



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Leijupetipolton lentotuhkat ja niiden käyttömahdollisuudet

Valtteri Kotajärvi

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Syyskuu 2017



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Leijupetipolton lentotuhkat ja niiden käyttömahdollisuudet

Valtteri Kotajärvi

Ohjaajat: Katja Ohenoja, Maria Salmela-Karhu

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Syyskuu 2017

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikka		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Kotajarvi Valtteri		Työn ohjaaja yliopistolla Ohenoja K, tutkijatohtori, TKT Salmela-Karhu M, tutkijatohtori, FT	
Työn nimi Leijupetipolton lentotuhkat ja niiden käyttömahdollisuudet			
Opintosuunta Kuitu- ja partikkelitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Syyskuu 2017	Sivumäärä 36 s.
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää leijupetipolton lentotuhkien ominaisuuksia ja niiden käyttömahdollisuuksia kaatopaikkasijoituksen sijasta. Aluksi esitellään leijupetipolton teoriaa, jonka jälkeen esitellään syntyvien lentotuhkien ominaisuuksia ja lopuksi näiden ominaisuuksien tuomalla lisäarvolla mahdolliset käyttömahdollisuudet.</p> <p>Polttoprosessi on teollisuudessa yleinen energian tuottamiseksi käytetty menetelmä. Nykypäivänä kuitenkin lainsäädäntö säätelee kasvihuonepäästöjen ja kiinteän jätteen sallittua määrää, joita syntyy aina polttoprosesseissa. Jättemaksut ovat nousseet vuosi vuodelta, joten jätteille on keksittävä uusia käyttömahdollisuuksia. Polttoprosessien kiinteä jäte on tuhkaa, mikä on useimmiten sijoitettu kaatopaikoille tai täytömaaksi.</p> <p>Leijupetipolttto verrattuna muihin polttoprosesseihin on ekologisempi alhaisempien operointilämpötilojen vuoksi. Leijupetipoltossa syntyy huomattavasti vähemmän kasvihuonekaasuja ja niitä voidaan edelleen prosessissa vähentää lisäämällä polttopetiin mm. kalkkikiveä. Lisäksi NO_x -päästöt ovat matalammat kuin korkeamman lämpötilan omaavilla polttoprosesseilla. Lisäksi leijupetipolton käyttöä tukee sen soveltuvuus huonolaatuaisille polttoaineille. Prosessissa syntyy kahdenlaista tuhkaa: pohjatuhkaa ja lentotuhkaa. Tässä työssä tarkastellaan lentotuhkaa.</p> <p>Lentotuhkaa on tutkittu suhteellisen paljon ja on huomattu, että niillä on pozzolaanisia eli itsekovettumisominaisuuksia. Lupaavia tuloksia onkin jo esitetty hiilenpölypolton lentotuhkille ja on selvää, että niitä voidaan hyödyntää mm. sementin täyteaineena tai korvaajana. Leijupetipolton lentotuhkien kiderakenne ja hieman erilainen koostumus heikentävät niiden pozzolaanisia ominaisuuksia, jolloin niitä ei voi käyttää täyteaineena sellaisenaan. Lentotuhkalle tarvitaan esikäsittelyä ja enemmän tutkimuksia, jotta niitä voidaan täydellisesti hyödyntää teollisessa mittakaavassa.</p> <p>Tutkimuksilla on todistettu, että leijupetipolton lentotuhkaa pystytään yhtäaikaisella jauhatuksella ja alkaliaktivaattoreiden käytöllä hyödyntämään sementin lisäaineena ja geopolymeeriaggregaatteina. Ennen teollisen mittakaavan käyttöä täytyy tutkimuksia kuitenkin tehdä lisää ja selvittää onko menetelmät taloudellisesti kannattavia.</p>			
Muita tietoja			

ABSTRACT FOR THESIS

University of Oulu Faculty of Technology

Degree Programme (Bachelor's Thesis, Master's Thesis) Process Engineering		Major Subject (Licentiate Thesis)	
Author Kotajärvi Valtteri		Thesis Supervisor Ohenoja K, Postdoctoral researcher, Dr. (tech.) Salmela-Karhu M, Postdoctoral researcher, Dr. (Phil.)	
Title of Thesis Fluidized Bed Combustion Fly Ashes and their utilization potential			
Major Subject Fibre and Particle Engineering	Type of Thesis Bachelor's Thesis	Submission Date September 2017	Number of Pages 36 p.
<p>Abstract</p> <p>The aim of this Bachelor's Thesis was to clarify the property and accessibility of the fly ash in fluidized bed combustion process. At the beginning, theory of fluidized bed combustion is presented and after that the properties of the fly ash is presented. Finally, the potential accessibilities of the fly ash are presented.</p> <p>Combustion process is the most common way to produce energy in the industry. In these days, the legislation regulates the permitted amount of greenhouse gas emissions and solid waste which are always generated in combustion process. Waste fees have risen from year to year so new uses of the wastes have to be invented. Solid waste in combustion process is ash which ends up mostly in landfills and filling land.</p> <p>Fluidized bed combustion, compared to the other processes, is greener because of lower operating temperature. Much less greenhouse gases are produced in fluidized bed combustion, and the greenhouse emissions can be easily decreased by adding limestone to the fluidized bed. Furthermore, the NO_x emissions are lower than in higher temperature combustion processes. Fluidized bed combustion process can also burn low-quality fuels. During the process, two types of ashes, bottom ash and fly ash, are generated.</p> <p>Fly ash have been studied relatively much and it has been noticed that they have pozzolanic properties. Pozzolanic properties means that the fly ash has self-hardening properties naturally. Promising results have already been presented with fly ashes from pulverized coal combustion (PCC), and it is clear that they can be utilized as a cement filler or replacement material, for example. Crystal structure of fluidized bed combustion fly ashes and different chemical composition decrease their pozzolanic properties compared to PCC fly ashes, so they cannot be used as a filler material as such. Fly ash requires pre-treatment and more research so that they can be fully exploited in industrial scale.</p> <p>Studies have proved that fly ash of fluidized bed combustion can be utilized as a cement filler and as a geopolymeraggregat when grinding the fly ash and adding alkali activator at the same time. But more research needs to be done before using these methods in industrial scale.</p>			
Additional Information			

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	5
2. LEIJUPETIPOLTON TEORIA	6
2.1 Leijutus	6
2.2 Leijupetipoltto	7
2.2.1 Kerrosleijutekniikka (BFB).....	9
2.2.2 Kiertoleijutustekniikka (CFB).....	9
2.3 Petimateriaali	10
2.4 Rikkidioksidi päästöjen vähentäminen leijupetipoltossa.....	10
3. PALAMINEN	13
3.1 Palaminen leijukerroksessa	13
3.2 Lämpöarvo.....	13
3.3 Palamattomat komponentit.....	15
4. LENTOTUHKKA.....	18
4.1 Lentotuhkan luokittelu.....	19
4.2 Lentotuhkan ominaisuudet	19
4.2.1 Kemialliset ominaisuudet.....	20
4.2.2 Fysikaaliset ominaisuudet	22
4.2.3 Itsekovettuvuus.....	24
5. LEIJUPETIPOLTON LENTOTUHKIEN KÄYTTÖ.....	26
5.1 Geopolymeeriaggregaattien valmistus yhtäaikaisella rakeistuksella ja alkaliaktivoinnilla	26
5.2 Lentotuhkan käyttö sementin lisäaineena.....	28
6. YHTEENVETO	31
LÄHDELUETTELO.....	32

1. JOHDANTO

Suomessa syntyy vuosittain yli 600 000 tonnia tuhkaa (Tikkanen & Lötjönen 2013) ja määrän odotetaan edelleen kasvavan, koska kivihiilen poltto on tarkoitus lopettaa 2020-luvulla (WWF 2015). Polttoprosessit tuottavat aina päästöjä ympäristöön kasvihuonekaasujen muodossa ja lisäksi palamaton materiaali – tuhka – aiheuttaa kasvavassa määrin jätettä. Tuhka sisältää kaiken palamattoman materiaalin, josta osa voi olla haitallista ympäristölle ja osaa voidaan uusiokäyttää erilaisissa sovellutuksissa. Tähän mennessä tuhkaa on pääosin sijoitettu kaatopaikoille ja joissakin tapauksissa täyttömaaksi. (Jokiniemi ym. 1995) Kuitenkin lainsäädännön määräämän jätelain nojalla jätemaksu tuhkan osalta muodostuu valtavaksi menoeräksi teollisuudelle (FINLEX 2014). Tutkimuksilla on kuitenkin osoitettu, että polttoprosessien pohjatuhkilla ja lentotuhkilla on valtava potentiaali uusiokäyttöön. On osoitettu, että lentotuhkilla on pozzolaanisia ominaisuuksia, joiden avulla niitä voitaisiin hyödyntää betonin kaltaisissa materiaaleissa, joko lisäaineena sellaisenaan tai pienillä muokkauksilla (Sarker, 2013).

Erilaisia teollisuuden polttoprosesseja on paljon, mutta leijupetipoltto on viime vuosina ottanut leijonan osaa teollisuuden polttoprosesseista. Leijupetipoltto on ympäristöystävällisempi käyttäen matalampaa polttolämpötilaa. Lisäksi leijupetipoltto soveltuu erilaisille polttoaineille mukaan lukien huonolaatuiset polttoaineet. Polttoaineiden esikäsittelyäkään ei juuri tarvita, mikä tukee tekniikan yleistymistä (Laine-Ylijoki ym. 2002).

Tässä kandidaatintyössä paneudutaan leijupetipoltton teoriaan ja toimintamalliin. Lisäksi tarkastellaan leijupetipoltossa syntyvien lentotuhkien ominaisuuksia ja niiden käyttömahdollisuuksia erilaisissa sovelluksissa.

2. LEIJUPETIPOLTON TEORIA

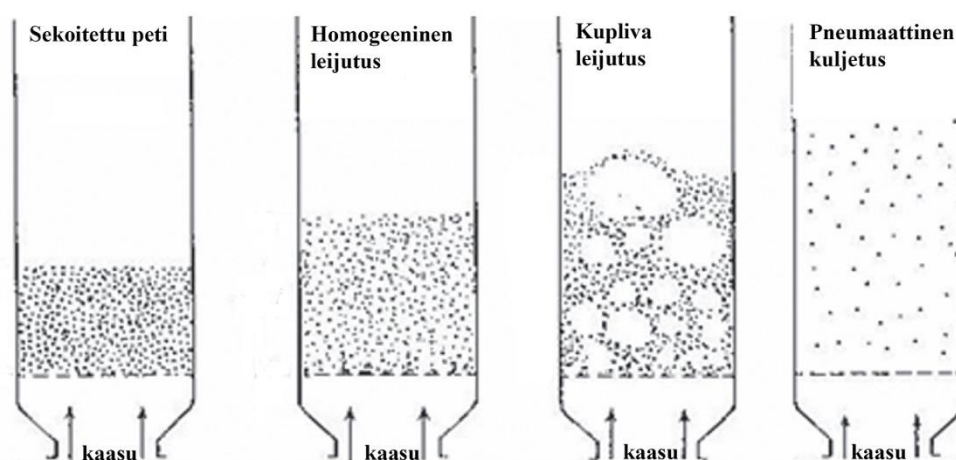
Leijupetiteknologian mahdollisuudet on tiedetty 1920-luvulta lähtien (Scala 2013). Leijutekniikan polttoprosessit kehittyivät kaupalliselle asteelle 1970-luvulla ja Suomi on ollut johtava maa sovelluksen kehittämisessä. Etuina leijupetipoltolle mainittakoon sen soveltavuus huonolaatuisille polttoaineille, joiden polttaminen muilla polttotavoilla on joko mahdotonta tai monimutkaista. Myöskään polttoaineen esikäsittelyä tässä tekniikassa ei juuri tarvita. Suurin syy leijupetipoltton suosioon on kuitenkin mahdollisuus käyttää erilaisia polttoaineita, mahdollisuus rikkipäästöjen eliminoimiseen kalkkikiven avulla sekä vähäiset NO_x -päästöt. (Skrifvars & Hupa 2002) Leijupetipolttosopiikin tällä hetkellä parhaiten monien polttoaineiden yhteispolttoon sekä ns. vaikeille polttoaineille, joiden laatu vaihtelee, kuten turpeella (Laine-Ylijoki ym. 2002; Hyppänen & Raiko 2002).

