskoissa.

Edellä mainittujen menetelmien lisäksi myös ionikromatografian (IC tai IEC) avulla voidaan kloridipitoisuus saada selville. IC-analyysin tarkoituksena on erottaa erikokoiset varatut molekyylit toisistaan, kun ne virtaavat eluenttiin liuotettuna kolonnin läpi [46]. Jätevoimalaitoksen laboratorioissa on ionikromatografi, jota voisi tulevaisuudessa testata tähän tarkoitukseen.

## 7.6 Arvio sammuttimen suorituskyvystä

Kalsiumoksidin määrittämisen avulla on tulevaisuudessa mahdollisuus arvioida NID-järjestelmän sammuttimen suorituskykyä. Analyysi suoritettiin Martinlaakson voimalaitoksen laboratorioissa, ja siinä kului aikaa yhteensä noin neljä tuntia. Itse analyysi on yksinkertainen. Se ei vaadi käyttäjältä paljoa, koska laite

tekee analyysin automaattisesti luodun metodin mukaan. Laitteen käynnistämiseen ja näytteen lisäämiseen kuluu aikaa noin 10 minuuttia, ja tämän jälkeen laite tekee analyysin täysin automaattisesti.

Kiertopölyn kaltaiset jäännökset ovat monimutkaisia tuhkakomponenttien ja erityisesti läsnä olevien kalium ja natriumsuolojen läsnäolon vuoksi. Analyysin lopputuloksen käyrästä (kuva 18) huomattu massan nousu voi johtua uusien faasien muodostumisesta, sillä esimerkiksi kaliumin ja kloorin suoloilla on myös hajoamislämpötila suunnilleen yli 400 °C:ssa. [21.]

Jotta kalsiumoksidi saataisiin määritettyä, TGA:n avulla tulisi ensin saada määritettyä kalsiumhydroksidin määrä. Koska kalsiumhydroksidia ei saatu määritettyä, tämän opinnäytetyön aikana ei saatu lopputulosta myöskään sammuttimen suorituskyvystä. TGA laitteen metodi vaatii vielä hiomista ja jotta menetelmä on mahdollista saada toimivaksi tulevaisuudessa, näyte on lähetetty tarkempiin alkuaineanalyysiin Lhoistin asiantuntijoille. He tutkivat tarkemmin, mitä kaikkea kiertopöly sisältää ja antavat tutkimusten pohjalta suosituksen jatkoa varten.

Tulevaisuudessa TGA:n avulla kiertopölynäytteestä on mahdollista saada selville kalsiumhydroksidin lisäksi myös kalsiumkarbonaatin ja veden määrät. Tämä vaatii kuitenkin vielä tarkempaa tutkimusta, jotta tiedetään, missä lämpötiloissa ne hajoavat tai haihtuvat. [47, s.42.]

## 8 Yhteenveto

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, mitä analyysijä kiertopölylle kannattaisi tehdä sekä testata analyysimenetelmien toimivuutta rutiiniseurantaan. Työssä perehdyttiin myös jätevoimalan laajennusosan savukaasujen puhdistusprosessiin. Opinnäytetyön lopputuloksena esitettiin vaihtoehtoisia ratkaisuja ja pohdintoja, joita toimeksiantaja pystyy halutessaan hyödyntämään tulevaisuudessa.

Tärkeimmät analyysit mitä kiertopölystä tulisi tehdä ovat kosteuden, puristustiheyden, aktiivisen kalkin, rikin sekä kloridin määritykset. Määritysten avulla voidaan esimerkiksi varmistaa, että kiertopölyn kosteus on optimaalisella alueella, arvioida fluidisointiprosessin vakautta sekä kiertopölyn valuvuuskäyttäytymistä. Tulevaisuuden kehityskohteena voidaan pitää TGA-laitteelle sopivan metodin luomista. Kun sopiva metodi saadaan luotua ja kiertopölystä saadaan selville kalsiumhydroksidin ja kalsiumoksidin määrät, sammuttimen suorituskykyä voidaan mahdollisesti arvioida.

Kosteutta voidaan jatkossa määrittää halogeenikuivaimen avulla helposti. Analyysi vie vain pari minuuttia aikaa, ja laitetta on yksinkertainen käyttää.

