Biomassapolttoainetuhkien hyötykäytön sovelluksia

Mika Haaranen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

2022

TIIVISTELMÄ

Teollisessa energian- ja lämmöntuotannossa käytetyt biomassapolttoaineet tuottavat palamisprosessin aikana suuria määriä tuhkaa, joka on kemialliselta koostumukseltaan soveltuvaa käytettäväksi erilaisiin kohteisiin. Hyötykäytön mahdollisuuksia on tutkittu Suomessa ja muualla maailmassa jo useiden vuosikymmenten ajan, mutta viimeaikainen biomassapolttoaineiden käytön kasvu on lisännyt mielenkiintoa tutkimukselle. Suomalaisista biomassapolttoainetuhkista suurin osa käytetään metsänlannoitukseen ja maanrakennukseen. Suomessa tuhkien hyötykäytön aste on yli 50 %.

Tuhkaa voidaan käyttää joissain kohteissa, kuten metsänlannoituksessa miltei sellaisenaan, kun taas esimerkiksi adsorbenttimateriaalina käytettäessä sitä on esikäsiteltävä laajemmin ennen käyttöä. Tuhkan esikäsittely voi mahdollistaa tuhkille enemmän käyttökohteita.

Tuhkien suurimpia käyttökohteita ohjataan Suomessa lainsäädännön avulla. Metsänlannoitukseen käytettävän tuhkan on täytettävä tiettyjä kriteereitä, jotta sitä voidaan käyttää. Tuhkassa ei esimerkiksi saa olla lainsäädännön määräämien rajojen ylittäviä pitoisuuksia raskasmetalleja, sillä näiden on todettu kuormittavan ympäristöä. Vastaavasti maanrakennukseen käytettävälle tuhkalle on määritetty pitoisuusrajoja sekä tiettyjä ominaisuuksia, joita tuhkalla tulee olla. Tällaisia ominaisuuksia voi esimerkiksi olla routimattomuus ja vedenläpäisykyky.

Uusiutuvien polttoaineiden käytön lisääntyessä syntyvien tuhkien määrä kasvaa samalla. Tuhkien hävittäminen uudelleenkäyttämisen sijaan on usein taloudellisesti kannattamatonta ja ympäristöä kuormittavampaa, sillä tuhkaa käyttämällä voidaan vähentää työvaiheita esimerkiksi betonintuotannossa. Mikäli tuhkia halutaan hyötykäyttää suurempia määriä, on tuhkille kehitettävä lisää käyttökohteita tai niitä tulisi käyttää laajemmin jo tunnettuihin kohteisiin. Uusista käyttökohteista lupaavimpia on tuhkien käyttö geopolymeerien valmistuksessa. Geopolymeerejä voidaan käyttää laastin sementin ja betonin valmistuksessa runkoaineena. Geopolymeerit voisivat olla tuhkille laaja käyttökohde, sillä edellä mainittuja rakennusmateriaaleja valmistetaan paljon.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ ... 2
1. JOHDANTO ... 4
2. TUHKAN MUODOSTUMINEN POLTOSSA ... 5
3. TUHKAN KEMIALLINEN KOOSTUMUS RIIPPUU POLTTOAINEESTA ... 8
3.1 Biomassatuhkan kemiallinen koostumus ... 8
3.2 Polttoaineiden esikäsittely ... 10
4. BIOMASSAPOLTTOAINEIDEN HAASTEET ... 11
4.1 Hinta ja lämpöarvo ... 11
4.2 Tuhkaan liittyvät haasteet: kuonaantuminen ja korroosio ... 12
4.3 Biomassapolttoaineiden päästöt ... 13
5. TUHKAN HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET ... 14
5.1 Tuhkan metsälannoitekäyttö Suomessa ... 14
5.2 Esimerkki tuhkalannoitusta koskevasta kehityshankkeesta ... 16
5.3 Tuhka tien- ja maanrakennuksessa ... 17
5.4 Muita tuhkan hyötykäyttökohteita ... 18
5.4.1 Biomassatuhka adsorbenttimateriaalina ... 18
5.4.2 Biomassatuhka kompostoinnissa ... 20
5.4.3 Geopolymeerien valmistaminen tuhkasta ... 20
6. YHTEENVETO ... 22
7. KIRJALLISUUSVIITTEET ... 23

1. JOHDANTO

Suomessa syntyy sähkön ja lämmön yhteistuotannossa vuosittain noin 1,5 miljoonaa tonnia tuhkaa.[1] Pääasiassa tämä tuhka syntyy puun, turpeen, kivihiilen ja jätteen poltossa. Puu- ja turvetuhkaa on kokonaismäärästä noin 600 000 tonnia.[1] Polttoaineen lisäksi tuhkan koostumukseen vaikuttaa esimerkiksi polttoaineen esikäsittely ja poltossa käytettävä lämpötila.[2,3] Eri tuhkalajikkeet soveltuvat erilaisiin käyttökohteisiin. Biomassan poltossa syntyvä tuhka soveltuu paremmin lannoitekäyttöön, kun taas kivihiilen poltossa syntyvä tuhka sisältää haitallisia raskasmetalleja huomattavasti suurempia pitoisuuksia, mikä tekee siitä soveltumatonta lannoitekäyttöön.[4] Sen sijaan kivihiilituhkaa voidaan käyttää rakennustekniikassa lujitusaineena. Suurin osa maailman biomassatuhkista hävitetään hyödyntämättä sen monimuotoisuuden takia, sillä lainsäädäntö, standardointi ja säätely on puutteellista. Biomassatuhkien hyötykäytön osuus kokonaismäärästä ei esimerkiksi Yhdysvalloissa ole samalla tasolla kivihiilituhkien kanssa. Kivihiilen lentotuhkasta hyödynnettiin vuonna 2020 Yhdysvalloissa yli 64 %, josta suuri enemmistö rakennustekniikassa, kuten sementin lujitusaineena tai asfaltin täyteaineena.[5] Vastaavasti puutuhkista hyödynnetään noin 30 %.[6] Suomessa biomassatuhkia hyödynnetään erityisesti metsänlannoituksessa sekä maanrakennuksessa. Suomessa biomassatuhkien kokonaishyödyntämisaste on yli 50 %.[1]

Tutkielmassa tehdään katsaus biomassatuhkien hyötykäytön sovelluksiin nykypäivänä. Lisäksi tarkastellaan biomassapolttoaineisiin liittyviä haasteita. Tässä tutkielmassa keskitytään erityisesti biomassan teolliseen polttoon ja siinä syntyvään tuhkaan.