2.1 Leijutus

Leijutus on prosessi, jossa kiinteistä partikkeleista koostuva peti saatetaan nestettä muistuttavaan tilaan pakottamalla kaasua tai nestettä partikkelikerroksen läpi riittävällä nopeudella. Läpi menevän virran täytyy voittaa kiintoainepartikkeleihin kohdistuma gravitaatiovoima ja partikkeleiden väliset voimat, kuten kitka, sähköiset vetovoimat sekä van der Waals -voimat. Kun partikkelit on saatettu leijutustilaan partikkelien kosketusvoimat muuttuvat staattisiksi kosketusvoimiksi (Basu 2006).

Minimileijutusnopeudeksi (U_{mf}) kutsutaan nopeutta, jolla partikkelit saatetaan juuri ja juuri leijutustilaan eli se on pienin mahdollinen kaasun nopeus alkavalle leijutukselle. Minimileijutusnopeuteen voidaan vaikuttaa partikkelien koolla, tiheydellä ja kaasun tiheydellä ja viskositeetillä. (Basu 2006) Leijupeti käyttäytyy eri tavoin riippuen kaasun nopeudesta. Homogeeniseksi leijutukseksi kutsutaan tilannetta, jossa kaasun nopeutta kasvatetaan minimileijutusnopeudesta kunnes saavutetaan homogeeninen, tasainen leijutus. Kun nopeutta edelleen kasvatetaan, siirrytään kuplivaan leijutukseen, missä ominaista on kaasun kupliminen ja kanavoituminen. Kuplivalle leijukerrokselle on ominaista selkeä leijukerroksen pinta (Saastamoinen 2002, s. 491). Nopeuden ylittäessä kriittisen nopeuden siirrytään transienttitilaan ennen turbulenttista leijutusta. Transienttitilassa kaasuvirta rikkoo kuplivassa leijutuksessa muodostuneet

”kaasutaskut”. Lisäksi kerroksen selkeä pinta häviää. Kaasun nopeutta edelleen nostettaessa, ja sen ylittäessä turbulenttisen leijutuksen nopeuden siirrytään turbulenttisen leijutuksen vaiheeseen, jossa virtausnopeus ylittää partikkelien laskeutumisenopeuden ja patjan ylimmät osat alkavat hävitä partikkelien poistuessa. Turbulenttisessa leijutuksessa kiintoainemateriaalin säilyttämiseksi järjestelmässä on reaktorin jälkeen sijoitettava kiintoaine-erotin, jonka avulla hiukkaset saadaan erotettua kaasusta ja palautettua takaisin reaktoriin (Saastamoinen 2002, s. 491). Mikäli nopeutta kasvatetaan edelleen, kiintoainepartikkelit kulkeutuvat ulos kiintoainepatjasta kaasun mukana (nopea leijukerros). Leijutus muuttuu siis pneumaattiseksi kuljetukseksi. (Scala 2013, s. 3-16) Alla havaintokuva leijutuksen eri vaiheista (Kuva 1).

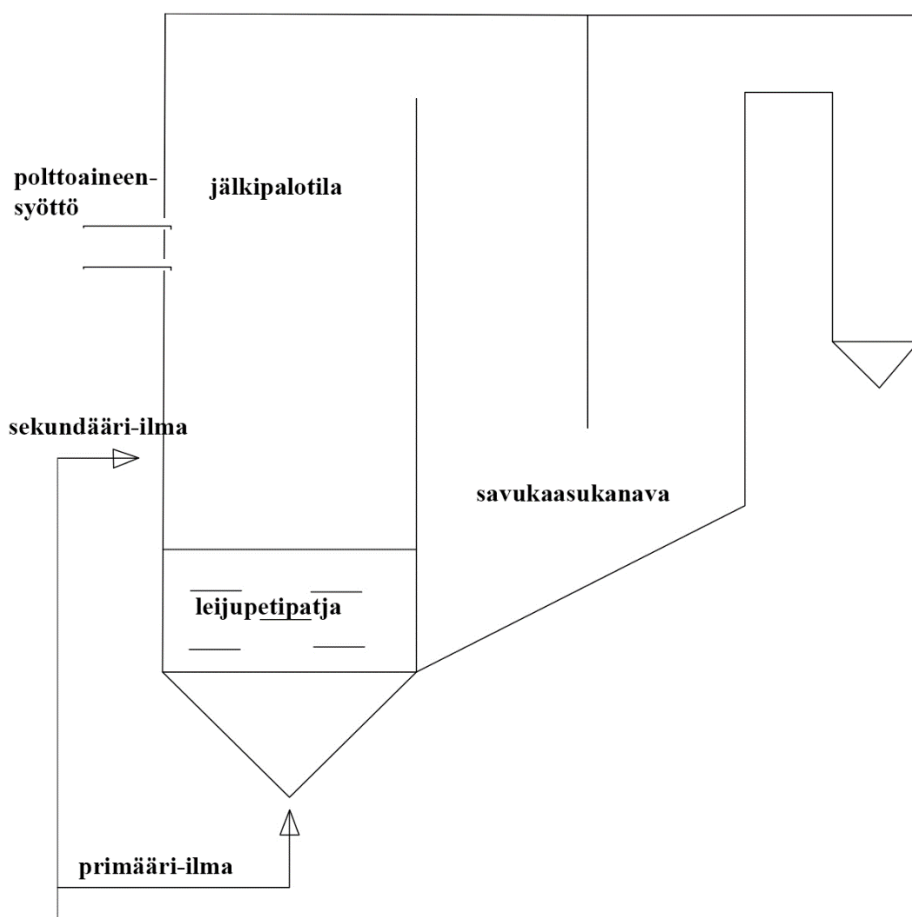


Kuva 1. Havaintokuva eri leijutuksen vaiheista (mukaiillen Basu 2006).

2.2 Leijupetipoltto

Leijupetipoltto on kiinteiden aineiden polttoa energiatehokkaasti. Perusperiaatteena polttoaine (kiintoaine) johdatetaan kuumaan kuplivaan petiin, joka koostuu tuhkasta ja muista kiintoainepartikkeleista (useimmiten hiekasta tai kalkkikivistä). Peti esilämmitetään yhdellä tai useammalla sytytysjärjestelmällä, joiden tehtävänä on nostaa pedin ja polttouunin lämpötila 500 - 600 °C, jolloin käytetyn polttoaineen syttyminen varmistetaan. Aluksi kaasun nopeus pidetään alle minimileijutusnopeuden, kunnes pedin lämpötila saavuttaa 400 - 500 °C. Kun minimi syttymislämpötila on saavutettu, voidaan polttoaine syöttää tulipesään. Kiinteää polttoainetta polttavissa laitoksissa polttoaine syötetään yleensä pedin yläpuolelle. Polttoaine kuivuu ja syttyy nopeasti leijukerroksen lämpötilassa ja palaa pedin yläpuolella olevassa jälkipalotilassa. Primääri-ilman (leijutusilman) lisäksi jälkipalotilaan lisätään yleensä sekundääri-ilmaa,

jotta palaminen voidaan saattaa loppuun. Kuvassa 2 on esitetty leijupetikattilan periaate. Pedin lämpötilaa ja ilman määrää on monitoroitava prosessin ylläpitämiseksi. Prosessin käynnistyessä ilman ja polttoaineen virtausta voidaan vähitellen lisätä ja apupolttimien tehoa voidaan alentaa ja lopulta sammuttaa ne kokonaan. Normaali operointilämpötila leijupetipoltossa on noin 800 - 900 °C. (Basu 2006)



Kuva 2. Periaatekuva leijupetikattilasta (mukaillen Basu 2006).

Kuuma peti lämmittää ja kuivattaa polttoaineen nopeasti ja siksi prosessi sietääkin polttoaineen kosteusvaihteluita hyvin. Leijupetipolttol onkin saavuttanut nykypäivään mennessä arvostetun paikan jätteiden ja muiden kiinteän aineiden polttamiseen liittyvissä keskusteluissa sen joustavuuden, hyvän palamishyötysuhteen ja vähäisten päästöjen ansiosta. Leijupetipolton etuna on, että sillä pystyy hiilen lisäksi polttamaan myös huonolaatuisia polttoaineita ja jätteitä, eikä esikäsitteilyä juuri tarvita. Se on ollut yleisesti käytössä ympäri maailmaa kiinteän teollisuus- ja yhdyskuntajätteen poltossa. Leijupetipoltossa on kaksi yleisimmin käytettyä tekniikkaa: kerrosleijutekniikka (BFB,

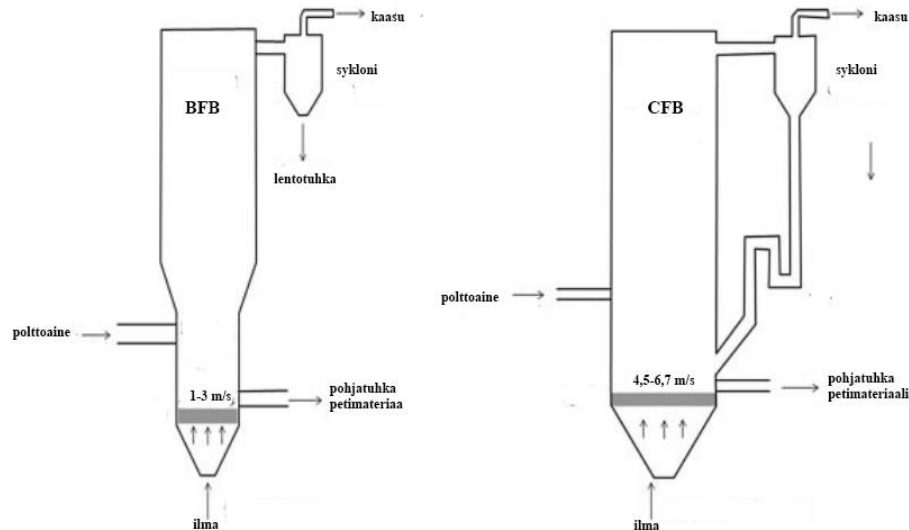
Bubbling Fluidized Bed) ja kiertoleijutekniikka (CFB, Circulating Fluidized Bed). (Basu 2006; Scala 2013; Wied & Glezerman 1989)

2.2.1 Kerrosleijutekniikka (BFB)

Kerrosleijukattilat ovat mahdollisesti yleisin sovellus leijutetiteknologiaan liittyen. Yli 10 000 kerrosleijukattilaa on käytössä ympäri maailmaa. Kerrosleijutekniikassa kiintoainepartikkelit pidetään leijutustilassa suhteellisen pienillä leijutusnopeuksilla (1,0 - 3,0 m/s), jolloin partikkelit pysyvät pääosin patjassa eivätkä poistu kaasujen mukana. Käytetyn leijutusmateriaalin keskikoko on noin 1 mm. Kerrosleijupoltossa tuodaan tyypillisesti vain puolet polttoilmasta leijutusarinan kautta. Loppuosa ilmasta (sekundääri-ilma) tuodaan kerroksen yläpuoliseen jälkipalotilaan, missä ilmaa säätelemällä voidaan vähentää NO_x -päästöjä. Kerrosleijutekniikka sopii hyvin polttoaineille, joilla on matala lämpöarvo ja korkea kosteuspitoisuus. (Saastamoinen 2002, s. 490)

2.2.2 Kiertoleijutustekniikka (CFB)

Kiertoleijutuspolttotekniikka on leijutuspolttotekniikoista dominoiva tapa tuottaa energiaa. Tekniikassa kiintoainehiukkaset kulkeutuvat pois suuren leijutuksen virtausnopeuden vuoksi ja ne on jatkuvuustilan aikaansaamiseksi palautettava takaisin. Kolonnin yläosassa on syklonikerääjä, joka kerää partikkelit ja ne palautetaan takaisin kolonnin alaosaan. CFB poltossa leijutusnopeus on 4,5 ja 6,7 m/s välillä, joissakin tapauksissa suurimmat leijutusnopeudet ovat luokkaa 8 - 10 m/s. (Basu 2006, s. 122) Leijutusmateriaalina käytetään yleisesti halkaisijaltaan alle 0,5 mm olevia kiintoainehiukkasia. Kiertoleijupolton yksi etu on sen kyky polttaa entistä monipuolisemmin erilaisia polttoainemateriaaleja pienillä päästöillä. Kerrosleijutekniikkaan verrattaessa on kiertoleijukattiloilla hiilen poltossa yleensä parempi palamishyötysuhde, matalammat typpi- ja rikkidioksidipäästöt sekä laajempi polttoainereservi. (Hyppänen & Raiko 2002) Kiertoleijutekniikassa rikkidioksidipäästöjä voidaan vähentää entisestään lisäämällä kalkkikiveä leijupetiin (Sheng ym. 2007; Sarker 2013). Kuvasta 3 on nähtävissä kerrosleiju- ja kiertoleijupolton erot.