Puristustiheyden määrittämistä kannattaa jatkaa nykyisellä toimintatavalla näytteenottoapaikan yhteydessä, koska tiheys olisi hyvä määrittää kerran päivässä. Mikäli on tarvetta luotettavimmille tuloksille, puristustiheyden mittausta varten voidaan harkita automaattista mittalaitetta, kuten esimerkiksi GranuPackin tiheysanalysaattoria. Automaattisen laitteen avulla on mahdollista saada luotettavampia tuloksia ilman käyttäjän vaikutusta.

Aktiivisen kalkin määrittämiseen kannattaa käyttää Martinlaakson voimalaitoksellakin käytössä olevaa "Aktiivisen kalkin määrittäminen" -menetelmää. Titraukseen täytyy ottaa avuksi kannettava pH-mittari, koska värinmuutos ei ole havaittavissa johtuen kiertopölyn sisältämästä aktiivihielestä, joka värjää liuoksen harmaaksi. Määrittäminen on helppo tehdä, eikä se vie kohtuuttoman paljon aikaa. Uutta laitekantaa ei myöskään ole välttämätöntä hankkia. Titrausta voi kuitenkin halutessaan helpottaa automaattititraattorin hankinnalla.

Rikin voi määrittää nopeasti kannettavan XRF-laitteen avulla, mikäli Vantaan Energia päättää sellaisen tulevaisuudessa hankkia. Kannettavalla XRF:llä tuloksen saa muutamissa minuuteissa. XRF-laitteella mitattaessa tulee kuitenkin ottaa huomioon se, että laite mittaa alkuainepitoisuuksia kunkin näytteen osalta vain pieneltä alueelta. Koska kiertopölynäyte ei ole homogeeninen, XRF-laitteella kannattaa ottaa muutamia mittauksia eri kohdista näytettä. Muutoin

Martinlaakson laboratorion CS-analysointia voidaan mahdollisesti hyödyntää rikkin määrittämisessä. CS-analysointia vaatii vielä kuitenkin kalibrointia ja testauksia rikkikanavan osalta. Toimiessaan CS-analysointia on myös nopea ja tulokset saadaan parissa minuutissa.

Kloridin osalta QuanTab-kloridiliuskat ovat nopein menetelmä kloridin määrittämiseen. Tämä menetelmä vaatii vielä kuitenkin testauksia ja tulosten luotettavuuden varmistamista. Titrausmenetelmällä aikaa kului noin tunti, ja analyysi oli helppo suorittaa Martinlaakson laboratorion olemassa olevalla laitekannalla ja ohjeilla. Jatkossa myös tällä menetelmällä on mahdollista saada kohtuullisen nopeasti kloridipitoisuus selville.

Termogravimetrinen analyysi metodi vaatii vielä hiomista, ja jotta sammuttimen suorituskykyä on mahdollista arvioida tulevaisuudessa, metodi tulee saada toimivaksi. Tämän vuoksi kiertopölynäyte on lähetetty tarkempiin alkuaineanalyyseihin Lhoistin asiantuntijoille.

Puristustiheyden ja kosteuden voi jatkossa määrittää jätevoimalaitoksella. Tarkempia kiertopölyanalyysejä varten pitää näytteet mennä analysoimaan Martinlaakson voimalaitoksen laboratorioon.