2. TUHKAN MUODOSTUMINEN POLTOSSA

Biomassapolttoaineella tarkoitetaan mitä tahansa uusiutuvaa eläin- tai kasviperäistä orgaanista ainetta, jota voidaan käyttää polttoaineena.[7,8] Tällaista ainetta ovat esimerkiksi puu tai olki. Biomassapolttoaineiden suosio on kasvussa, sillä ne ovat ilmastoa vähemmän kuormittava ja uusiutuva vaihtoehto. Biomassapolttoaineet ovat jo itsessään hyötykäytettyä materiaalia, sillä suuri osa polttoaineena käytettävästä biomassasta muodostuu teollisuuden sivuvirtoina, jätteenä. Biomassan poltossa syntyy vuosittain maailmanlaajuisesti noin 475 miljoonaa tonnia tuhkaa. Suurimpia tuhkantuottajamaita ovat Intia, Kiina ja Yhdysvallat.[9]

Tuhka on palamisprosessista jäljelle jäävää, palamatonta, kiinteää, jauhemaista ainetta, joka koostuu pääosin epäorgaanisista aineista. Tuhka jaotellaan kahdentyyppiseksi: lentotuhkaksi ja pohjatuhkaksi. Lentotuhka on partikkelikooltaan pientä ja myös kevyttä, jolloin se palamisprosessin aikana nimensä mukaan leijailee ylöspäin poltossa muodostuvien kaasujen mukana. Pohjatuhka on raskaampaa, ja se jää palamistilan pohjalle. Poltossa muodostuvan tuhkan määrään vaikuttaa pääosin käytetyn polttoaineen lisäksi lämpötila; muodostuvan tuhkan määrä vähenee, kun lämpötilaa nostetaan, sillä korkeassa lämpötilassa jotkin tuhkan komponenteista alkavat höyrystyä. Lisäksi polttoaineen esikäsittely vaikuttaa palamisprosessiin ja myös tuhkan koostumukseen.[8]

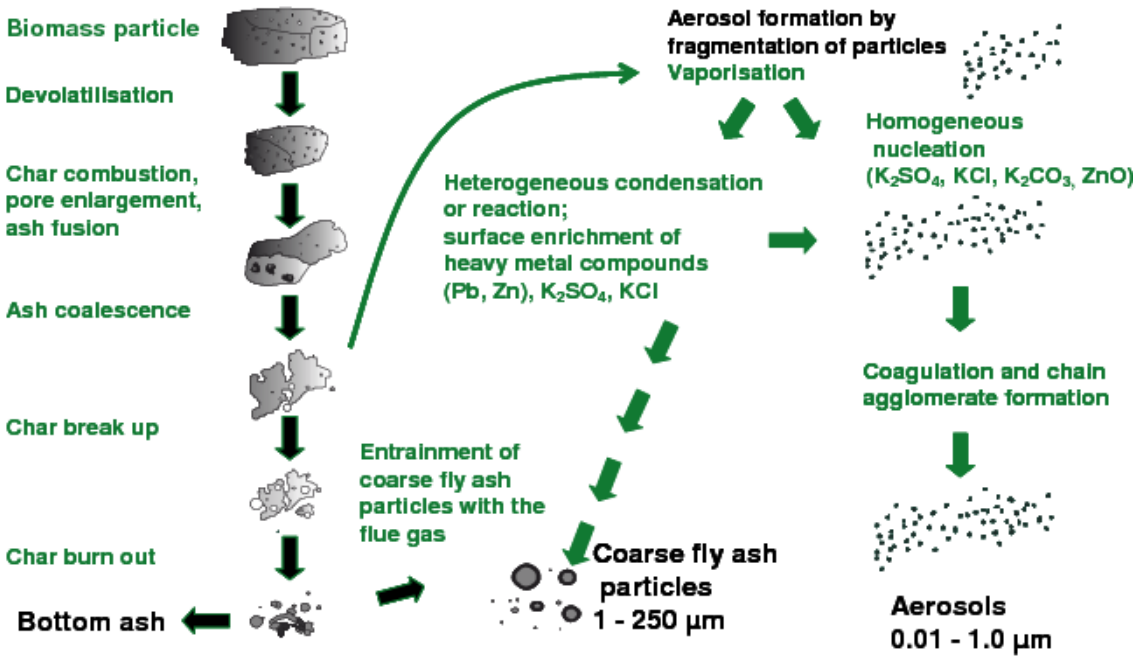
Taulukko 1. Tuhkapitoisuuksia erilaisille polttoaineille.[4,9]

Polttoaine	Tuhkapitoisuus
Puu*, runko	0,46 %
Puu*, lehdet	4,97 %
Puu*, kuori	2,97 %
Kivihiili	2–5 %
Olki, ohra	10,3 %
Vehnän ruoko	7,4 %

*Neljän puulajin keskiarvo (koivu, mänty, kuusi, haapa)

Taulukosta 1 nähdään, että puunpoltossa syntyy verrattain vähän tuhkaa verrattuna muunlaiseen biomassaan, esimerkiksi maatalousjätteeseen. Puiden lehtien tuhkapitoisuus on runkoa suurempi, mutta lehtipuiden latvusmassa on pieni runkomassaan verrattuna, erityisesti lehtipuissa, ja lisäksi latvusmassa koostuu suurimmalta osin oksien massasta.[4]

Biomassan monimuotoisuuden takia myös sen palamisprosessi riippuu hyvin paljon polttoaineen koostumuksesta, sillä erilaiset spesiekset palavat eri mekanismilla. Yleisesti biomassan palamisprosessi noudattaa seuraavaa kaavaa. Lämmityksen alkuvaiheessa biomassapartikkeli kuivuu, eli siitä poistuu vesi. Seuraavaksi tapahtuu kaasunpoisto, missä helposti kaasuuntuvat aineet poistuvat massasta. Tämän jälkeen hiiliaines alkaa reagoida hapen kanssa, jonka jälkeen tapahtuu kaasufaasin reaktioita, joissa esimerkiksi aiemmin kaasuuntuneet komponentit palavat.[10] Kuvassa 1 on esitetty palamismekanismi biomassapartikkelille.



Kuva 1. Biomassapartikkelin palamismekanismi ja tuhkan syntyminen.[11] (Julkaistu Springer Naturen luvalla)

Kuvasta 1 nähdään, että tuhkan jakautuminen pohja- ja lentotuhkaksi riippuu tuhkahiukkasen partikkelikoosta. Osa lentotuhkasta muodostuu koaguloitumalla kaasufaasista ja agglomeroitumalla, eli osa pienimmistä partikkeleista muodostaa

suurempia partikkeleita, jolloin niistä tulee tarpeeksi raskaita ollakseen aerosolimuodon sijasta partikkelimuodossa.

Lentotuhkaa kerätään palotilasta esimerkiksi elektrostaattisilla suodattimilla, joissa kaasuvirta johdetaan ensin saostimelle ja agglomeraattorille, jotta partikkelikokoa saadaan kasvatettua ennen talteenottoa suodattimella. Pohjatuhkan keräämiseen käytetään esimerkiksi syklonia ja painevesihuuhtelua. Pohjatuhka keräytyy suppiloon palamisen aikana ja se huuhdellaan vesisuihkulla säiliöön.[12]

3. TUHKAN KEMIALLINEN KOOSTUMUS RIIPPUU POLTTOAINEESTA

Erilaisten polttoaineiden tuhkien kemialliset koostumukset riippuvat käytetyn polttoaineen lisäksi polttoaineen esikäsittelystä ja polttoparametreistä. Tuhkien mahdollisimman hyvä tasalaatuisuus takaisi tuhkille helpompia hyödyntämismahdollisuuksia. Biomassapolttoaineiden tuhkanmuodostukseen voidaan vaikuttaa esikäsittelyllä.

3.1 Biomassatuhkan kemiallinen koostumus

Biomassatuhkan kemiallinen koostumus riippuu hyvin paljon polttoaineen luonteesta, mutta pääkomponentit ovat tuhkassa yleensä samoja vaihtelevin pitoisuuksin. Yleisimpiä tuhkan komponentteja ovat SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO ja K_2O. Lisäksi tuhkat sisältävät ei-toivottuja raskasmetalleja, kuten arseenia, kadmiumia ja kuparia. Tuhkan muodostavat komponentit imeytyvät kasviin maaperästä kasvuvaiheessa ja ne ovat yleensä liukoisessa ionimuodossa.[13] Taulukkoon 2 on kerätty erilaisten biomassapolttoaineiden tuhkan koostumuksia.