Kuva 3. BFB- ja CFB-menetelmien erot (mukaillen Lackner 2011).

2.3 Petimateriaali

Leijukattilan tulipesän sisältö koostuu rakeisista kiintoainepartikkeleista, joiden koko vaihtelee välillä 0,1 - 0,3 mm riippuen käyttötarkoituksesta. Petimateriaalina voidaan käyttää erilaisia rakeisia materiaaleja. Hiekkaa tai soraa käytetään matalatuuhkaisten polttoaineiden poltossa, kuten puun. Poltettaessa rikkipitoista hiiltä käytetään petimateriaalina kalkkikiveä, jotta rikkipäästöjä pystytään kontrolloimaan. Lisäksi leijupetipoltossa voidaan käyttää hiilestä saatua tuuhkaa petimateriaalina, kun poltetaan hiiltä, jossa ei ole rikkijäämiä. Biomassaa poltettaessa voidaan käyttää erikoispetimateriaalia biomassan aggregoitumisen välttämiseksi. (Basu 2006, s. 6-7)

2.4 Rikkidioksidi päästöjen vähentäminen leijupetipoltossa

Rikkidioksidi (SO_2) päästöt ovat kaikessa polttamisessa tarkkailun alaisena ja nykypäivän lainsäädännönkin osalta on pyrittävä vähentämään ilmaan vapautuvia päästöjä. SO_2 on huolestuttava päästö, koska se muodostaa veden kanssa reagoidessaan rikkihapoketta, josta se voi edelleen reagoida rikkihapoksi, mikä happamoittaa maaperää sataessaan maaperään. Rikkidioksidipäästöjä syntyy rikin tai rikkipitoisen aineen palaessa. Esimerkiksi kivihiiltä poltettaessa kaikki kivihiilen sisältämä rikki hapettuu hapen vaikutuksesta rikkidioksidiksi. Leijupetipoltossa SO_2 päästöt ovat luonnollisesti suoraan verrannollisia polttoaineen rikkipitoisuuteen ja vapaaseen ilmamäärään. Eli mitä suurempi rikkipitoisuus polttoaineessa on, sitä suuremmat ovat

mahdolliset rikkidioksidipäästöt. Poltettaessa erilaisia polttoaineita on tärkeää tuntea käytetty polttoaine, jotta voidaan arvioida mahdollinen maksimipäästö.

Leijupetipoltossa pystytään hillitsemään SO_2 ja NO_x päästöjä suhteellisen yksinkertaisesti, minkä vuoksi kyseinen polttoprosessi on ottanut leijonanosan teollisuudessa käytetyistä polttoprosesseista. Koska polttoprosessissa käytetään luonnostaan matalampia lämpötiloja (alle $1000\text{ }^\circ\text{C}$), on NO_x päästöt jo tästä syystä maltilliset. Rikkidioksidipäästöjä pystytään alentamaan lisäämällä kalkkikiveä tai dolomiittia leijukerrokseen. Tämä keino on mahdotonta korkeamman lämpötilan polttoprosesseilla, koska niissä operointilämpötilat ovat huomattavasti korkeampia (yli $1200\text{ }^\circ\text{C}$). (Basu 2006)

Leijupetipoltossa on mahdollista lisätä kalkkia joko kalkkikivenä (CaCO_3) tai dolomiittina (MgCO_3) suoraan leijupetiin. Prosessin olosuhteet ovat suotuisat halutuille kemiallisille reaktioille, jotta haitalliset rikkipäästöt saadaan minimoitua.

Kun leijupetiin lisätään kalkkikiveä, se hajoaa termisesti (kalsinoituminen) muodostaen kalsiumoksidia (CaO) ja hiilidioksidia (CO_2) seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Nyt vapautunut kalsiumoksidi pystyy reagoimaan rikkidioksidin ja hapen kanssa muodostaen vähemmän haitallista kalsiumsulfaattia.



Sulfaatti on haluttu lopputuote, joka vaatii nopean reaktion, mikä on mahdollista leijukerroksessa. Tästä syystä ei-toivottua sulfiittia ei juuri koskaan muodostu petiin. Sulfaatille on ominaista hajota korkeissa lämpötiloissa (yli $1200\text{ }^\circ\text{C}$), mutta leijupedin lämpötila asettuu aina alle 1000 asteen, joten hajoaminen on mahdotonta. Sulfaatin hajoamisella voidaan selittää, miksi kalsiumin käyttö muissa polttoprosesseissa on mahdotonta. (Gibbs & Hampartsoumian 1984)

Reaktioyhtälön mukaan kalsium ja rikki reagoivat stoikiometrisesti yhden suhde yhteen, mikä viittaisi siihen, että kalsiumia tarvittaisiin yhtä paljon kuin polttoaineessa on

rikkiä. On kuitenkin huomattu, että reaktion saanto jää silloin alhaiseksi ja haitallista rikkidioksidia vapautuu ilmaan. Jos halutaan sitoa 75 – 90 % päästöistä, täytyy Ca/S suhteen olla 3 - 5. Pedin lämpötila vaikuttaa myös reaktioon ja on huomattu, että reaktiolle saadaan maksimaalinen saanto, kun pedin lämpötila on väliltä 790 - 850 °C. (Gibbs & Hampartsoumian 1984)

Edellä mainitun kaksivaiheisen pääreaktion lisäksi kalkkikivi voi reagoida myös suoraan kalsiumsulfaattiksi sekä hiilidioksidiksi. (Gibbs & Hampartsoumian, 1984)



3. PALAMINEN

Palaminen on kemiallinen reaktio, jossa palava aine reagoi hapen kanssa tuottaen lämpöä. Reaktiossa vapautuu lämpöenergiaa, jonka avulla teollisuudessa tuotetaan energiaa generaattoreilla ja muilla ratkaisuilla. Lisäksi reaktiotuotteina syntyy vettä ja hiilidioksidia. Palamisreaktioon tarvitaan palava-aine (polttoaine), riittävän korkea lämpötila ja riittävästi happea.

3.1 Palaminen leijukerroksessa

Polttoainepartikkelin palaminen jakaantuu eri vaiheisiin: kuivumiseen, haihtuvien aineiden vapautumiseen ja palamiseen (pyrolyysi) sekä jäännöshiilen palamiseen. Ensimmäisenä partikkeli lämpenee ja siihen sitoutunut kosteus haihtuu. Tämän jälkeen seuraa pyrolyysivaihe ja pyrolyysin jälkeen seuraa jäännöshiilen palaminen. Suurelle polttoainehiukkaselle vaiheet voivat olla osittain päällekkäin, jolloin suuren partikkelin pinta palaa, mutta keskiosa voi olla vielä kostea. Palamisnopeus riippuu luonnollisesti polttoaineen kemiallisesta rakenteesta ja sen fysikaalisista ominaisuuksista. Lisäksi palaminen tarvitsee polttoaineen lisäksi palamiselle ominaiset olosuhteet - riittävän lämpötilan ja happea. (Saastamoinen 2002, s. 186-188)

Leijukerrosolttamisessa polttoaine joutuu kattilaan syötettäessä välittömästi kosketuksiin kuuman kiintoainesuspension kanssa, jolloin yksittäisen kiintoainehiukkasen lämpötilan nousu on nopeaa. Voidaan kuitenkin todeta, että lämpötilan nousunopeudet vaihtelevat polttoaineen laadun, hiukkasen ja syöttötavan funktiona. Joka tapauksessa leijupetipoltossa polttoaineen lämpeneminen ja kosteuden haihtuminen ovat nopeita reaktioita, joten usein niiden oletetaan tapahtuvan välittömästi. (Hyppänen & Raiko 2002)

3.2 Lämpöarvo

Lämpöarvo on polttoaineelle ominainen suure, jolla ilmaistaan täydellisessä palamisessa vapautuva lämpöenergia. Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo ilmoittaa lämpömäärän, joka vapautuu polttoaineen palaessa täydellisesti, veden ollessa palamisen jälkeen

nesteenä normaalilämpötilassa (+25 °C). Tehollinen lämpöarvo eli alempi lämpöarvo tarkoittaa lämpömäärää veden ollessa palamisen jälkeen höyrynä peruslämpötilassa.

Kaasumaisille ja nestemäisille polttoaineille lämpöarvo saadaan laskettua reaktioon osallistuvien komponenttien palamisreaktioiden reaktioentalpioiden avulla. Kiinteiden polttoaineiden tapauksessa tilanne on hieman monimutkaisempi. Kiinteät polttoaineet sisältävät aina happea, joka muodostaa erilaisia yhdisteitä palavien komponenttien kanssa. Tästä syystä kiinteiden polttoaineiden lämpöarvoja ei voida tarkasti selvittää laskemalla, koska tarkkaa hapen määrää polttoaineessa on vaikea määrittää. Kiinteille polttoaineille löytyy kirjallisuudesta lämpöarvojen korrelaatioita, jotka saattavat kuitenkin poiketa mitatuista arvoista. (Moilanen ym. 2002)

Polttoaineiden lämpöarvoa lisäävät hiili-, rikki- ja vetypitoisuudet, joista hiili on tärkein lämpöarvoa lisäävä aine. Rikkipitoisuus lisää myös lämpöarvoa, mutta rikkipitoisuus on kuitenkin negatiivinen asia, koska se lisää ympäristöhaittoja. Vedylle on ominaista korkea lämpöarvo, mutta sen pitoisuudet polttoaineissa on suhteellisen pieni, jolloin voidaan todeta, että sen vaikutus lämpöarvoon on mitätön. Vetypitoisuus riippuu kuitenkin polttoaineesta. Esimerkiksi polttoöljyissä ja vetykaasussa vetypitoisuus on suurempi kuin esimerkiksi puussa. (Tikkanen & Lötjönen 2013; Moilanen ym. 2002)

Alla on esitetty taulukot 1 ja 2 eri puulajien lämpöarvoista ja toinen taulukko kuvaa yleisimmin käytettyjen polttoaineiden lämpöarvoja. Huomataan, että eri puulajien lämpöarvot eivät poikkea juuri toisistaan. Mikäli puussa olisi paljon esimerkiksi oksia tai havuja, olisivat taulukossa esitetyt lämpöarvot jonkin verran isompia. Se miksi puulajien lämpöarvot ovat hieman pienempiä, kuin muiden tavallisimmin käytettyjen polttoaineiden (esimerkiksi maakaasu ja polttoöljy), johtuu siitä, että puu sisältää vähemmän lämpöarvoa nostavia komponentteja: hiiltä ja vetyä. Rikkiä puu ei sisällä juuri ollenkaan, minkä vuoksi sen polttaminen ei tuota niin paljoa ympäristöä kuormittavia yhdisteitä. (Alakangas ym. 2016)

Taulukko 1. Eri puulajien tehollisia lämpöarvoja kuiva-aineesta (Alakangas ym. 2016).