## Lähteet

- 1 Yritysesittely. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 2 Vantaan Energia. Verkkoaineisto. Vantaan Energia. <<https://www.vantaanenergia.fi/me/lyhyesti/>>. Luettu 21.4.2023.
- 3 Vantaan Energia Oy. Tilinpäätös ja toimintakertomus 2021. Verkkoaineisto. Vantaan Energia Oy. <<https://vantaanenergia.s3.eu-west-1.amazonaws.com/uploads/20220329105244/VE-Tilinpäätöskirja-2021.pdf>>. Luettu 27.2.2023.
- 4 Vantaan Energia. 2017. Vantaan Energian jätevoimala antaa roskalle uuden elämän. Verkkoaineisto. <[https://www.youtube.com/watch?v=hDnl14K\\_G4k&t=1s](https://www.youtube.com/watch?v=hDnl14K_G4k&t=1s)>. Katsottu 27.2.2023.
- 5 Ympäristölupa. 2020. 86/5.3.2020.
- 6 Vantaan Energia. 2015. Jätevoimalan toiminta. Verkkoaineisto. <<https://www.youtube.com/watch?v=7kHPUJnHUL8>>. Katsottu 27.2.2023.
- 7 JV pelastussuunnitelma. 2015. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 8 Insta toimittaa sähkö- ja instrumentointiasennukset Steinmüller Babcock Environment GmbH:n jätteenpolttokattilaan Vantaalla. Verkkoaineisto. Insta. <<https://www.insta.fi/ajankohtaista/sahko-ja-instrumentointiasennukset-steinmuller-babcock-environment-gmbhn-jatteenpolttokattilaan>>. 5.5.2021. Luettu 1.3.2023.
- 9 Savukaasujen puhdistusprosessit. Verkkoaineisto. Jätelaitosyhdistys. <<http://vanha.jly.fi/energia37.php?treeviewid=tree3&nodeid=37>>. Luettu 1.3.2023.
- 10 The Industrial Emissions Directive. 2016. European Commission. Verkkoaineisto. Luettu 1.3.2023.
- 11 Ilmanpäästöt. Verkkoaineisto. Vantaan Energia. <<https://www.vantaanenergia.fi/ykv/ykv-2016/ilmanpaastot/>>. Luettu 5.3.2023.
- 12 Vantaan Energia WtE2-project – Training program and training material. 2021. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 13 Virtanen, Kalle-Markus. 2017. Savukaasun puhdistuksen toimintakuvaukset automaatio suunnittelun ja operoinnin tukena. Opinnäytetyö. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 14 Vantaan Energia WtE2-projekti – Järjestelmäkuvaus ja tekniset tiedot. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.



- 15 Jätevoimalan laajennuksen ympäristövaikutusten arviointi. 2019. Arviointiselostus. Vantaan Energia Oy. <<http://dev.hel.fi/paatokset/media/att/2e/2ec349967a4d092c7f0fb75c74c3ebb437e5b09c.pdf>>. Luettu 15.3.2023.
- 16 Fluidization. Verkkoaineisto. Chemeurope.com. <<https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fluidization.html>>. Luettu 15.3.2023.
- 17 Heiskanen, lidamaria. 2023. Prosessinhoitaja, Vantaan Energia Oy, Vantaa. Keskustelu 16.3.2023.
- 18 EMC: Continuous Emission Monitoring Systems – Information and Guidelines. Verkkoaineisto. Environmental Protection Agency. <<https://www.epa.gov/emc/emc-continuous-emission-monitoring-systems>>. Luettu 20.3.2023.
- 19 Hanusa, Timothy P. Compounds. Verkkoaineisto. Britannica. <<https://www.britannica.com/science/calcium/Compounds#ref89814>>. Luettu 4.3.
- 20 JV2 Poltetun kalkin purkuohje. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 21 Foo, Rodney. 2023. Asiantuntija, Lhoist. Sähköpostikeskusteluja 10.2.-18.4.2023.
- 22 Koudal, Thomas Maul. 2023. Tekninen projektipäällikkö, Faxe Kalk A/S. Sähköpostikeskustelu 10.2.2023.
- 23 Tervetuloa Lhoist! Verkkoaineisto. Lhoist. <<https://www.lhoist.com/fi>>. Luettu 17.4.2023.
- 24 Voutilainen, Santtu. 2021. Kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen menetelmäkehitys korkeaviskoottiselle aineelle. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 25 Hakala, Antero. 2018. Monikerroslaminaattien kosteusmittaus. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 26 Analyysiohje – Tiheys. 2013. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 27 Cheney lime & cement company. Verkkoaineisto. Lime facts. <<http://www.cheneylime.com/limefact.htm>>. Luettu 24.3.2023.
- 28 Analyysiohje – Aktiivisen kalkin määrittäminen. 2013. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan Energia Oy.
- 29 Mäkelä, Mikko; Soininen, Lauri; Tuomola, Seppo & Öistämö, Juhani. 2005. Tekniikan kaavasto. 18., uudistettu painos. Tampere: Tammertekniikka.