Taulukko 2. Erilaisten biomassapolttoainetuhkien kemiallisia koostumuksia (%).[8,9,14]

Polttoaine	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
Puu	22,22	5,09	3,44	43,04	6,07	10,75
Vehnän olki	52	0,6	1,1	9,2	1,8	21,9
Paperi	28,1	52,56	0,81	7,49	2,36	0,16
Lehmän lanta	53,5	7,8	1,7	13,9	3,7	6,4

Taulukosta 2 nähdään, että varsinkin pii-, alumiini- ja kalsiumoksidien pitoisuudet vaihtelevat voimakkaasti polttoaineiden välillä. Tuhkan koostumuksen tunteminen on tärkeää, jos tuhkaa hyödynnetään eteenpäin, sillä tuhkan käyttökohde riippuu suoraan sen sisältämistä komponenteista. Kuitenkin biomassan hiili, vety ja happipitoisuudet ovat samankaltaisia riippumatta biomassalähteestä.[15]

Vastaavasti tuhkan raskasmetallipitoisuudet ovat riippuvaisia käytetystä polttoaineesta. Joissain tilanteissa tuhkan raskasmetallipitoisuuksilla ei ole käyttökohteen

mukaan merkitystä, mutta esimerkiksi lannoitekäyttöön menevälle tuhkalle on tarkoin määrätyt pitoisuusrajat raskasmetalleille.[16] Taulukossa 3 on esitetty esimerkkejä tuhkien raskasmetallipitoisuuksille.

Taulukko 3. Raskasmetallipitoisuuksia valituille tuhkille (mg/kg).[8]

Alkuaine	Puinen biomassa	Olki	Kivihiili
Arseeni (As)	15–62	7–10	3–6300
Elohopea (Hg)	<0,05–4,2	0,3–0,4	0,02–1,0
Kadmium (Cd)	1–108	3–8	0,7–130
Kromi (Cr)	15–92	7–22	10–1000
Kupari (Cu)	5–156	<5	14–2800
Lyijy (Pb)	3–82	<25	3,1–5000
Nikkeli (Ni)	4–31	<5	6,3–4300
Sinkki (Zn)	567–19000	238–325	10–3500

Taulukosta 3 havaitaan, että puisen biomassan (purut, kuori, oksat) raskasmetallipitoisuudet vaihtelevat hyvinkin paljon riippuen puulajista ja kasvuympäristöstä. Kaikkea puutuhkaa ei voida siis hyödyntää lannoitekäytössä.

Verrattuna biomassapolttoaineisiin, kivihiili voi sisältää todella runsaita määriä raskasmetalleja. Tämä johtuu siitä, että kivihiili on ajan saatossa tiivistynyttä, kasviperäistä ainetta, jolloin sen sisältämät aineet ovat riippuvaisia siitä, millaisesta kasvimassasta se on muodostunut. Kuten aiemmin todettiin, kivihiilituhkan lannoitekäyttö on vähäistä, sillä se sisältää usein suuria pitoisuuksia raskasmetalleja (taulukko 3).

3.2 Polttoaineiden esikäsittely

Polttoaineen esikäsittelyllä pyritään muuttamaan polttoaineen fyysisiä tai kemiallisia ominaisuuksia. Fyysisiä ominaisuuksia voidaan muuttaa esimerkiksi hienontamalla polttoainetta, jolloin sen raekoko pienenee ja pinta-ala kasvaa tehden siitä reaktiivisempaa. Polttoaineen kuivattaminen on hyvin tyypillistä esikäsittelyä, jolla polttoaineen energiatiheyttä eli lämpöarvoa saadaan korotettua. Kemialliseen esikäsittelyyn kuuluu esimerkiksi emäskäsittely, jolla voidaan turvottaa biomassaa. Emäskäsittely kasvattaa biomassan sisäistä pinta-alaa, mikä nostaa reaktiivisuutta. Lisäksi voidaan tehdä fysiokemiallista esikäsittelyä, esimerkiksi höyrykäsittelyä, jossa biomassaa käsitellään kuumalla vesihöyryllä korkean paineen (0,7–4,8 MPa) alla. Höyrykäsittelyn tarkoituksena on pilkkoa biomassan sisältämää hemiselluloosaa pienemmiksi osiksi hydrolyysin avulla. Biomassan esikäsittelyn tavoitteena on usein hemiselluloosan hajottaminen, jolloin selluloosa on helpommin käytettävissä reaktiossa.[17]

Kuten aiemmin todettiin, biomassan poltossa syntyvän tuhkan koostumukseen voidaan vaikuttaa esikäsittelyn avulla. Taylor tutkimusryhmineen[17] tutki esikäsittelyn vaikutusta mäntyjätteen tuhkan kemialliseen koostumukseen. Tutkimuksessa mäntyjätettä käsiteltiin muunnellulla huuhtelutekniikalla, jossa käytettiin ultraääni- ja mikroaaltohajotusta näytteelle. Menetelmällä saatiin poistettua suuria määriä tuhkan epäorgaanisista komponenteista ja kokonaistuhkan määrästä yli 66 %. Menetelmän tulokset ovat hyviä, mutta tällaisen menettelyn soveltaminen suurelle määrälle biomassaa on hyvin haastavaa.[18]

4. BIOMASSAPOLTTOAINEIDEN HAASTEET

Biomassapolttoaineisiin, kuten muihinkin polttoaineisiin liittyy omia haasteitaan, jotka vaikeuttavat niiden käyttöä energian- tai lämmöntuotannossa. Biomassapolttoaineiden suosion kasvaessa havaitaan uusia ongelmia, joihin haetaan ratkaisuja toiminnan helpottamiseksi. Biomassapolttoaineiden suosio on nousussa, sillä energiantuotannossa pyritään vähentämään hiilidioksidipäästöjä säädösten tiukentuessa monissa osissa maailmaa.

4.1 Hinta ja lämpöarvo

Euroopan unioni on asettanut tavoitteekseen vähentää kasvihuonepäästöjä vähintään 40 % ja käyttää kokonaisenergiantuotannossaan ainakin 32 % uusiutuvia energiamuotoja.[19] Biomassapolttoaineiden käyttöä tulee kannustaa EU:ssa jäsenmaille ilmastotavoitteiden saavuttamiseksi, sillä se ei ole edullisin vaihtoehto. Koillis-Euroopassa puisella biomassalla tuotetun gigajoulen hinta vaihtelee 3–6 euron välillä, kun taas muualta tuodulla kivihiilellä sama energiamäärä voidaan tuottaa 1–2 eurolla.[15] Hintaan vaikuttaa muun muassa biomassan alhainen lämpöarvo verrattuna kivihiileen. Biomassapolttoaineiden sisältämä kosteus lisää niiden massaa, mikä taas laskee lämpöarvoa, sillä vesi ei pala reaktiossa. Tällöin osa vapautuvasta lämmöstä höyrystää veden, jolloin palamislämpötila on alempi. Kuivattamalla biomassapolttoaineen lämpöarvoa voidaan nostaa, mutta se on kuitenkin kuljetettava kosteana, jolloin logistiset maksut nousevat. Tästä syystä biomassapolttoaineita käytetään usein paikallisesti. Lisäksi runsaampia määriä vetyä ja hiiltä sisältävillä aineilla on koreampi lämpöarvo, kun taas happi näyttää vaikuttavan lämpöarvoon laskevasti. Esimerkiksi puun ligniini sisältää runsaasti happea.[15]