Polttoaine	Koko puu (MJ/kg)	Rankahake (MJ/kg)	Kokopuuhake (MJ/kg)
Mänty	19,63	19,33	19,53
Kuusi	19,24	19,02	19,29
Hieskoivu	19,09	19,19	19,30

Rauduskoivu	19,05	19,15	19,21
Harmaaleppä	19,22	19,00	19,18
Tervaleppä	19,00	19,31	19,31
Haapa	18,66	18,65	18,65

Taulukko 2. Yleisimmin käytettyjen polttoaineiden tehollisia lämpöarvoja kuiva-aineesta (Alakangas ym. 2016).

Polttoaine	Lämpöarvo (MJ/kg)
Mäntyhake	20,50
Kuusihake	19,80
Puupelletti	18,7-19,0
Turve	20,78
Kauran kuorijauhe	17,56
Kaura lese	16,93
Rehukaura	17,91
Hevoson lanta	16,90-17,55
Jätepaperi	11,6
Kotitalouden kuivajäte	21,7
Kaatopaikkajäte	20,0-25,0
Bioliete	17,40
Sellutehtaan sekaliete	14,0-16,0
Venäläinen kivihiili	28,15
Puolalainen kivihiili	27,61
Kazakstanilainen kivihiili	28,82
Raskas polttoöljy	40,5-41,5
Maakaasu	50,00
Propaani	46,00
Butaani	45,70

3.3 Palamattomat komponentit

Kiinteän polttoaineen palamatta jääneet komponentit jäävät jauhemaisena aineena jäljelle palamisen jälkeen. Tätä jauhemaista palamisjäännöstä kutsutaan tuhkakksi. Tuhkalla siis tarkoitetaan sitä epäorgaanisen aineen massaa, joka jää poltettaessa jäljelle. Tuhkan muodostuminen on sarja fysikaalis-kemiallisia tapahtumia, jotka vaihtelevat polttoaineen ja polttotekniikan mukaan. Ei voida kuitenkaan suoraan määrittää, että tuhkaa olisi kiinteän polttoaineen kaikki epäorgaaninen materia, koska useat mineraalit voivat hajota tai hapettua polton aikana. (Moilanen ym. 2002)

Tuhka voi sisältää useita erilaisia aineita, joista osa on haitallista ympäristölle ja osaa voidaan käyttää uudelleen esimerkiksi lannoitteena tai täyteaineena erilaisissa sovellutuksissa. Tuhkan sisältämät pääkomponentit ovat: Al, S, Mg, Ca, Fe ja P. Näillä matriisiaineilla on materiaalia yhteen sitovia ominaisuuksia. Lisäksi tuhka voi sisältää alkalimetalleja mm. natriumia ja kaliumia. Näiden lisäksi tuhkassa voi esiintyä haitallisia komponentteja ja raskasmetalleja, joita ovat mm. Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Ni, Hg, Se ja Zn. Polton aikana tuhkaa muodostavat aineet voivat agglomeroitua, sulaa tai reagoida kemiallisesti. Jokaisessa polttoaineessa on tuhkaa muodostavia aineita ja ne voivat olla polttoaineen sisällä hiukkasina sitoutuneina polttoaineeseen ionisidoksilla tai kovalenttisilla sidoksilla. Lisäksi polttoaineen sisältämässä kosteudessa voi esiintyä suoloja, jotka vapautuvat, kun polttoaine kuivuu. Kosteuden sisältämät suolat vapautuvat ja voivat nyt reagoida muiden mineraalihiukkasten kanssa, sekä absorboitua hiukkasten pinnoille. Suolat voivat myös vapautua kaasufaasiin. Pyrolyysivaiheessa polttoaineena käytetyn aineen rakenne hajoaa ja siihen sitoutuneet aineet vapautuvat. Vapautumisen jälkeen tuhkaa muodostavat aineet voivat reagoida samoin kuin kosteudesta vapautuneet suolat; reagoida mineraalihiukkasten kanssa tai vapautua kaasufaasiin. Kaasufaasissa ne voivat muodostaa uusia hiukkasia reagoidessaan muiden kanssa tai tiivistyessään niiden pinnoille. Tuhkan koostumus riippuu vahvasti palamislämpötilasta, eli kuinka paljon ainesosat pystyvät vapautumaan, reagoimaan toistensa kanssa tai sulamaan lämpötilan vaikutuksesta. (Jokiniemi ym. 1995)

Tuhkan sulamiskäyttäytyminen riippuu tuhkan koostumuksesta, joka luonnollisesti vaihtelee polttoaineittain. Poltossa tuhkan sulaminen aiheuttaa monia ei-toivottuja ilmiöitä, kuten pintojen likaantumista (Alakangas ym. 2016; Laine-Ylijoki ym. 2002). Leijukerrostekniikassa tuhkan ja leijumateriaalin väliset agglomeraatit voivat aiheuttaa ongelmia. Pahimmassa tapauksessa leijukerros voi sintraantua täysin ja tämä aiheuttaa prosessin keskeytymisen ja kattilan alasajon. (Skrifvars & Hupa 2002) Taulukossa 3 on esitetty eri polttoaineiden tuhkaa muodostavat aineet ja siitä huomataan, että puun kuori sisältää enemmän tuhkaa muodostavia aineita kuin itse ydinpuu. Lisäksi huomataan, että puun poltosta jää pienempi prosenttiosuus tuhkaa kuin hiilistä, joten puu palaa poltettaessa täydellisemmin.

Taulukko 3. Eri polttoaineiden tuhkaa muodostavat aineet (Skrifvars & Hupa 2002 s. 271).

Polttoaine	Tuhka %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Muu
Hiilet											
Ruskohiili	5,2	9,8	1,6	11,3		51,2		0,1	0,1	1,3	24,6
	22,0	42,6	9,7	1,3		8,9		6,2	0,9	15,6	14,8
	4,9	12,6	8,0	14,0		16,9	4,8	9,3	0,2	23,7	10,5
Bituminen	7,5	43,2	21,5	13,7		6,9	3,0	2,8	0,5	0,8	7,6
Antrasiitti	7,4	46,6	23,6	8,1		7,0	1,2	0,1	0,5	6,0	6,9
Turpeet	1,6	31,8	13,1	11,0		21,1	6,0	1,4	2,0		13,6
	16,8	20,0	5,2	70,0	2,2	4,7	0,7	0,5	0,7		**
	19,6	57,0	13,0	17,0	1,6	4,4	1,4	2,3	2,0		1,3
Puut											
Koivu	0,3	0,9			3,5	45,8	11,6	8,7	15,1	2,6	11,8
Mänty	0,2	3,5			2,7	41,8	16,1	3,1	15,3	4,5	13,0
Kuusi	0,3	1,0			2,7	36,8	9,8	3,2	29,6	4,3	12,6
Paju	1,7	0,09	0,06		9,9	33,3	5,1		0,2	2,4	48,9
Eukalyptus	0,4	0,6	0,2	0,3	5,9	35,1	10,4	2,3	13,6	1,9	29,7
Kuoret											
Koivu	1,6	3,0		1,0	3,0	60,3	5,9	0,7	4,1		22,0
Mänty	1,8	14,5		3,8	2,7	40,0	5,1	2,1	3,4		28,4
Kuusi	3,4	21,7		1,8	2,7	50,5	4,2	2,8	3,5		12,8
Tammi	1,5	11,1	0,1	3,3		64,5	1,2	8,9	0,2		10,7
Olki	5,8	40,0	0,6	0,4	3,1	12,0		0,4	32,0	3,3	8,2
Bagassi	1,8	48,8	6,4	1,9	2,9	3,9	5,5	0,8	18,9	3,5	7,4
EnergiaRUOHO	8,4	3,3	0,3	0,3	7,6	27,7	3,1	0,7	28,4	1,9	26,7
Ruokohelpi	8,9	65,7	1,7	1,4	5,0	2,7	1,8	0,3	4,6	1,4	15,4
Öljyliuske, virolainen	42,5	28,2	12,2	6,1		39,8	4,3	0,5	3,3	5,6	0,0
Öljyliuske, israelilainen	44,0	17,4	6,8	3,5	2,3	48,1	0,6	0,6	0,4	9,0	11,3

4. LENTOTUHKA

Leijupetipoltosta saadaan kahdenlaista tuhkaa: pohjatuhkaa ja lentotuhkaa. Mineraalikoostumukset tuhkissa ovat yleensä samanlaiset, mutta ainesosien dimensiot eroavat toisistaan. Lentotuhkaan ajautuu pienemmät ja kevyemmät partikkelit, jotka käytetty leijutusnopeus pystyy kuljettamaan. (Basu 2006)

Lentotuhkaa muodostuu pääosin sivutuotteena hiiltä ja muita polttoaineita poltettaessa. Tuhka lentää poltossa käytettävän kaasun mukana pois tulipesästä ja se kerätään talteen sähköstaattisella tai mekaanisella erottimella. Pääasiallisesti leijupetipoltossa käytetään sähköstaattista erotinta. Ainetta, joka jää kerääjiin kutsutaan lentotuhkaksi. Lentotuhka on ollutkin keskeisessä asemassa tutkimuksissa sen jälkeen, kun huomattiin sen pozzolaaniset ominaisuudet 1930-luvulla (Sarker 2013). Pozzolaanit ovat aineita, jotka reagoivat huoneenlämmössä spontaanisti veden ja kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen sementtikiven kaltaisia pysyviä yhdisteitä. Näiden ominaisuuksien ansiosta lentotuhka pystyy soveltumaan käytettäväksi sementin/betonin osittaisena korvaajana. (Finnsementti 2017) Kuitenkin leijupetipoltossa käytettävät lämpötilat ovat muita polttotekniikoita pienemmät ja lentotuhkan partikkelien muoto on epäsäännöllistä alhaisemmasta lämpötilasta johtuen. Alhaisen lämpötilan johdosta tuhkapartikkelit eivät ole lasittuneet ja ovat kiteisiä, jolloin ne eivät ole niin pozzolaanisia. Partikkeleja voidaan kuitenkin jälkikäsitellä jauhamalla jolloin ominaisuudet paranevat. (Chindaprasirt & Rattanasak 2009)

Nykypäivänä eri teollisuuden alat pyrkivät jätteen minimointiin, mikä on lisännyt edelleen tarvetta lentotuhkan tutkimiselle. Teollisuuden tuottama jäte pienenee merkittävässä määrin, mikäli poltossa syntynyt lentotuhka voidaan hyödyntää kaatopaikkasijoituksen sijaan.

Kaiken tyyppiset lentotuhkat sisältävät merkittävässä määrin piidioksidia (SiO_2 , silikaatti), alumiinioksidia (Al_2O_3), rautaoksidia (Fe_2O_3), kalsiumoksidia (CaO) sekä magnesiumoksidia (MgO). Näiden lisäksi lentotuhka sisältää pienemmän määrän erilaisia hivenaineita kuten: arseenia, elohopeaa, kromia, seleeniä, lyijyä, kadmiumia, nikkeliä ja sinkkiä. Hivenaineiden ja oksidien ansiosta lentotuhka voi olla fysikaalis-kemiallisilta ja geoteknisiltä ominaisuuksiltaan lähellä tavallista maa-ainesta ja tästä johtuen sen käyttö maataloudessa, kaivoksissa, tiestössä ja rakennusmateriaaleissa

vahvistuu entisestään. (CSIR-Central Building Research Institute Rorokee 2016) Ominaisuudet riippuvat luonnollisesti kuitenkin käytetystä polttoaineesta ja itse polttoprosessista.