- 30 SFS-EN 451-1. 2017. Lentotuhkan testausmenetelmät. Osa 1: Vapaan kalsiumoksidin pitoisuuden määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoi-  
misliitto.
- 31 Kuinka XRF-analysaattori toimii? Verkkoaineisto. Holger Hartmann Oy.  
<<https://www.holgerhartmann.fi/blogi/kuinka-xrf-analysaattori-toimii>>.  
10.10.2017. Luettu 10.4.2023.
- 32 Analyysiohje – Lentotuhkan hiilipitoisuus. 2013. Yrityksen sisäinen doku-  
mentti. Vantaan Energia Oy.
- 33 Työohje – Kloridin määrittäminen. 2007. Yrityksen sisäinen dokumentti. Vantaan  
Energia Oy.
- 34 How do the QuanTab test strips for chloride work? Verkkoaineisto. Hach.  
<[https://support.hach.com/myhach/s/article/KA-en-US-TE511-  
1000440?language=en\\_US](https://support.hach.com/myhach/s/article/KA-en-US-TE511-1000440?language=en_US)>. 6.8.2022. Luettu 18.4.2023.
- 35 Foo, Rodney. 2023. Vantaan Energia – Andritz NID system recycled ash  
monitoring. Diaesitys. Lhoist.
- 36 Termogravimetrinen analyysi. Verkkoaineisto. Measurlabs. <[https://mea-  
surlabs.com/fi/metodit/termogravimetrinen-analyysi-tga/](https://measurlabs.com/fi/metodit/termogravimetrinen-analyysi-tga/)>. Luettu  
22.4.2023.
- 37 Espo, Jere. 2023. Prosessi-insinööri, Vantaan Energia Oy, Vantaa. Kes-  
kusteluja 1.3.-23.4.2023.
- 38 GranuPack: High resolution tapped density analyzer. Verkkoaineisto. Gra-  
nutools. <[https://www.gra-  
nutools.com/en/granupack](https://www.granutools.com/en/granupack)>. Luettu 10.4.2023.
- 39 Principle. Verkkoaineisto. Granutools. <[https://www.gra-  
nutools.com/en/granupack](https://www.gra-<br/>nutools.com/en/granupack)>. Luettu 10.4.2023.
- 40 Motivation. Verkkoaineisto. Granutools. <[https://www.gra-  
nutools.com/en/granupack](https://www.gra-<br/>nutools.com/en/granupack)>. Luettu 10.4.2023.
- 41 Automaattinen titraattori – Automaattinen titraattori laboratoriossa. Verkko-  
aineisto. ANTITECK. <[https://antiteck.com/fi/automaattinen-titraattori-  
2/#headline-481-704](https://antiteck.com/fi/automaattinen-titraattori-<br/>2/#headline-481-704)>. Luettu 10.4.2023.
- 42 Miten kannettava XRF eroaa labra XRF:stä? Verkkoaineisto. Holger Hart-  
mann Oy. <[https://www.holgerhartmann.fi/blogi/kannettava-xrf-vs-labra-  
xrf](https://www.holgerhartmann.fi/blogi/kannettava-xrf-vs-labra-<br/>xrf)>. 4.10.2018. Luettu 10.4.2023.
- 43 Onko XRF-analysaattorin käyttö turvallista? Verkkoaineisto. Holger Hart-  
mann Oy. <[https://www.holgerhartmann.fi/blogi/onko-xrf-analysaattorin-  
kaytto-turvallista](https://www.holgerhartmann.fi/blogi/onko-xrf-analysaattorin-<br/>kaytto-turvallista)>. 1.8.2016. Luettu 10.4.2023.
- 44 Štulík, K. 2005. Ion-Selective Electrodes – Overview. Teoksessa Worsfold,  
Paul J.; Townshend, Alan & Colin F. Poole (ed.). Encyclopedia of Analyti-  
cal Science 2005, s. 493–498. Elsevier.

- 45 Korkmaz, Deniz. Precipitation titration: Determination of Chloride by the Mohr Method. Verkkoaineisto. <[http://academic.brooklyn.cuny.edu/esl/gonsalves/tutorials/Writing\\_a\\_Lab\\_Report/xPrecipitation%20Titration%20edited%203.pdf](http://academic.brooklyn.cuny.edu/esl/gonsalves/tutorials/Writing_a_Lab_Report/xPrecipitation%20Titration%20edited%203.pdf)>. Luettu 5.5.2023.
- 46 Ionikromatografia. Verkkoaineisto. Measurlabs. <<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/ionikromatografia-ic/>>. Luettu 5.5.2023.
- 47 Keränen, Nina. 2021. Jätteenpolton pohjakuonan hyödyntäminen maarakentamisessa. Diplomityö. Oulun yliopisto. Jultika-tietokanta.