Biomassapolttoaineet eivät ole ensisijainen vaihtoehto energiantuottajalle, kun tavoitteena on tuottaa mahdollisimman paljon energiaa kustannustehokkaasti. Kiinassa on yli miljoonan megawatin hiilivoimalapotentiaali, kun vastaava luku koko EU alueella on noin 150 000 MW. Kiinassa kapasiteettia kasvatetaan yhä, kun EU:ssa se on ollut laskussa jo yli 10 vuotta.[20]

Suuri osa käytetyistä biomassapolttoaineista syntyy tuotantoketjujen sivuvirtoina, mutta joitain kasveja kasvatetaan pelkästään energiantuotantoa varten. Näitä kasveja

kutsutaan energiakasveiksi. Suomessa eniten käytetty ja viljelty energiakasvi on ruokohelpi, jota on alettu viljellä 2000-luvun alusta. Ruokohelven kasvatusta on kiihdyttänyt voimaloiden kysyntä kasville. Vuonna 2006 ruokohelpitonnin hinta oli noin 30 €.[21] Logististen kustannusten katsottiin pysyvän riittävän alhaisina, kun pellon ja voimalan väli ei ollut yli 80 km.[21] Tämä korostaa jälleen ongelmaa: biomassapolttoaineita ei käytetä kustannusten takia, kuin hyvin paikallisesti. Tästä huolimatta ruokohelvellä tuotetun gigajoulen hinta on ollut parhaimmassakin tapauksessa yli 6 €. Yksi suurimmista ruokohelven käyttäjistä vuonna 2006, Vapo, kertoi vuonna 2011 ruokohelven olleen heikko polttoaine sen matalan energiatiheyden vuoksi ja etsivänsä vaihtoehtoista energiakasvia.[22,23]

4.2 Tuhkaan liittyvät haasteet: kuonaantuminen ja korroosio

Biomassapolttoaineiden polttotapahtumaan liittyy kuona- ja korroosio-ongelmia, joita pyritään ratkaisemaan esimerkiksi polttoaineiden esikäsittelyn ja erilaisten polttoaineiden seospolton avulla. Kuonaantumisongelmat aiheutuvat muun muassa polttoaineiden sisältämistä alkalimetalleista, jotka voivat aerosolimuodossa törmäilyn seurauksena kiinnittyä ja kertyä seinämiin. Eutektisten materiaalien muodostuminen on mahdollista polttoaineesta riippuen. Näillä materiaaleilla on verrattain alhainen sulamispiste, jolloin ne voivat sulettuaan kiinteytyä tulipesän rakenteisiin. Korroosiota aiheuttaa hapettavat aineet, jotka luovat metallipinnoille oksidikerroksia. Kuona-aineet voivat kiihdyttää korroosiota esimerkiksi auttamalla hapettavien aineiden tarttumista.[8]

Kuten aiemmin todettiin, biomassapolttoaineiden poltossa muodostuvan tuhkan koostumus on riippuvainen käytetystä polttoaineesta tai seoksesta. Monet kuonaantumis- ja korroosio-ongelmat ovat riippuvaisia siitä, millaista tuhkaa poltossa syntyy. Kuonaantumis- ja korroosio-ongelmia aiheuttavat aineet ovat tuhkan komponentteja. Polttoaineiden monimuotoisuuden vuoksi on ollut vaikea ennustaa syntyvän tuhkan koostumusta, jotta tällaisilta ongelmilta olisi voitu välttyä. Käytettäviä polttoaineita karakterisoidaan, jotta voidaan ennustaa muodostuvan tuhkan kemiallista koostumusta. Polttoaineelle voidaan esimerkiksi määrittää sen hiili, vety, typpi ja rikkipitoisuuksia eurooppalaisten standardien mukaan. (CEN/TS 15104:2005 ja CEN/TS 15289:2006)[24]

Samalla voidaan arvioida polttoaineen esikäsittelyn tarvetta, jolloin tuhkan koostumukseen voidaan vaikuttaa jo ennen polttoa.[7]

4.3 Biomassapolttoaineiden päästöt

Biomassapolttoaineiden palamisessa vapautuva hiilidioksidi on sitoutunut kasviin ilmasta sen kasvaessa, jolloin itse palamisprosessissa ei synny hiilidioksidin nettopäästöjä. Biomassapolttoaineisiin liittyy kuitenkin välillisiä päästöjä esimerkiksi kuljetuksen ja käsittelyn yhteydessä. Hansen tutkimusryhmineen[25] pohti bioenergian kestävyyteen liittyviä haasteita ja totesi, että pohjoismaissa bioenergian tuotanto tehdään kestävällä tavalla hyvän lainsäädännön ja standardien avulla.[25]

Puun pienpoltto on Suomessa hyvin yleistä kotitalouksissa ja sen seurauksena siitä johtuvat pienhiukkaspäästöt ovat herättäneet keskustelua. Puun pienpoltossa syntyy Suomessa vuosittain hieman enemmän pienhiukkasia, kuin liikenteessä yhteensä.[26] Teollisessa poltossa vapautuvien pienhiukkasten määrä on huomattavasti vähäisempää, kun käytetään elektrostaattista suodatusta.[27]

5. TUHKAN HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Biomassan palaessa muodostuu tuotteena tuhkaa polttoaineen mukaan jopa yli 10 massa-%. Tuhkan hyötykäyttäminen tarkoittaa sitä, että tuhkaa käytetään edelleen erilaisiin käyttökohteisiin hävittämisen sijaan. Tuhkalla pyritään kokonaan tai osittain korvaamaan käyttökohteessa käytettäviä materiaaleja. Tuhkan erilaiset hyödyntämiskohteet ovat riippuvaisia tuhkan kemiallisesta koostumuksesta. Yleisimpiä tuhkan käyttökohteita ovat metsälannoitus ja maanrakennus. Biomassatuhkien ja kivihiilituhkien käyttökohteissa on eroja; esimerkiksi sementinvalmistuksessa käytetty kivihiilituhka ei koostumukseltaan ole lannoitekäyttöön sopivaa, kun taas biomassatuhkia ei yleensä hyödynnetä sementinvalmistuksessa.

5.1 Tuhkan metsälannoitekäyttö Suomessa

Suomalaisessa lainsäädännössä määritellään maanparannusaineena tai lannoitevalmisteena käytettävien aineiden laatuvaatimuksia.[16] Laatuvaatimuksen mukaan käytettävän tuhkan on oltava sellaista, että sillä on kasvua edistävä vaikutus lannoitekäytössä. Tuhkan tulee sisältää vähintään 6,0 massa-% kalsiumia ja 2,0 massa-% kaliumia ja fosforia yhteensä. Nurmesniemi tutkimusryhmineen[28] selvitti kahden suomalaisen biomassavoimalan tuhkien koostumuksia ja niiden soveltuvuutta metsälannoitteeksi. Tutkimuksessa olleet tuhkat olivat peräisin muun muassa puun kuoren, puuhakkeen ja sahanpurujen poltosta. Tuhkien sisältämät kalsium-, kalium- ja fosforipitoisuudet jäivät usein vaadittujen minimipitoisuuksien alle, jolloin tällaisten tuhkien metsälannoitekäyttö ei sellaisenaan ole mahdollista. Lisäksi lainsäädännössä määritellään haitallisiksi todettujen metallien sallittuja enimmäispitoisuuksia.[16] Taulukossa 4 on esitetty metsälannoitteena käytettävän tuhkan pitoisuusrajoja valituille metalleille.