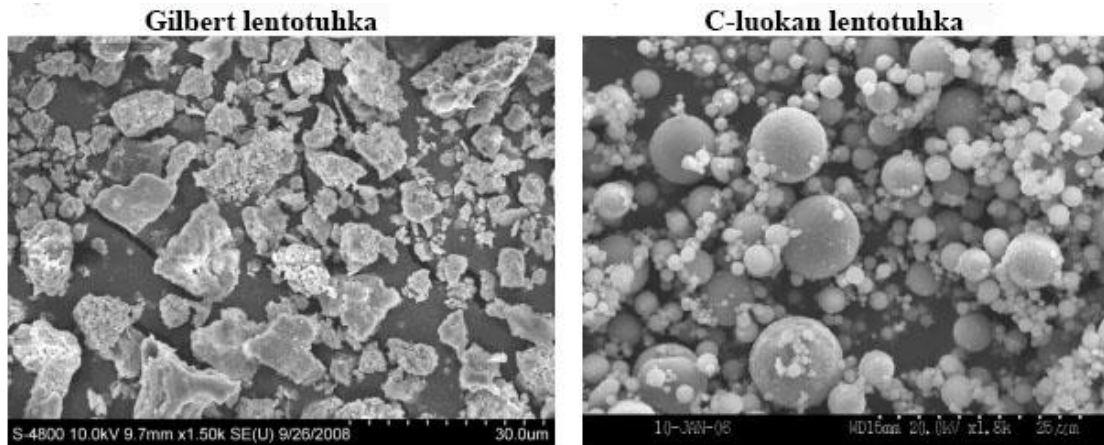
4.1 Lentotuhkan luokittelu

Lentotuhka luokitellaan tavallisesti kahteen luokkaan: C ja F. Tätä luokittelua käytetään hiilenpölypoltosta saatavalle lentotuhkalle. Leijupetipolton lentotuhkille ei ole vielä määritelty mitään luokittelutapaa. Hiilenpölypoltton lentotuhkassa on paljon lasimaista piitä korkean polttolämpötilan vuoksi (1000 °C). Tämä lasimainen materiaali on lähes aina pozzolaanista materiaalia. (Pesonen ym. 2016; Ohenoja ym. 2016a) F-luokan lentotuhka osoittaa pozzolaanisia ominaisuuksia, mutta on harvoin itsekovettuva. Kalsiumin kokonaispitoisuus on tyypillisesti väliltä 1 - 12 %. Pääasiassa F-luokan lentotuhka sisältää kalsiumhydroksidia, kaliumsulfaattia ja lasimaisia komponentteja yhdessä piiksidin ja alumiinioksidin kanssa. C-luokan lentotuhka osoittaa sekä pozzolaanisia ominaisuuksia sekä itsesitoutumis- eli itsekovettumisominaisuuksia. C-luokan lentotuhka sisältää yleensä yli 15 prosenttia kalsiumoksidia (CaO). Merkittävimmät erot C- ja F-luokan välillä on pääkomponenttien eli kalsiumin, piin, alumiinin ja raudan pitoisuuksissa. (CSIR-Central Building Research Institute Rorokee 2016)

4.2 Lentotuhkan ominaisuudet

Leijupetipolton lentotuhkien ominaisuudet riippuvat paljon pedin lämpötilasta ja petimateriaalista. Kuitenkin polttoaineella on isoin rooli tuhkan muodostuksessa. Leijupetipolton lentotuhkien ominaisuudet eroavat siis toisistaan riippuen polttoaineesta ja polttoprosessista. Eroja voidaan havaita muun muassa partikkelien koossa, hienoudessa, kemiallisessa koostumuksessa ja reaktiivisuudessa. On huomattu, että leijupetipolton lentotuhkien partikkelien muoto ja kokojakauma on epäsäännöllistä (Kuva 4), mikä rajoittaa niiden käyttöä. Partikkelien epäsäännöllinen muoto mahdollistaa leijupolton lentotuhkille paljon suuremman pinta-alan verrattuna esimerkiksi pölypoltton lentotuhkiin. Suurempi pinta-ala tukee tuhkan reaktiivisuutta, mutta toisaalta lisää veden tarvetta (Robl ym. 2010). On kuitenkin kehitetty

jälkikäsitteilytapoja, joilla voidaan parantaa mm. pozzolaanisia ominaisuuksia (Illikainen ym. 2014; Chi & Huang 2014).



Kuva 4. Vertailukuva leijupolton lentotuhkasta ja luokan C lentotuhkasta (mukaillen Chi & Huang 2014).

4.2.1 Kemialliset ominaisuudet

Kemiallisilta ominaisuuksiltaan leijupedin lentotuhkat eroavat muilla polttotekniikoilla saaduista lentotuhkista. Esimerkiksi pölypoltoon verrattuna leijupetipolton lentotuhkilla on korkeampi CaO ja SO₃ pitoisuus, ja lisäksi pozzolaaniset ominaisuudet ovat heikompia. Lentotuhkan itsekovettumiskyky on tärkeää, mikäli sitä halutaan käyttää esimerkiksi sementin lisäaineena. Itsekovettuvuus tarkoittaa sitä, että lentotuhka reagoi veden kanssa spontaanisti samaan tapaan kuin sementti veden kanssa. On huomattu, että kivihiilen poltossa syntyvällä lentotuhkalla on itsekovettuvuusominaisuuksia. Kuitenkaan kaikilla leijupetipolton lentotuhkilla tätä ominaisuutta ei ole. Esimerkiksi polttoaineilla, joilla on matala kalsiumpitoisuus, eivät kovetu ollenkaan. Vapaan kalsiumin määrä parantaa siis itsekovettuvuus ominaisuuksia. CaO ei ole vapaata kalsiumia vaan kalsiumoksidi nostaa pH:ta veteen liuotettaessa ja lisäksi parantaa reaktiivisten komponenttien liukoisuutta. (Chi & Huang 2014; Illikainen ym. 2014)

Kemialliset ominaisuudet vaikuttavat myös lentotuhkan puristuslujuuteen. Puristuslujuudella on merkitystä etenkin sementin lisäaineena, jotta siitä valmistettava betoni olisi mahdollisimman kestävä. On huomattu, että reaktiivisen alumiinin määrä nostaisi puristuslujuutta ja on havaittu lähes lineaarinen korrelaatio alumiinin määrän ja puristuslujuuden välillä (Illikainen ym. 2014). Sitoutuneelle alumiinille (esimerkiksi Al₂O₃) ei löytynyt havaintoja, mikä nostaisi puristuslujuutta; tosin se ei myöskään

heikennä sitä. Lisäksi rikin hapettumisessa saatu SO₃ parantaa puristuslujuutta, kun taas piin hapettumisesta saatu SiO₂ heikentää puristuslujuutta. (Illikainen ym. 2014)

Taulukoissa 4 ja 5 on esitelty kahden eri tutkimuksen tuloksia lentotuhkan kemiallisista koostumuksista. Taulukossa neljä ensimmäistä lentotuhkaa (CFBC1, CFBC3, BFBC1, BFBC3) ovat Illikainen ym. (2014) tutkimuksesta ja viimeinen (CFBC (Fu)) on Fu ym. (2006) tutkimuksesta. Taulukossa 5 on esitetty saadut kemialliset koostumukset.

Taulukko 4. Polttoaineiden koostumukset.

	CFBC1	CFBC3	BFBC1	BFBC3	CFBC (Fu)
Polttoaine	Puu ja turve	Puu ja turve	turve ja metsäteollisuuden jätteet	turve ja metsäteollisuuden jätteet	maaöljykoksi ja bitumi-kivihiili
Suhde	vähän turvetta	paljon turvetta	vähän turvetta	paljon turvetta	

Taulukko 5. Lentotuhkien kemialliset koostumukset.

Aine (%)	CFBC1	CFBC3	BFBC1	BFBC3	CFBC (Fu)	Portland sementti
CaO	9,7	13,8	24,2	22,3	32,0	64,3
SiO ₂	47,9	40,2	30,5	38,5	24,35	21,44
Al ₂ O ₃	9,7	10,1	11,7	10,5	15,86	4,95
Fe ₂ O ₃	24,2	22,3	17,4	15,9	2,24	3,52
Na ₂ O	1,05	1,28	1,9	2,1	0,35	0,29
K ₂ O	1,32	2,51	2,0	1,9	0,58	0,69
MgO	1,71	2,83	3,0	2,6	1,84	1,39
P ₂ O ₅	2,5	3,33	3,5	2,5	-	-
TiO ₂	0,24	0,3	0,3	0,3	-	-
SO ₃	1,64	2,38	4,2	2,7	7,96	2,38
Vapaa CaO	0,02	0,26	5,6	8,2	-	-
Reagoiva Si	1,5	1,2	2,4	2,8	-	-
Reagoiva Al	0,5	0,7	1,0	1,5	-	-
Reagoiva Ca	3,1	4,2	11,8	16,8	-	-

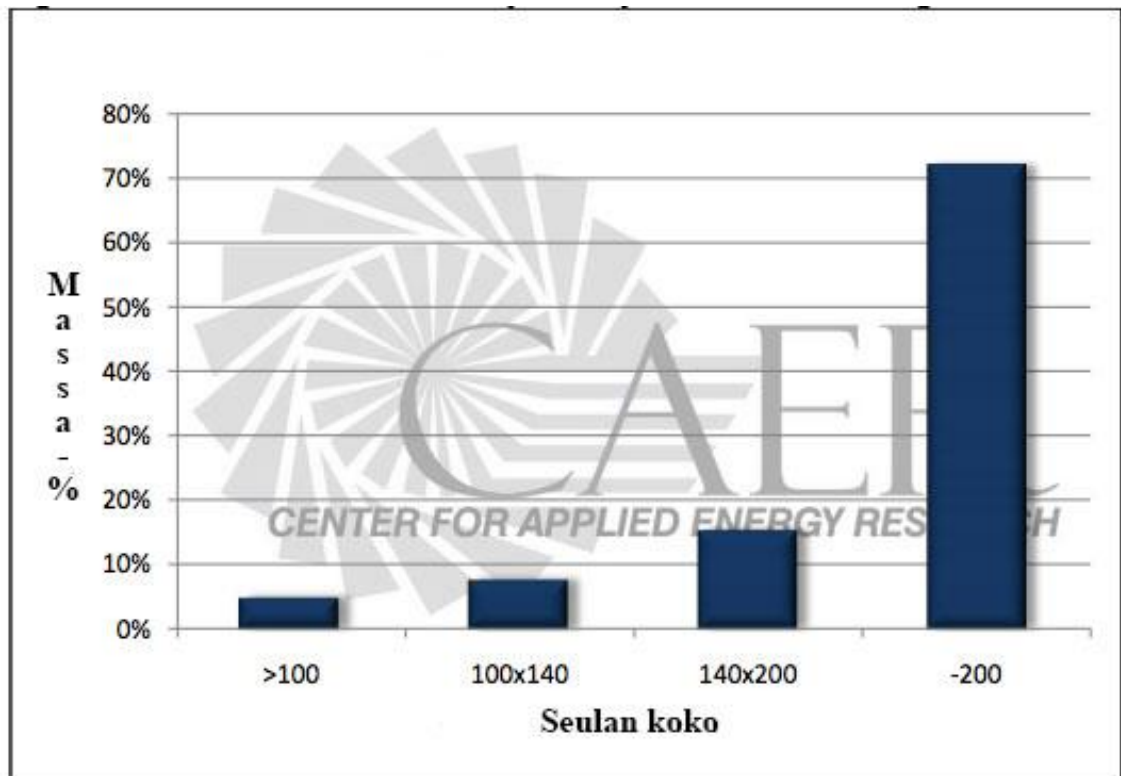
Taulukossa 5 on lisäksi esitelty Portland sementin kemiallinen koostumus (Fu ym. 2006). Huomataan, että leijupetipolton lentotuhkaa voitaisiin hyödyntää osana sementtiä. Tarvittavia kemiallisia yhdisteitä löytyy kaikista saaduista polttotavoista ja polttoaineista. Kuitenkin, niin kuin jo aikaisemmin todettiin, lentotuhkaa ei voi

juurikaan hyödyntää suoraan, vaan se tarvitsee erinäisiä käsittelyjä ennen hyödyntämistä.

