

SIVUTUOTEKALKKIEN HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Case: Schaefer Kalk Finland Oy



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Forssa, kestävä kehitys

kevät, 2019

Meiju Harjula

Kestävä kehitys
Forssa

Tekijä	Meiju Harjula	Vuosi 2019
Työn nimi	Sivutuotekalkkien hyötykäyttömahdollisuudet Case: Schaefer Kalk Finland Oy	
Työn ohjaajat	Sanna Hakkarainen, Rauni Varkia	

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja oli Schaefer Kalk Finland Oy. Yritys valmistaa paperiteollisuudelle erilaisia valkaisu- ja täyteaineita. Schaefer Kalk Finland Oy toimii Kouvolassa UPM Kymin tehdasalueella. Työn tavoitteena oli selvittää hyötykäyttömahdollisuuksia yrityksen toiminnasta syntyville sivutuotekalkeille, joita Schaefer Kalkin PCC-laitokselta syntyy vuosittain noin 4000–4500 tonnia. Koska laitokselta syntyvä virta on suuri, selvitykseen valittiin kohteita, joiden tarve vastaavanlaisille tuotteille on volyymiltään suuri.

Tutkimus suoritettiin kirjoituspöytätyönä. Kirjoituspöytätyön jälkeen tehtiin puolistrukturoituja haastatteluita sellaisille laitoksille ja muille kohteille, joiden tiedettiin käyttävän toiminnassaan vastaavanlaisia tuotteita. Haastateltuja pyydettiin arvioimaan tuotteiden ominaisuuksien ja pitoisuuksien perusteella niiden soveltuvuutta käyttötarkoitukseen. Haastatteluissa todettiin tuotteiden tarvitsevan käyttökokeen aina kuhunkin kohteeseen, jotta soveltuvuus voidaan arvioida. Haastatteluiden lisäksi tehtiin myös internetissä kyselylomake sivutuotteita koskien sellaisille toimijoille, joiden tiedettiin käyttävän toiminnassaan kalkkituotteita.

Tutkimuksen tulokset osoittivat, että vastaavanlaisten tuotteiden hyötykäyttökohteita on raakavesilaitoksilla, jätevesilaitoksilla, teollisuusvesien käsittelyssä ja selluntuotantolaitoksilla. Lisäksi sopivia käyttökohteita löytyi maanparannusaineiden valmistuksesta. Tutkimuksessa sivutuotekalkkien todettiin olevan Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 määrättyjen haitallisten enimmäispitoisuuksien perusteella sellaisenaan maanparannustarkoituksiin soveltuvaa.

Avainsanat Sivutuotekalkki, sammutettu kalkki, poltettu kalkki, hyötykäyttö

Sivut 38 sivua, joista liitteitä 4 sivua

Sustainable development

Forssa

Author	Meiju Harjula	Year 2019
Subject	Utilization possibilities of by-product limes Case: Schaefer Kalk Finland Oy	
Supervisors	Sanna Hakkarainen, Rauni Varkia	

ABSTRACT

The aim of this thesis was to clarify the utilization possibilities of the by-product limes which originate from Schaefer Kalk Finland Oy PCC-factory, the commissioner of the thesis. The company produces different bleaches and fillers to paper industry and it is located on the UPM Kymi factory district.

Because the stream volume of the by-product lime is wide at Schafer Kalk; i.e. 4000-4500 tonnes a year, the research subjects (potential clients) were selected by the equivalent volume demand on similar products.

The research work was carried out as a desk study. After that semi-structured interviews were sent to the factories and other companies which were known for their usage of similar products. Interviewees were asked to estimate both the quality and suitability of the Schaeref Kalk by-product lime in their processes. Additionally an internet questionnaire were made and sent to companies which were known for their usage of lime products. The questions were about usage of lime products and the quality and suitability of the Schaeref Kalk by-product lime in their processes.

As a result, suitable potential clients for the usage of lime were found in the fields of household water treatment plants, wastewater treatment plants, industrial water treatment plants, pulp industry and soil improvement material production. The study indicated that by-product limes were as such applicable to soil improvement. Even the harmful concentration of the lime was under the set values and limits given in the statutes published by the Ministry of Agriculture and Forestry.

Keywords byproduct lime, lime, burnt lime, utilization

Pages 38 pages including appendices 4 pages

KÄSITTEET

Alkalisiteetti tarkoittaa veden kykyä neutraloida happo tiettyyn pH-arvoon.

Asiditeetti tarkoittaa veden kykyä neutraloida vahva emäs tiettyyn pH-arvoon.

Kalsiumhydroksidi eli sammutettu kalkki syntyy, kun kalsiumoksidiin lisätään vettä. (Ca (OH)_2)

Kalsiumoksidilla tarkoitetaan poltettua kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia. (CaO)

Kaustisointi tarkoittaa prosessia, jossa soodakattilasta syntyvästä sulasta erotettu viherlipeä muutetaan poltettua kalkkia käyttäen valkolipeäksi, jolloin kemikaalit voidaan saattaa uudelleen kiertoon (Valmet, n.d.)

Kestävä kehitys tarkoittaa jatkuvaa ja ohjattua muutosta, jonka päämäärä on turvata nykyisille ja tuleville sukupolville hyvät elinolot maapallolla. Kestävän kehityksen mukaisessa päätöksenteossa otetaan huomioon tasavertaisesti talous, ihminen ja ympäristö.

Kiertotalous tarkoittaa talousmallia, joka perustuu jatkuvan materiaalin ostamisen sijaan jakamista, vuokraamista ja kierrättämistä sisältävien palveluiden käyttämiseen. Kiertotalouden toimintamalleja on muun muassa jätteen minimointiin tähtäävä tuote- ja palvelusuunnittelu.