Taulukko 4. Haitallisten metallien enimmäispitoisuuksia tuhkalannoitteissa.[16]

Metalli	Sallittu enimmäispitoisuus (mg/kg)
Arseeni (As)	40
Elohopea (Hg)	1
Kadmium (Cd)	25
Kromi (Cr)	300
Kupari (Cu)	700
Lyijy (Pb)	150
Nikkeli (Ni)	150
Sinkki (Zn)	4500

Metsänlannoituksessa käytettävien tuhkien metallipitoisuudet eivät saa ylittää taulukossa 4 esitettyjä arvoja, pois lukien kupari, jonka pitoisuus saa olla korkeampi tilanteissa, joissa lannoituskohteen maaperässä havaitaan puutosta kuparista. Samaa periaatetta sovelletaan sinkille.[16]

Biomassatuhkien yleisin käyttökohde on lannoitekäytössä. Suomessa valmistettiin 165 miljoonaa kiloa tuhkalannoitteita vuonna 2019.[29] Metsien tuhkalannoituksen tukea laajennettiin toukokuusta 2020 alkaen, jonka myötä tuhkalannoituksen tukea voidaan myöntää useammille hankkeille. Tuen laajentamisen tavoitteena on kolminkertaistaa tuhkalannoituksen määrä.[30]

Polttolaitoksista saatava tuhka ei sovellu suoraan kuljetettavaksi metsään, sillä se on käsittelemättömänä hyvin pienirakeista ja pölyävää. Tuhka esikäsitellään ennen käyttöä usein rakeistusmenetelmällä, jossa tuhkaa kostutetaan ja sekoitetaan suurempien rakeiden muodostumiseksi. Rakeistusmenetelmä mahdollistaa myös lannoitteiden ja lisäaineiden lisäämisen tuhkan sekaan. Suomalaisen lainsäädännön mukaan lannoitteena käytettävä tuhka on esikäsiteltävä siten, että se pölyää mahdollisimman vähän.[16,31]

Tuhkalannoituksella pyritään parantamaan metsien maaperää. Tuhkan sisältämät aineet vaikuttavat pääasiassa maaperän happamuuteen ja ravinnepitoisuuteen. Saarsalmi tutkimusryhmineen[32] havaitsi, että puutuhkalannoituksen seurauksena maaperän

humuskerroksen pH-arvo nousi 0,6–1,0 yksikköä, kun mittaus tehtiin 16 vuoden kuluttua lannoituksesta. Samalla kivennäismaiden pH nousi vain 0,2–0,3 yksikköä.[32] Happamassa maaperässä monet ravinteet, kuten fosfori, ovat liukoisessa muodossaan kasveille heikosti saatavilla, jolloin kasvit eivät voi hyödyntää niitä.[33] Tuhka sisältää monia kasveille hyödyllisiä ravinteita, joita saadaan tuhkalannoituksella siirrettyä maaperään. Tuhkalannoituksen positiiviset vaikutukset näyttävät olevan pitkäaikaisia, kun taas mahdolliset negatiiviset vaikutukset, kuten raskasmetallipitoisuuksien kasvu maaperässä ja kasveissa on lyhytaikaista. Tuhkalannoitusta käytetään erityisesti ojitettujen suometsien lannoittamiseen. Tuhkalannoitus soveltuu hyvin tällaisille metsille niiden maaperän korkean typpipitoisuuden ansiosta. Vähätyppisissä kangasmetsissä tuhkalannoituksella ei ole yhtä merkittäviä hyötyjä.[31] Kuvassa 2 on esitetty esimerkkikohde tuhkalannoitukselle.

Kuva 2. Tuhkalannoituksella parannetaan metsien maaperää ja edesautetaan uudelleenkasvua.

5.2 Esimerkki tuhkalannoitusta koskevasta kehityshankkeesta

Tapio Oy:n kehityshankkeen “Puutuhkan käyttö kivennäismaiden metsien lannoituksessa” (2016–2018)[34] tarkoituksena oli tutkia tuhkalannoituksen ja typpilisän yhteiskäytön

vaikutuksia kivennäismaametsissä. Hankkeen lopputuloksina todettiin, että tuhkalannoitus on toimiva keino myös kivennäismailla, eikä haittavaikutuksia, kuten raskasmetallien kertymistä marjoihin tai sieniin, havaittu. Tuhka- ja typpilannoitteen samanaikaisesta käytöstä ei havaittu haittavaikutuksia.[34]

5.3 Tuhka tien- ja maanrakennuksessa

Toinen merkittävä biomassatuhkien käyttökohde Suomessa on maanrakennus. Vuonna 2017 uudistettu maanrakennusasetus (MARA-asetus)[35] käsittelee jätteiden hyödyntämisen mahdollisuuksia maarakentamisessa. Asetuksessa määritellään tuhkamursketieksi metsäautotie, jonka pintakerroksen rakentamisessa käytetään kiviaineksen seassa tuhkaa.[35] Tuhkaa hyödynnetään metsäautoteiden lisäksi kenttärakenteiden, kuten penkereiden, täyteaineena. Tierakenteessa tuhka toimii täyteaineena, eli sillä voidaan korvata osa käytettävästä maa-aineksesta. Tienrakennuksessa käytettävän tuhkan on oltava sellaista, että se ei heikennä tien kestävyyttä. Tuhkan tulee esimerkiksi olla routimatonta ja sillä tulee olla tietty vedenläpäisevyyskyky.[36]

ARVO-tuhka-hankkeen (Lahden ammattikorkeakoulu ja Tapio Oy, 2018–2020)[38] tarkoituksena oli selvittää uuden maanrakennusasetuksen toimivuutta metsäteiden rakentamisessa, kun teiden pintamateriaalina käytettiin tuhkan ja kiviaineksen seosta, eli tuhkamursketta. Lisäksi tiivistettyä tuhkaa käytettiin tien jakavana kerroksena sellaisenaan tuhkapatjana. Tuhkan käyttäminen osana tien rakennetta auttaa tietä kovettumaan, jolloin siitä tulee erittäin kantava. Kun materiaalissa käytetään 15 massa–% tuhkaa, voi tien kantavuus parantua lähes kolminkertaiseksi verrattuna tilanteeseen, jossa ei käytetä lainkaan tuhkaa.[37] Tuhkamursketeiden pintamateriaalille sopiva tuhkan määrä näyttää olevan 15–20 massa–%. Liiallinen tuhkan määrä heikentää sen positiivisia vaikutuksia ja suurilla tuhkapitoisuuksilla tien pinta on märkänä ollessaan liukas.[38,39]

Tuhkaa ei kuitenkaan hyödynnetä tienrakennuksessa kovinkaan paljoa, sillä nykyinen MARA-asetus on hyvin tiukka siitä, millaisia tuhkia teiden rakenteissa voidaan käyttää. Teollisessa poltossa syntyvien tuhkien laatuerojen vuoksi vain pientä osaa hyödynnetään tierakenteissa. ARVO-tuhka-hankkeen lupaavien tulosten perusteella MARA-asetusta on syytä päivittää, mikäli suurempia määriä tuhkaa halutaan käytettäväksi maanrakennukseen.[38,39] MARA-asetus pyrkii mahdollistamaan tuhkien hyötykäyttöä

maanrakennuksessa ympäristölle kestävällä tavalla. Jokin tuhka voisi soveltua hyvin maanrakennukseen ja täyttää kaikki tienrakennukseen liittyvät kriteerit, mutta olla muuten soveltumatonta käytettäväksi ympäristöön. Kuvassa 3 on esitetty metsätie, jollaisen rakentamisessa voidaan käyttää jakavana rakenteena tuhkapatjaa.