4.2.2 Fysikaaliset ominaisuudet

Leijupetipolton lentotuhkien fysikaalisia ominaisuuksia on tutkittu tekniikan käytön yleistyessä. On tärkeää saada mahdollisimman tarkkaa tietoa partikkelien käyttäytymisestä, jotta niitä voitaisiin hyödyntää erilaisissa sovelluksissa. Stevens ym. (2009) ovat tutkineet tarkemmin lentotuhkan fysikaalisia ominaisuuksia. He käyttivät lukuisia yleisiä testimenetelmiä analysoidessaan näytteitä. Lentotuhkanäyte oli peräisin Kentuckylaisesta voimalaitoksesta, jossa poltetaan pääasiassa kivihiltä leijupetipoltolla.

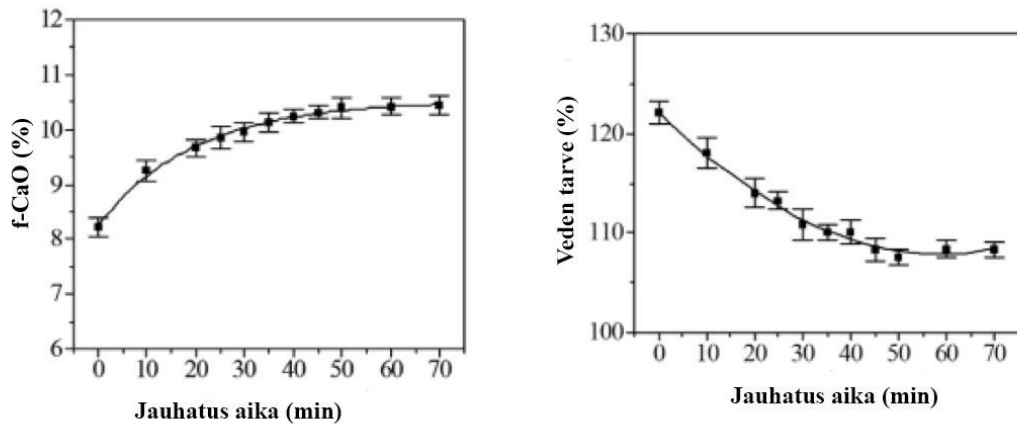
Niin kuin aikaisemmin mainittiinkin, että leijupetipolton lentotuhkien partikkelit ovat epäsäännöllisen muotoisia, eikä niillä ole säännöllistä kiderakennetta. Partikkelikoko on myös Stevens ym. (2009) tutkimuksen mukaan hyvin jakautunutta (Kuva 5). Kokoa analysoitaessa he huomasivat, että kokoluokkia oli 2,6 μm :stä 86 μm :iin. Seulonnasta havaittiin, että pienemmän koon omaavia partikkeleita oli huomattavasti enemmän (yli 70 %). Seulonnassa käytettiin kolmea eri seulakokoa: No. 100 (0,149 mm), No. 140 (0,105 mm) ja No. 200 (0,074 mm). Pienempiä partikkeleita on siis suurempi määrä. Eli leijupetipolton lentotuhka on suhteellisen hienorakeista.



Kuva 5. Mukailleen Stevens ym. (2009) seulonnan tulosta.

LOI-arvo (lost of ignition, hehkutushäviö) on myös leijupetipolton lentotuhkilla suurempi kuin tavallisimmilla C- ja F-luokan lentotuhkilla. Korkeampi LOI tarkoittaa korkeampaa hiilipitoisuutta tuhkassa, mikä heikentää pozzolaanisia ominaisuuksia.

Partikkelikokojakaumaa pystytään lentotuhkilla pienentämään jauhatuksella, joka hajottaa isompia partikkeleita pienemmiksi ja näin ollen kokojakauma tasoittuu. Kokojakauman tasoittumisen etuna on, että esimerkiksi betonin valmistuksessa vettä tarvitaan vähemmän. (Fu ym. 2006) Lisäksi kuvasta 6 huomataan, että mitä pidempi jauhatusaika on, sitä enemmän vapaata kalsiumoksidia muodostuu.



Kuva 6. Jauhatuksen vaikutus vapaaseen kalsiumoksidin määrään ja veden tarpeeseen (mukaillen Fu ym. 2006).

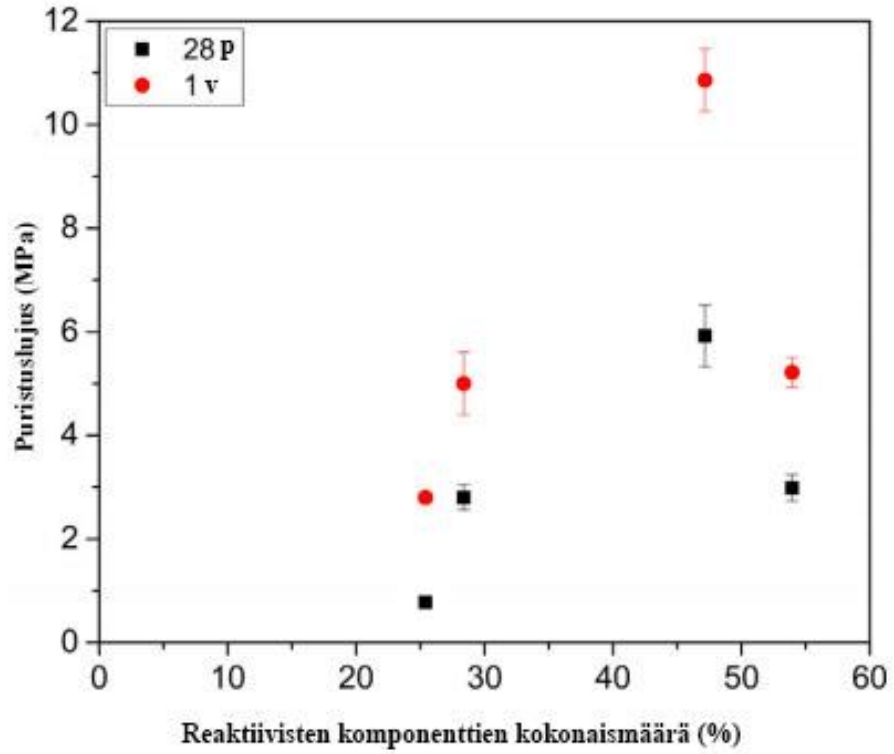
4.2.3 Itsekovettuvuus

Leijupetipolton lentotuhkien itsekovettuvuusominaisuuksia on tutkittu, jotta lentotuhka pystyttäisiin hyödyntämään mahdollisimman monipuolisesti eri sovelluksissa. On haluttu tietää tuottaako lentotuhka saman kaltaisia kovettumisominaisuuksia veteen sekoitettaessa kuin esimerkiksi Portland-sementti tai kalsiumsulfoaluminaatti-sementti. Itsekovettuminen tekee lentotuhkasta mielenkiintoisen vaihtoehdon käytettäessä esimerkiksi maaperän stabiloinnissa, maarakennuksessa, kaivoksien täyttömaan lisäaineena ja betonissa täyteaineena. Täyteaineena leijupetipolton lentotuhkaa on tutkittu paljon, mm. voidaanko sitä käyttää osana Portland sementtiä tai osana jotain muuta kalsiumrikasta ainetta. (Ohenoja ym. 2016a; Ohenoja ym. 2016b)

Tutkimuksissa on huomattu, että lentotuhkan eri ominaisuudet vaikuttavat itsekovettumiskykyyn. Mitä enemmän lentotuhkalla on reaktiivista kalsiumia, alumiinia ja piitä, sitä paremmat sen itsekovettumisominaisuudet ovat. (Ohenoja ym. 2016b) Myös partikkelikokojakauma vaikuttaa itsekovettumiskykyyn siten, että itsekovettumiskyky kasvaa partikkelikoon pienentyessä. (Ohenoja ym. 2016b) Siten jauhatuksella pystytään parantamaan itsekovettumista. Jauhatuksen jälkeen veden tarve vähenee ja kovettumisen jälkeinen puristuslujuus kasvaa. Tämä selittyy sillä, että partikkelikokojakauma pienenee. (Ohenoja ym. 2016a)

Puristuslujuuteen vaikuttaa myös reaktiivisten komponenttien määrä oikeassa suhteessa. Eli jos reaktiivista kalsiumia on liikaa, sille ei ole piitä eikä alumiinia

reaktiokumppaniksi. Näin ollen suuresta määrästä reaktiivista kalsiumia ei ole hyötyä puristuslujuudelle. (Ohenoja ym. 2016b) Kuvasta 7 huomataan reaktiivisten komponenttien vaikutus puristuslujuuteen.



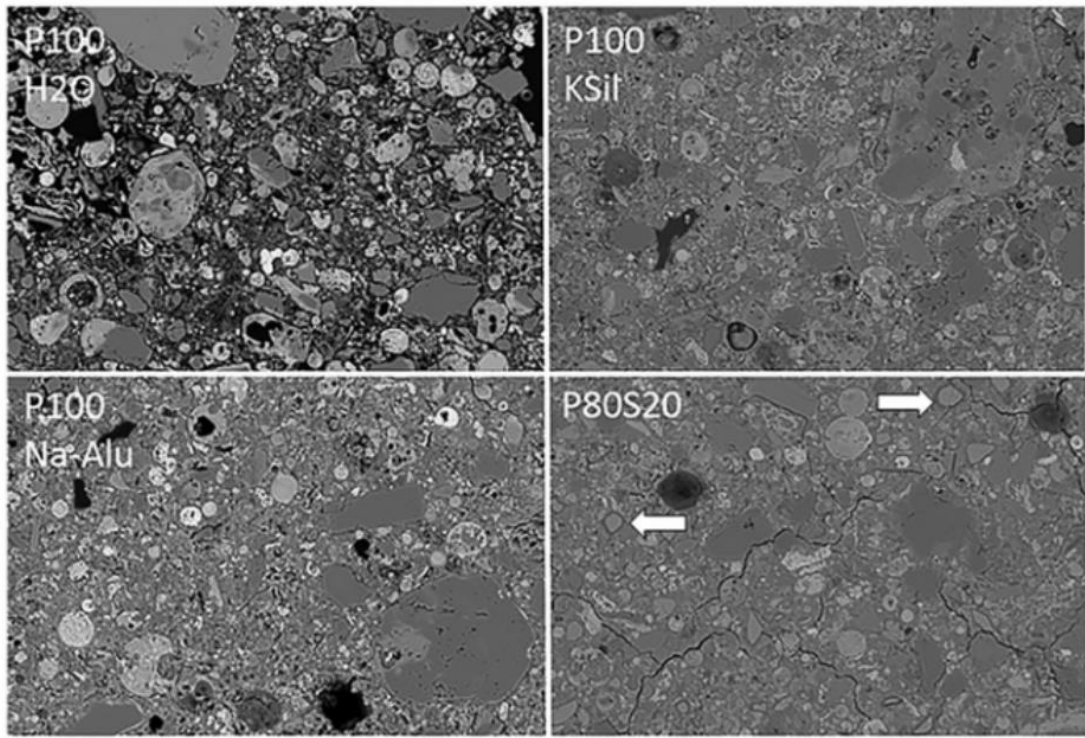
Kuva 7. Puristuslujuus reaktiivisten komponenttien funktiona (mukaillen Ohenoja ym. 2016b).

5. LEIJUPETIPOLTON LENTOTUHKIEN KÄYTTÖ

5.1 Geopolymeeriaggregaattien valmistus yhtäaikaisella rakeistuksella ja alkaliaktivoinnilla

Yksi tapa hyödyntää leijupetipolton lentuhkia on tehdä niistä geopolymeeriaggregaatteja. Aggregaatit ovat komposiittimateriaalien komponentteja, jotka kestävät puristusjännitystä ja niistä voidaan valmistaa komposiittimateriaaleja. Näitä voidaan hyödyntää sementeissä/betoneissa sekä maa- ja vesirakennustöissä. Geopolymeerejä voidaan käyttää korvaamaan tulevaisuudessa betonia. Geopolymeerit kestävät korkeita lämpötiloja, mistä on hyötyä esimerkiksi katalyyttien tukirakenteena tai uunien osina. (Tuominen 2016) Lisäksi jätteistä valmistetut sorarakeet ovat ekologisia, koska luonnolliset aggregaatit säästyvät, eikä ympäristölle synny aggregaattien louhinnasta haittaa. Aggregaatteja voidaan valmistaa rakeistamalla, agglomeroimalla sekä pelleteimalla materiaalia. Kun rakeistuksessa käytetään alkaliaktivaattoreita, voidaan välttää korkeat lämpötilat sekä CO₂ -päästöt. Lisäksi saadaan korkeat puristuslujuudet ja hyvä lämmönkestävyys. Alkaliaktivaattoreiden käytöllä tuhkien raskasmetallipitoisuudet osittain sidotaan, jolloin pystytään hyödyntämään tuhkia, joissa on raskasmetalleja. (Yliniemi ym. 2016)

Yliniemi ym. (2016) tutkimuksessa oli tavoitteena saada puu-turve lentotuhkasta rakeita käyttämällä alkaliaktivaattoria nestemäisenä sitouttajana liimaamaan partikkelit yhteen alumiinisilikaattimatriisiksi (Kuva 8). He tutkivat eri alkaliaktivaattoreiden vaikutusta ja vertasivat niitä rakeiden kestävyys. Kemialliselta koostumukseltaan Yliniemi ym. (2016) tutkimuksessa lentotuhkan koostumus vastasi pääosin kemiallisten koostumuksen taulukossa 5 olevaa CFBC3 puun ja turpeen poltosta saatua koostumusta.



Kuva 8. Elektronimikroskooppikuva rakeista (mukaillen Yliniemi ym. 2016).

Lentotuhkaa rakeistettiin käyttämällä kolmea eri nestettä alkaliaktivaattorina: kaliumsilikaattia (KSiI), natriumaluminaattia (Na-Alu sekä vettä (H_2O). Sopivin neste/kiinteä suhde löytyi väliltä 0,34 - 0,43. Yllä olevasta kuvasta 8 huomataan, että alkaliaktivaattorin käytöllä saadaan rakeisiin tiheämpi matriisi, joka parantaa kestävyysominaisuuksia. Lujimpia rakeita saatiin käyttämällä natriumaluminaattia aktivaattorina. Erilaisten sideaineiden käyttö paransi rakeiden kestävyyttä. (Yliniemi ym. 2016)

Lentotuhkan yhtäaikaaisella rakeistuksella ja alkaliaktivoinnilla voidaan parantaa tuhkan käyttöä kaatopaikalle viemisen sijasta. Jättemaksun sijasta saadaan tuloa myymällä kevytsorarakkeita eri sovellutuksiin. Kuitenkin aktivaattorin hinta ratkaisee, onko menetelmä kannattava teollisessa mittakaavassa. Täytyy kuitenkin muistaa, että rakeiden vaarallisten aineiden biokertyvyyttä täytyy tutkia ennen suuremman mittakaavan käyttöä. Juho Yliniemi (2017) osoitti väitöskirjassaan, että leijupetipolton tuhista valmistetut geopolymeeriaggregaatit ovat vertailukelpoisia kaupallisten kevytsora-aggregaattien kanssa.

5.2 Lentotuhkan käyttö sementin lisäaineena

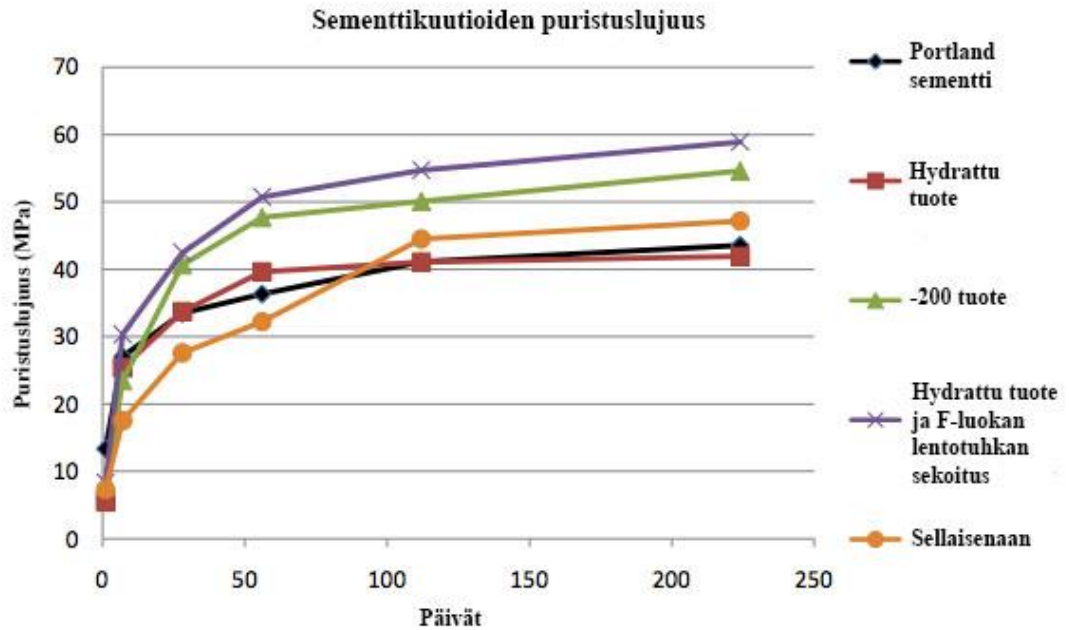
Lentotuhkan pozzolaanisten ominaisuuksien ansiosta sitä pystytään hyödyntämään sementin kaltaisissa kovettuvissa materiaaleissa. Leijupetipolton lentotuhkilla on kuitenkin korkeat sulfaatti- ja kalsiumpitoisuudet, joten niiden käyttö sementissä on haastavaa, ja lisäksi pozzolaaniset ominaisuudet heikkenevät käytettäessä matalampia lämpötiloja. Korkean sulfaattipitoisuuden vuoksi leijupetipolton lentotuhkia ei voidakaan luokitella ASTM C-818 määrittelyn mukaan C- tai F-luokan lentotuhkiin. (Robl ym. 2010) Korkea kalsiumpitoisuus antaa kuitenkin lentotuhkalle hyvät itsekovettumisominaisuudet, mikä tukee niiden hyötykäyttöä kaatopaikan sijasta.

Robl ym. (2010) tutkivat pystytäänkö leijupetipolton lentotuhkia hyödyntämään Portland-sementin lisäaineena. Lisäksi he tutkivat voidaanko lentotuhkan ominaisuuksia muuttaa yksinkertaisilla menetelmillä, jotta sementin kaltaiset ominaisuudet parantuisivat. Lentotuhkaan lisättiin vettä, jotta kalkki (CaO) saatiin muutettua portlandiitiksi (Ca(OH)₂). Veden lisäyksen jälkeen vain osa anhydridista muuttui kipsiksi. He valmistivat laastikuutioita ja betonisylintereitä ominaisuuksien tutkimista varten. Puristuslujuuden lisäksi he mittasivat pitkäkestoisen pituuden muuttumista sekä betonin/sementin lyhytaikaista kutistumista. Kuitenkin sementin lisäaineena tärkein ominaisuus on puristuslujuus.

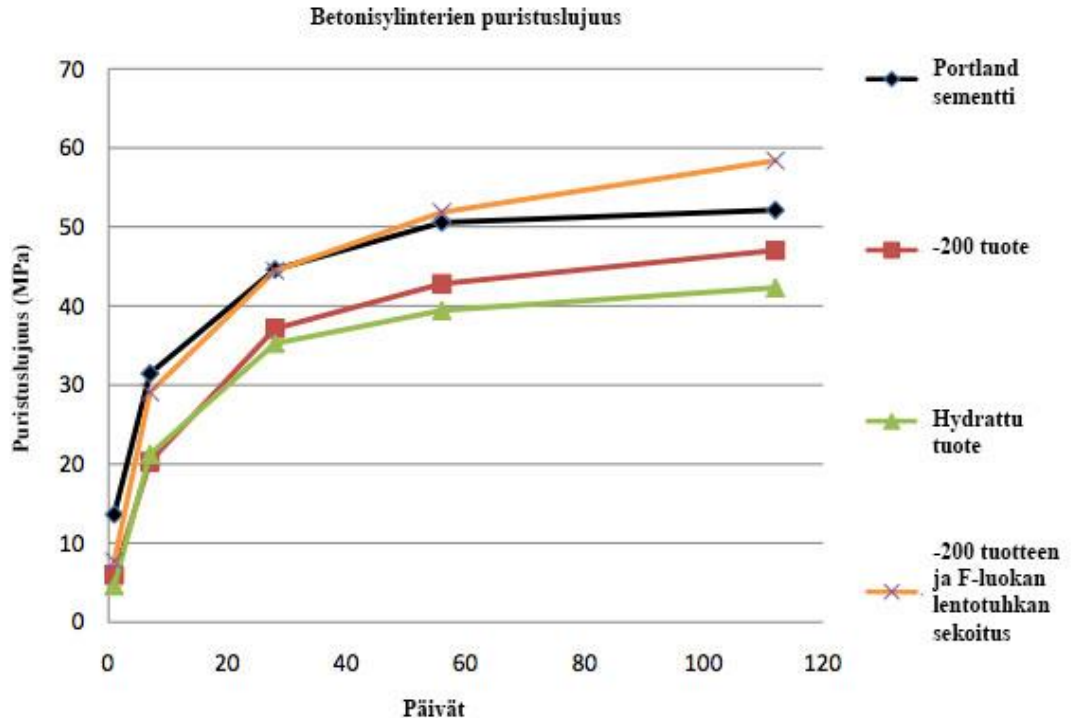
BET -pinta-alatestillä huomattiin, että leijupetipolton lentotuhkien pinta-ala on suurempi kuin hiilen pölypoltosta saatavan lentotuhkan. Tämän selittää tuhkan epäsäännöllinen kiderakenne. Leijupedin lentotuhkan pinta-alaa Robl ym. (2010) kasvattivat pesemällä tuhkaa toistuvasti sokeriutteella, joka poisti kalkkia ja anhydriittia, jolloin pinta-alaksi saatiin 22 m²/g. Vaikka lentotuhkasta on hydrattu suurin osa kalkista pois, vaikuttaa hydratoitunut kalkki vielä tuhkan reaktiivisuuteen.

Robl ym. (2010) tekivät sementtikuutiot ja betonisylinterit muutamalla variaatiolla. Ensimmäinen variaatio oli lentotuhkan käyttö sellaisenaan, toinen 200 meshin (75 µm) läpi seulottu hydrattu lentotuhka, kolmas sekoitus hydrattua leijupetipolton lentotuhkasta ja laadukkaasta F-luokan lentotuhkasta suhteella 50/50 %. Jokaiseen näytteeseen sekoitettiin vielä 20 % sementtistä ainetta. Kun sementtiä valmistettiin, eniten vettä tarvittiin ensimmäiselle variaatiolle, jossa lentotuhkalle ei siis oltu tehty toimenpiteitä. Vähiten vettä tarvitsi lentotuhkien sekoitus. Positiivisena asiana on

kuitenkin se, että veden määrät eivät kuitenkaan poikkea mahdollisesti toisistaan. Alla on esitetty kaksi kuvaajaa (Kuva 9 ja Kuva 10) puristuslujuustesteistä.