Kuva 3. Tuhka soveltuu metsäteiden pintamateriaaliksi.

5.4 Muita tuhkan hyötykäyttökohteita

Edellä käydyt tuhkan hyötykäyttökohteet ovat yleisimpiä, ja suurin osa hyödynnettävästä tuhkasta käytetään Suomessa metsänlannoituksessa ja maanrakennuksessa. Tuhkille pyritään löytämään uusia käyttökohteita, jotta suuremmat määrät saataisiin hyötykäytettyä.

5.4.1 Biomassatuhka adsorbenttimateriaalina

Biomassatuhkia voidaan käyttää adsorbenttimateriaaleina esimerkiksi orgaanisten väriaineiden tai raskasmetallien poistamiseksi vesiliuoksista. Emäksisyytensä ansiosta biomassatuhka voi adsorboida positiivisesti varautuneita partikkeleita.[9] Dogar

tutkimusryhmineen[40] tutki biomassalentotuhkan käyttöä orgaanisten anionisten värien adsorboimiseksi. Tutkimuksessa verrattiin käsittelemättömän tuhkan ja amiinifunktionalisoidun tuhkan kykyä adsorboida orgaanisia väriaineita vesiliuoksista. Käsittelemättömällä tuhkalla havaittiin olevan kyky adsorboida väriaineita, mutta funktionalisoidulla tuhkalla adsorptiokyky oli 2–3 kertaa korkeampi. Biomassatuhkaa voidaan hyödyntää ainakin joissain sovelluksissa edullisempana adsorbenttimateriaalina kontaminoidun veden puhdistamiseksi.[40]

Zhou tutkimusryhmineen[41] selvitti biomassatuhkan soveltuvuutta liukoisen kuparin adsorptiomateriaalina. Tutkimuksessa käytetty biomassatuhka oli peräisin kiinalaisesta voimalasta, jossa poltettiin erilaisia maatalousjätteitä seospoltossa. Tuhkan adsorptiokykyä tutkittiin käsittelemättömänä sekä amiinifunktionalisoituna. Mittauksia tehtiin pH välillä 2,0–8,0. Tulosten perusteella liukoinen kupari (Cu^{2+}) adsorboituu biomassatuhkan pinnalle heikommin matalassa pH:ssa. Funktionalisoitu tuhka oli käsittelemätöntä tuhkaa tehokkaampaa kuparin adsorboimisessa, kun pH oli alle 5. Funktionalisaation vaikutus kuitenkin heikkeni, kun pH oli yli 6. Tällöin materiaalien kyky adsorboida kuparia oli noin 12 mg Cu/g adsorbenttia funktionalisaatiosta riippumatta. Matalassa pH:ssa liuoksen H_3O^+-ionit häiritsevät kupari-ionien ja tuhkan välisiä pintareaktioita, sillä ne adsorboituvat tuhkan pinnalle, jolloin kupari-ionit eivät pääse riittävän lähelle tuhkapartikkelin pintaa adsorboituakseen. Korkeammassa pH:ssa OH^-–ionit kasvattavat tuhkan pinnalla olevia negatiivisia varauksia, mikä lisää positiivisten kupari-ionien ja tuhkan välisiä vuorovaikutuksia. Verrattuna esimerkiksi aktiivihiilen kuparin adsorboimiskykyyn (43,3 mg/g)[41] on tuhkan kyky adsorboida kuparia melko heikko. Adsorptiokykyyn vaikuttaa muun muassa materiaalin aktiivinen pinta-ala ja aktiivisten adsorptiopisteiden määrä. Tutkimuksessa tehdyn mittauksen mukaan käsittelemättömän tuhkan aktiivinen pinta-ala oli 21,38 ± 0,17 m^2/g, kun funktionalisoidulle tuhkalle vastaava arvo oli 185,81 ± 0,15 m^2/g.[41] Tästä havaitaan, että adsorbenttimateriaalin aktiivinen pinta-ala ei ole materiaalin ainoa adsorptiokykyyn vaikuttava seikka, kun huomioidaan, että käsittelemättömän ja funktionalisoidun tuhkan kyky adsorboida kuparia oli hyvin saman kaltainen korkeassa pH:ssa.

5.4.2 Biomassatuhka kompostoinnissa

Tuhkan soveltuvuutta kompostoinnin lisäaineeksi on tutkittu kokeellisesti. Koivula tutkimusryhmineen[42] selvitti seospoltossa syntyneen tuhkan (biomassa, pakkausjäte) kelpoisuutta käytettäväksi elintarvikejätteiden kompostoinnissa lisäaineena. Tutkimuksessa tarkkailtiin kompostointiprosessin etenemistä pitkällä aikavälillä, ja havaittiin, että tuhkan lisääminen nopeuttaa orgaanisen aineksen hajoamista ja vähentää haisevien aineiden, kuten H_2S:n muodostumista. Tämä johtuu tutkimuksen mukaan tuhkalisäyksen myötä paremmasta happikaasun saatavuudesta tai tuhkan emäksisyydestä, kun pahanhajuisten aineiden muodostuminen vaatii happamat olosuhteet.[42] Tutkimuksessa käytetty tuhka oli suurimmalta osin biomassatuhkaa, sillä polttoaineesta noin 10 % oli pakkausjätettä. Biomassatuhkan karakterisaation perusteella sen tulisi sopia kompostointikäyttöön vastaavalla tavalla, sillä sen koostumus ja ominaisuudet ovat hyvin samanlaisia, kuin Koivulan tutkimuksessa käytetyllä tuhkalla.[42,43] Biomassatuhkan lisääminen kompostoinnin lisäaineeksi voi aiemmin mainittujen hyötyjen lisäksi parantaa kompostoinnin tuotteen mineraalipitoisuuksia.[43] Tutkimusta tuhkan vaikutuksista kompostointiprosessiin erilaisille komposteille on tehty vielä hyvin vähän ja vaikutuksista tulisi saada lisää tutkimustuloksia.