Kuva 9. Sementtikuutioiden puristuslujuus (mukaiillen Robl ym. 2010).



Kuva 10. Betonisyliinterien puristuslujuudet (mukaiillen Robl ym. 2010).

Kuvaajissa pystyakselilla on puristuslujuuden arvo ja vaaka-akselilla päivät kovettumisen aloituksesta. Parhaimman tuloksen sai variaatio, jossa oli sekoitettu leijupetipolton lentotuhkaa ja luokan F lentotuhkaa. Kuitenkin myös leijupetipolton lentotuhka sellaisenaan tai hydrattuna antaa lupaavia puristuslujuuden lukemia. Sylintereiden kutistuminenkin oli kohtuuden rajoissa (alle 0,14 %), mikä on hyvä asia käyttöä ajatellen. (Robl ym. 2010) Näiden tuloksien valossa leijupetipolton lentotuhkaa voitaisiin käyttää pozzolaanisena lisäaineena Portland-sementissä turvallisesti. Kuitenkin lentotuhkan korkeat kalsiumoksidi- ja rikkipitoisuudet aiheuttavat nykypäivänäkin ongelmia betonin kuivumisen jälkeen. Nämä pitoisuudet saattavat heikentää betonia ajan kuluessa. (Havlica ym. 1998)

Samoja tuloksia ovat osoittaneet myös Pesonen ym. (2016) käyttäen turpeen ja puun poltosta saatua lentotuhkaa. Kuitenkin heidän tulokset eivät ole yhtä vakuuttavia. Erot selittyvät lentotuhkan ominaisuuksilla, mikä johtuu poltossa käytetystä polttoaineesta. Turpeen ja puun poltosta saatua lentotuhkan puristuslujuutta sementissä voidaan parantaa emäksisellä aktivaattorilla ja lisäämällä sementtiä hieman enemmän. (Pesonen ym. 2016)

6. YHTEENVETO

Kandidaatintyön aiheena oli selvittää leijupetipoltossa muodostuvan lentotuhkan ominaisuuksia ja mahdollisia käyttömahdollisuuksia kaatopaikkasijoituksen tilalle. Huomattiin, että leijupetipoltto on potentiaalinen vaihtoehto kaikenlaisille polttoainetyypeille ekologisuutensa ansiosta. Ongelmia kuitenkin on tuottanut poltossa muodostuvan tuhkan sijoitus jätemaksujen vuoksi. Jättemaksut muodostavat valtavan menoerän teollisuudelle, mikäli tuhkalle ei löydetä uusiokäyttöä. Lisäksi, jos kaikki tuhka sijoitettaisiin kaatopaikalle, jätevuoret kasvaisivat entisestään.

Lentotuhkan hyödyntäminen alkoi, kun huomattiin, että sillä on pozzolaanisia ominaisuuksia. Pozzolaanisten ominaisuuksien ansiosta lentotuhka kovettuu itsestään betonin kaltaiseksi materiaksi. Tutkimukset ovatkin osoittaneet, että leijupetipolton lentotuhkia esikäsittelemällä pystytään saavuttamaan betonin kaltaista materiaalia. Lisäaineena lentotuhkaa pystyttäisiin käyttämään näiden tutkimuksien mukaan sementissä ja siitä voitaisiin valmistaa geopolymeerejä. Geopolymeerit ovatkin mahdollisesti tulevaisuuden rakennusmateriaalia.

Ongelmia teollisen mittakaavan käytölle muodostuu kuitenkin vielä kohtuun vähäisen tutkimuksen johdosta, mutta tutkijat ympäri maailmaa ovat kiivaasti asian äärellä. Kun tutkimustuloksia saadaan enemmän ja nähdään jo valmistettujen betonisylintereiden kestävyys ajan kuluessa, voidaan maailmaa mahdollisesti muuttaa parempaan suuntaan. Jätevuoret eivät kasvaisi teollisuuden jätetuhkasta vaan niitä pystyttäisiin hyödyntämään uudelleen.

LÄHDELUETTELO

- Alakangas, E., Hurskainen, M. & Laatikainen-Luntama, J., 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuudet [verkkodokumentti]. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T258.pdf> [viitattu 10.04.2017].
- Basu, P., 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Taylor & Francis Group, LLC, 460 s. ISBN 978-1-4200-0515-8
- Chi, M. & Huang, R., 2014. Effect of Circulating Fluidized Bed Combustion Ash on the Properties of Roller Compacted Concrete. Cement and Concrete Composites, volume 45, S. 148-156.
- Chindaprasirt, P. & Rattanasak, U., 2009. Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. Waste Management, 30(4), S. 667-672.
- CSIR-Central Building Research Institute Rorokee, 2016. Introduction [verkkodokumentti]. ENVIS Centre of Flyash. Saatavissa: <http://cbrienvic.nic.in/Database/introduction.html> [viitattu 11.05.2017].
- FINLEX, 2014. HE 126/2014, Hallituksen esitys eduskunnalle laiksi jäteverolain muuttamiseksi [verkkodokumentti]. Helsinki: Finlex. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/esitykset/he/2014/20140126> [viitattu 11.08.2017].
- Finnsementti, 2017. Tuotteet, Parmix-Silika [verkkodokumentti]. Espoo: Finnsementti Oy. Saatavissa: <http://www.finnsementti.fi/tuotteet/seosaineet-ja-silikajauheet/parmix-silika> [viitattu 11.05.2017].
- Fu, X., Li, Q., Zhai, J., Sheng, G. & Li, F., 2006. The physical-chemical characterization of mechanically-treated CFBC fly ash. Cement and Concrete Composites, 30 (3), S. 220-226.

Gibbs, B., & Hampartsoumian, E., 1984. Limiting Air Pollution from Atmospheric Fluidized Bed Compustors. Teoksessa: Basu, P. (toim.) Fluidized Bed Boilers: Design and Application. Canada: Pergamon Press, S. 131-154. ISBN 0-08-025410-1

Sheng, G., Zhai, J., Li, Q. & Li, F., 2007. Utilization of fly ash coming from a CFBC boiler co-firing coal and petroleum coke in Portland cement. Fuel, 86 (16), S. 2625-2631.

Havlica, J., Branstetr, J. & Odler, I., 1998. Possibilities of utilizing solid residues from pressured fluidized bed coal combustion (PSBC) for the production of blended cements. Cement and Concrete Research, 28 (2), S. 299-307.

Hyyppänen, T. & Raiko, R., 2002. Leijupoltto. Teoksessa: Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. (toim.) Poltto ja palaminen. Toinen painos. Jyväskylä: International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, S. 490-523. ISBN 951-666-604-3

Illikainen, M., Tanskanen, P., Kinnunen, P., Körkkö, M., Peltosaari, O., Wigren, V., Österbacka, J., Talling, B. & Niinimäki, J., 2014. Reactivity and self-hardening of fly ash from the fluidized bed combustion of wood and peat. Fuel, 135, S. 69-75.

Jokiniemi, J., Kangasmaa, K., Kurkela, E., Lyyränen, J., Valmari, T. & Zilliacus, R., 1995. 314: Tuhkan muuntuminen leijukerroskaasutuksessa ja –poltossa: Haitallisten hivenmetalien vapautuminen ja alkalien käyttäytyminen. Teoksessa: Liekki 2 Vuosikirja 1995, osa 1. Turku: Åbo Akademi Förbränningskemiska forskargruppen, S. 647-660. ISBN 951-650-524-4

Lackner, M., 2011. Combustion [verkkodokumentti]. ResearchGate. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/230218907_Combustion [viitattu 01.04.2017].

Laine-Ylijoki, J. Wahlström, M., Peltola, K., Pihlajaniemi, M. & Mäkelä, E., 2002. Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä [verkkodokumentti]. VTT Technical Research Centre of Finland. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2002/T2141.pdf> [viitattu 10.04.2017].

Moilanen, A., Nieminen, M. & Alen, R., 2002. Polttoaineiden ominaisuudet ja luokittelu. Teoksessa: Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. (toim.) Poltto ja palaminen. Toinen painos. Jyväskylä: International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, S. 117-140. ISBN 951-666-604-3

Ohenoja, K., Tanskanen, P., Peltosaari, O., Wigren, V., Österbacka, J. & Illikainen, M., 2016a. Effect of particle size distribution on the self-hardening property of biomass-peat fly ash from a bubbling fluidized bed combustion. *Fuel Processing Technology*, 148, S. 60-66.

Ohenoja, K., Tanskanen, P., Wigren, V., Kinnunen, P., Körkkö, M., Peltosaari, O., Österbacka, J. & Illikainen, M., 2016b. Self-hardening of fly ashes from a bubbling fluidized bed combustion of peat, forest industry residuals, and wastes. *Fuel*, 165, S. 440-446.

Pesonen, J., Yliniemi, J., Kuokkanen, T., Ohenoja, K. & Illikainen, M., 2016. Improving the hardening of fly ash from fluidized-bed combustion of peat and wood with the addition of alkaline activator and Portland cement. *Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials*, 46 (1), S. 82-88.

Robl, T., Mahboub, K., Stevens, W. & Rathbone, R., 2010. Fluidized bed combustion ash utilization: CFBC fly ash as a pozzolanic additive to Portland cement concrete. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona, S. 169-177.

Saastamoinen, J., 2002. Kiinteän polttoaineen palaminen ja kaasutus. Teoksessa: Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. (toim.) Poltto ja palaminen. Toinen painos. Jyväskylä: International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, S. 186-232. ISBN 951-666-604-3

Sarker, P. K., 2013. Fly Ash: Sources, Applications and Potential Environments Impacts. New York: Nova Science Publishing. 447 s. ISBN 978-162-948-068

Scala, F., 2013. Fluidized bed technologies for near-zero emissions combustion and gasification. Italy: Woodhead Publishing. 1068 s. ISBN 978-985-709-541-1

Skifvars, B. J. & Hupa, M., 2002. Tuhka, kuonaantuminen, likaantuminen ja korroosio. Teoksessa: Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. (toim.) Poltto ja palaminen. Toinen painos. Jyväskylä: International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, S. 490-521. ISBN 951-666-604-3

Stevens, W., Robl, T. and Mahboub, K. 2009. The Cementitious and Pozzolanic Properties of Fluidized Bed Combustion Fly Ash. 3rd World of Coal Ash, WOCA Conference, Lexington.

Tikkanen, S. & Lötjönen, K., 2013. Voimalaitosten tuhka hyötykäyttöön: vanhoille turvesoille kasvatetaan metsää [verkkodokumentti]. YLE. Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-6899345> [viitattu 11.08.2017].

Tuominen, R., 2016. Geopolymeerit muuttavat maailmaa [verkkodokumentti]. Oulu: Oulun Yliopisto. Saatavissa: <http://www oulu.fi/yliopisto/node/41024> [viitattu 01.07.2017].

Wied, E. & Glezerman, J., 1989. Fluidized bed combustion. Patenttinro 07/268,622.

WWF, 2015. Helsingin energiaratkaisu [verkkodokumentti] Helsinki: WWF Suomi. Saatavissa: <https://wwf.fi/vaikuta-kanssamme/helsingin-energiaratkaisu/> [viitattu 11.08.2017].

Yliniemi, J., 2017. Alkali Activation-granulation of fluidized bed combustion fly ashes [väitöskirja]. Oulu: Oulun Yliopisto. ISBN 978-952-62-1562-4

Yliniemi, J., Nugteren, H., Illikainen, M., Tiainen, M., Weststrate, R. & Niinimäki, J., 2016. Lightweight aggregates produced by granulation of peat-wood fly ash with alkali activator. *International Journal of Mineral Processing*, 149, S. 42-49.