5.4.3 Geopolymeerien valmistaminen tuhkasta

Kevyiden runkoaineiden, kuten hohkakivien tai tuffin käyttö betoninvalmistuksessa kasvaa tasaisesti.[44] Kevyillä runkoaineilla on keveytensä lisäksi muun muassa parempi eristyskyky ja äänenvaimennuskyky verrattuna tavallisiin runkoaineisiin. Luonnossa esiintyvien kevyiden runkoaineiden lisäksi on suuren kysynnän vuoksi myös alettu valmistaa keinotekoisia runkoaineita, kuten geopolymeerejä, joita voidaan valmistaa jätemateriaaleista. Illikainen tutkimusryhmineen[44] valmisti ja tutki jätteistä (puun ja turpeen poltossa muodostunut lentotuhka ja kaivosjäte) valmistettujen geopolymeerien soveltuvuutta laastin ja betonin valmistukseen. Geopolymeerit valmistettiin lentotuhkasta rakeistamalla tuhkaa koneellisesti raekokoon 2–10 mm. Sidonta-aineena käytettiin natriumsilikaattiliuosta (SiO_2/Na_2O), joka toimi alkaliaktivoivana aineena. Alkaliaktivoitu

rakeistusmenetelmä on kustannustehokkaampi, kuin esimerkiksi sintterirakeistus, jossa tarvitaan hyvin korkeita lämpötiloja. Lisäksi alkaliaktivoitu menetelmä tuottaa vähemmän hiilidioksidipäästöjä.[45] Valmistettuja geopolymeerejä käytettiin laastin ja betonin valmistuksessa runkoaineena. Tavallisimmin käytettyihin kevyisiin runkoaineisiin verrattuna tuhkasta valmistetut laasti- ja betoninäytteet olivat puristuslujuudeltaan vahvempia. Raa'an, tuhkasta valmistetun materiaalin käsitteleminen on samankaltaista verrattuna yleisimpiin materiaaleihin.[44] Tuhkasta valmistetut runkoaineet ovat tämän tutkimuksen perusteella sopivia käytettäväksi laastin ja betonin valmistuksessa. Laajempi tuhkien käyttö laastin, sementin ja betonin valmistuksessa olisi siis mahdollista ainakin valmistetun tuotteen ominaisuuksien perusteella.

Ainakin jotkin valmistajat käyttävät laastin-, sementin-, tai betonintuotannossa hyödyksi tuhkaa. Finnsementti Oy:n ympäristöraportin[46] mukaan yritys oli käyttänyt vuonna 2018 noin 81 tonnia- ja vuonna 2019 noin 76 tonnia lentotuhkaa sementinvalmistuksessaan. Sementin koostumuksesta noin 5,4 massa-% oli lentotuhkaa.[46] Rakennustekniikan käytössä olisi mahdollista hyötykäyttää suuria määriä tuhkaa, sillä suhteellisen suuri osa materiaalin massasta tulisi tuhkasta.

6. YHTEENVETO

Uusiutuvien polttoaineiden käytön lisääntyessä energian- ja lämmöntuotannossa syntyy yhä enemmän biomassatuhkaa, jota voidaan hyödyntää erilaisissa kohteissa, kuten metsänlannoituksessa tai kompostoinnin lisäaineena. Tuhkien hyötykäytöllä on joissain sovelluksissa taloudellisia etuja: esimerkiksi metsänlannoitusta varten ei ole tarvetta valmistaa erillistä lannoitetta, sillä monet biomassatuhkat ovat siihen soveltuvia esikäsiteltynä. Lisäksi tuhkien uudelleenkäytöllä voidaan vähentää teollisuudessa syntyviä hiilidioksidipäästöjä, kun tuhkalla voidaan korvata osa käytettävistä materiaaleista.

Suomessa puu- ja turvetuhkaa syntyy vuosittain noin 600 000 tonnia, josta yli 50 % hyötykäytetään ja loput käytetään maantäyttöön, eli hävitetään. Biomassapolttoaineiden käyttöön energian- ja lämmöntuotannossa liittyy haasteita kustannustehokkuuden ja voimaloiden palotiloissa tapahtuvien, muun muassa korroosiota aiheuttavien, reaktioiden kanssa. Kustannusten laskemiseksi biomassapolttoaineita käytetään usein paikallisesti, eli polttoaineiden lähde (esimerkiksi sahalaitos) ja voimala sijaitsevat lähellä toisiaan. Suomessa ja pohjoismaissa biomassatuhkien hyötykäyttöaste on parempi kuin esimerkiksi Yhdysvalloissa, jossa on kuitenkin hyvin standardoitu kivihiilituhkien käyttöä ja suuret määrät käytetään eri sovelluksiin. Biomassapolttoaineiden monimuotoisuuden vuoksi on tärkeää tutkia erilaisten polttoaineiden poltossa syntyvien tuhkien koostumuksia ja ominaisuuksia, jotta lainsäädäntö voidaan säätää sellaiseksi, että biomassatuhkien käyttäminen uusiin kohteisiin on mahdollista. Lainsäädännön on kuitenkin oltava sellaista, että esimerkiksi tuhkan lannoitekäytön seurauksena maaperään ei pääse liikaa ympäristöä kuormittavia aineita, kuten raskasmetalleja.

Tutkimusta uusien käyttökohteiden löytämiseksi tehdään paljon ja tutkielmassa esitetyt käyttökohteet ovat yleisimpiä tuhkille. Yleisimpien käyttökohteiden lisäksi esitetyt sovellukset ovat nykyisin enemmän tutkimuksen kohteena.

7. KIRJALLISUUSVIITTEET

(1) Pajukallio, A-M., Wahlström, M., Alasaarela, E., *Maarakentamisen uusiomateriaalit*, **2011,** 67

(2) Olanders, B., Steenari, B.-M., CHARACTERIZATION OF ASHES FROM WOOD AND STRAW. **1995**, *8* (2).

(3) Österbacka, J., Oy, R., Metsätehon Raportti 109 30. **2001**, *5*.

(4) Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J., Suomessa Käytettävien Polttoaineiden Ominaisuuksia. **2016**, 59, 70.

(5) Adams, T. H., Fly Ash Use in Concrete Increases Slightly As Overall Coal Ash Recycling Rate Declines. **2020.** https://acaa-usa.org/wp-content/uploads/coal-combustion-products-use/Coal-Ash-Production-and-Use.pdf

(6) Siddique, R., Utilization of Wood Ash in Concrete Manufacturing. *Resour Conserv Recycl* **2012**, *67*, 27–33. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2012.07.004.

(7) Werkelin, J., Skrifvars, B. J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., Chemical Forms of Ash-Forming Elements in Woody Biomass Fuels. *Fuel* **2010**, *89* (2), 481–493. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.09.005.

(8) Niu, Y., Tan, H., Hui, en., Ash-Related Issues during Biomass Combustion: Alkali-Induced Slagging, Silicate Melt-Induced Slagging (Ash Fusion), Agglomeration, Corrosion, Ash Utilization, and Related Countermeasures *Prog. Energy Combust. Sci.* **2015**, *52*, 1,3, 46–61. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003.

(9) Munawar, M. A., Khoja, A. H., Naqvi, S. R., Mehran, M. T., Hassan, M., Liaquat, R., Dawood, U. F., Challenges and Opportunities in Biomass Ash Management and Its Utilization in Novel Applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2021**, *150*, 111451. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111451.

(10) Obernberger I., The present state and future development of industrial biomass combustion for heat and power generation (keynote lecture). In Proc. of the ASME-AIT-UIT 2010 Conference on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems. Pisa. **2010**, 14.

(11) Obernberger I., Biedermann F., Biomass Energy Heat Provision in Modern Large-Scale Systems. In: Kaltschmitt M., Themelis N.J., Bronicki L.Y., Söder L., Vega L.A. (eds) *Renewable Energy Systems*. Springer, New York, NY, **2013,** 357 https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5820-3_316

(12) Basu, S., Debnath, A. K., *Power Plant Instrumentation and Control Handbook : A Guide to Thermal Power Plants*. **2019**, 145.

(13) Werkelin, J., Skrifvars, B. J., Hupa, M., Ash-Forming Elements in Four Scandinavian Wood Species. Part 1: Summer Harvest. *Biomass Bioenergy* **2005**, *29* (6), 451–466. https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2005.06.005.

(14) Moayedi, H., Aghel, B., Abdullahi, M. M., Nguyen, H., Safuan A Rashid, A., Applications of Rice Husk Ash as Green and Sustainable Biomass. *J. Clean. Prod.* **2019**, *237*, 117851. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.117851.

(15) Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H., Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (1), 21–50. https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2008.07.012.

(16) Maa- ja metsätalousministeriö (2011), Lannoitevalmisteasetus 24/11, 24.

(17) Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D. B. Biomass Pretreatment: Fundamentals toward Application. *Biotechnol. Adv.* **2011***, 29 (6),* 675–685. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005.

(18) Taylor, M. J., Alabdrabalameer, H. A., Michopoulos, A. K., Volpe, R., Skoulou, V., Augmented Leaching Pretreatments for Forest Wood Waste and Their Effect on Ash Composition and the Lignocellulosic Network, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8,14, 5674–5682. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00351.

(19) European Union Renewable Energy Directive Revision of Directive (EU) 2018/2001 https://euagenda.eu/upload/publications/eprs-bri2021662619-en.pdf

(20) *Tracker Map - Global Energy Monitor*. https://globalenergymonitor.org/projects/global-coal-plant-tracker/tracker/ (haettu 15.1.2022).

(21) Pahkala, K., Aalto, M., Isolahti, M., Poikola, J., Jauhiainen, L., Large-Scale Energy Grass Farming for Power Plants-A Case Study from Ostrobothnia, Finland. *Biomass Bioenergy* **2008, 32 (11)**, 1009–1015. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.02.004.

(22) *Biopolttoaineiden lämpöarvoja - Motiva*. https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/tietolahteita/biopolttoaineiden_lampoarvoja (haettu 15.1.2022).

(23) *Vapo: Ruokohelpi olikin energiafloppi | Yle Uutiset*. https://yle.fi/uutiset/3-5447274 (haettu 15.1.2022).

(24) Viana, H., Vega-Nieva, D. J., Ortiz Torres, L., Lousada, J., Aranha, J., Fuel Characterization and Biomass Combustion Properties of Selected Native Woody Shrub Species from Central Portugal and NW Spain. *Fuel* **2012**, *102*, 737–745. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.06.035.

(25) Hansen, A. C., Clarke, N., Hegnes, A. W., Managing Sustainability Risks of Bioenergy in Four Nordic Countries. *Energy Sustain. Soc.* 11 (20), **2021**, 1-19. https://doi.org/10.1186/s13705-021-00290-9.

(26) Ahtoniemi, P., Tainio, M., Tuomisto, J. T., Karvosenoja, N., Kupiainen, K., Porvari, P., Karppinen, A., Kangas, L., Kukkonen, J., Health Risks from Nearby Sources of Fine Particulate Matter: Domestic Wood Combustion and Road Traffic (PILTTI) 3 | 2010 REPORT Health Risks from Nearby Sources of Fine Particulate Matter: Domestic Wood Combustion and Road Traffic (PILTTI). **2010**, 11.

(27) Sippula, O., Fine particle formation and emissions in biomass combustion. *Report series in J Aerosol Sci.* **2010**, 108.

(28) Nurmesniemi, H., Mäkelä, M., Pöykiö, R., Manskinen, K., Dahl, O., Comparison of the Forest Fertilizer Properties of Ash Fractions from Two Power Plants of Pulp and Paper Mills Incinerating Biomass-Based Fuels. *Fuel Process. Technol.* 104, **2012**, 4-5. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.012.

(29) *Lannoitteet ja lannoitevalmisteet - Ruokavirasto*. https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/ (haettu 23.2.2022).

(30) *Metsien tuhkalannoituksen tuki laajenee, valtioneuvosto hyväksyi asetusmuutoksen - Maa- ja metsätalousministeriö*. https://mmm.fi/-/metsien-tuhkalannoituksen-tuki-laajenee-valtioneuvosto-hyvaksyi-asetusmuutoksen (haettu 23.2.2022).

(31) Huotari, N., Tuhkan käyttö metsälannoitteena. **2012**, 10.

(32) Saarsalmi, A., Mälkönen, E., Saarsalmi, S. P., Effects of Wood Ash Fertilization on Forest Soil Chemical Properties. **2001**, 358.

(33) Codling, E. E., Effects of Soil Acidity and Cropping on Solubility of By-Product- Immobilized Phosphorus and Extractable Aluminum, Calcium, and Iron from Two High-Phosphorus Soils. *Soil Sci.* **2008**, *173* (7), 552–559. https://doi.org/10.1097/SS.0B013E318182B07F.

(34) Joensuu, S., Puutuhka Kivennäismaametsien Lannoituksessa Projektiraportti 1(74). **2018**. 66, 69.

(35) *Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden… 843/2017 - Säädökset alkuperäisinä - FINLEX ®*. https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170843 (haettu 11.3.2022).

(36) Korpijärvi, K., Mroueh, U.-M., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Kivikoski, H., Järvelä, E., Wahlström, M., Mäkelä, E., Energiantuotannon tuhkien jalostaminen maarakennuskäyttöön, **2009,** 22–23.

(37) Joensuu, S., Greis, I., Kotiharju, A., Antila, J., Kauppila, M., Tapio Oy-Metsäteiden Tuhkarakentaminen Ja Rakenteet Metsäteiden Tuhkarakentaminen Ja Tuhkarakenteet. **2020**.

(38) *ARVO-TUHKA-hanke: Tuhkan maarakentamisen uudet arvoketjut - Tapio*. https://tapio.fi/projektit/arvo-tuhka-hanke-tuhkan-maarakentamisen-uudet-arvoketjut/ (haettu 11.3.2022).

(39) Thompson, L-M., Tuhkan käyttö metsäteiden rakentamisessa – ARVOTUHKA-hankkeen tuloksia *Tie & liikenne 5,* **2020.** 24-25.

(40) Dogar, S., Nayab, S., Farooq, M. Q., Said, A., Kamran, R., Duran, H., Yameen, B., Utilization of Biomass Fly Ash for Improving Quality of Organic Dye-Contaminated Water. *ACS Omega* **2020**, 15850–15857. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00889.

(41) Xu, L., Cui, H., Zheng, X., Liang, J., Xing, X., Yao, L., Chen, Z., Zhou, J., Adsorption of Cu 2þ to Biomass Ash and Its Modified Product. *Water Sci. Technol. (2018)* **2017** (1): 115. https://doi.org/10.2166/wst.2018.095.

(42) Koivula, N., Räikkönen, T., Urpilainen, S., Ranta, J., Hänninen, K., Ash in Composting of Source-Separated Catering Waste. *Bioresour. Technol.* **2004**, *93* (3), 1, 291–299. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2003.10.025.

(43) Asquer, C., Cappai, G., Carucci, A., de Gioannis, G., Muntoni, A., Piredda, M., Spiga, D., Biomass Ash Characterisation for Reuse as Additive in Composting Process. *Biomass Bioenergy* **2019**, 123, 191-193. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.001.

(44) Illikainen, Yliniemi, Paiva, Ferreira., Development and Incorporation of Lightweight Waste-Based Geopolymer Aggregates in Mortar and Concrete. *Constr Build Mater. Volume 131* **2017**. 784–788, 792. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.017.

(45) Provis, J, van Deventer, J., Alkali Activated Materials - State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. 13. **2014**, *13*. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2.

(46) Finnsementti Oy. Ympäristöraportti. **2020,** 17.