PCC on lyhenne sanoista Precipitated Calcium Carbonate eli saostettu kalsiumkarbonaatti. (Nordkalk, n.d.)

Sivutuotteeksi luokitellaan aine tai esine, joka syntyy tuotannossa, jonka ensisijaisena tarkoituksena ei ole tämän aineen/esineen valmistaminen. (Jätelaki 646/2011§ 5)

Spesiaatio tarkoittaa eri alkuainemuotojen ja -lajien tunnistamista tutkittavasta materiaalista. Spesiaatiolla tarkoitetaan myös alkuainepitoisuuden määrittämistä tutkittavasta materiaalista.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	SCHAEFER KALK FINLAND OY	2
3	SIVUTUOTEKALKKI	3
3.1	Sammutettu kalkki	4
3.1.1	Kalsiumhydroksidin reaktiot muiden aineiden kanssa	5
3.1.2	Kuljetus ja varastointi	5
3.1.3	Näyteanalyysi	5
3.2	Poltettu kalkki	6
3.2.1	Kalsiumoksidin reaktiot muiden aineiden kanssa.	7
3.2.2	Kuljetus ja varastointi	8
3.2.3	Näyteanalyysi	8
4	SIVUTUOTTEIDEN TÄMÄNHETKINEN HYÖTYKÄYTTÖ	9
5	SIVUTUOTTEITA OHJAAVA LAINSÄÄDÄNTÖ	10
5.1	Ympäristönsuojelulaki ja sen nojalla myönnetty ympäristölupapäätös	10
5.2	Jätelaki 646/2011	11
5.3	Lannoitevalmistelaki	12
5.4	REACH-asetus	12
6	TUTKIMUSMENETELMÄ	13
7	HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET	14
7.1	Raakaveden alkalointi	14
7.2	Happamien valumavesien neutralointi	15
7.3	Yhdyskuntien jäteveden puhdistus	16
7.4	Lietteiden kalkkistabilointi	16
7.5	Maanparannuskalkitus ja rakennekalkitus	17
7.5.1	Rakennekalkitus	18
7.5.2	Maanparannuskalkitus	19
7.6	Tuhkapitoinen kalkitusaine	20
7.6.1	Tuhkalannoitteen kriteerit	20
7.6.2	Tuhkan itsekovettaminen	21
7.7	Keittokemikaalien kierrätys selluntuotannossa	23
7.8	Pölyämisen ehkäiseminen kaivostoiminnassa	23
7.9	Savukaasujen puhdistus jätteenpolttolaitoksilla	23
8	KYSELY JA HAASTATTELUT	24
8.1	Sammutettu kalkki: raakaveden alkalointi	25
8.2	Sammutettu kalkki: yhdyskuntajätevesien puhdistus	25
8.3	Sammutettu kalkki: valumavesien neutralointi kaivosteollisuudessa	26
8.4	Sammutettu kalkki: tuhkan rakeistus	26
8.5	Poltettu kalkki ja sammutettu kalkki: rakennekalkitus ja maanparannuskalkitus 26	
8.6	Poltettu kalkki: keittokemikaalien kierrätys selluntuotannossa	27

9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	28
9.1	Hyötykäyttökohteet	28
9.2	Kestävä kehitys	29
9.3	Logistiikka.....	30
	LÄHTEET	31

Liitteet

Liite 1 Kyselylomake

1 JOHDANTO

Tämän työn tavoitteena oli selvittää erilaisia kierrätyksen kannalta sopivia hyötykäyttökohteita Schaefer Kalk Finland Oy:n PCC-laitoksen toiminnasta syntyville kalkkipohjaisille sivutuotteille. Schaefer Kalk Finland Oy:ltä syntyy sivutuotekalkkia tasaisena virtana. Vuotuinen virta on noin 4000–4500 tonnia (Katajala, 2018). Ympäristöluvan mukaisesti sivutuotekalkit tulee ohjata hyötykäyttöön sellaisenaan (KAS-2004-Y-491-111, s. 9). Mikäli hyötykäyttö estyy, jakeet voidaan läjittää enintään kolmeksi vuodeksi (KAS-2004-Y-491-111, s. 9). Tällä hetkellä sivutuote virtaa kokonaisuudessaan yhteen hyötykäyttökohteeseen, joten sivutuotteiden materiaalivirran tulevaisuus voi helposti vaarantua.

Työn aihe on rajattu eri hyötykäyttömahdollisuuksien kartoittamiseen. Työn tutkimusmenetelmä on eksploratiivinen. Se sisältää kirjoituspöytä-tutkimuksen, kyselyn ja haastatteluosuuden. Työssä perehdytään toimek-siantajan yritykseen, sivutuotteiden syntyyn, sivutuotteiden ominaisuuksiin ja tämän hetkiseen hyötykäyttöön. Kirjoituspöytä-tutkimuksella selvitettiin vastaavanlaisten tuotteiden hyötykäyttökohteita käyttämällä ole-massa olevaa tutkimustietoa. Kyselyllä ja haastatteluilla selvitettiin sivu-tuotteiden soveltuvuutta erilaisiin teollisuusprosesseihin ja muihin mah-dollisiin käyttötarkoituksiin.

Työn keskeisimpänä tavoitteena oli tuottaa tilaajalle lopputyö, joka antaa uusia näkökulmia sivutuotteiden hyötykäyttömahdollisuuksista. Työn on tarkoitus luoda pohja uusille aiheeseen liittyville tutkimuksille.

2 SCHAEFER KALK FINLAND OY

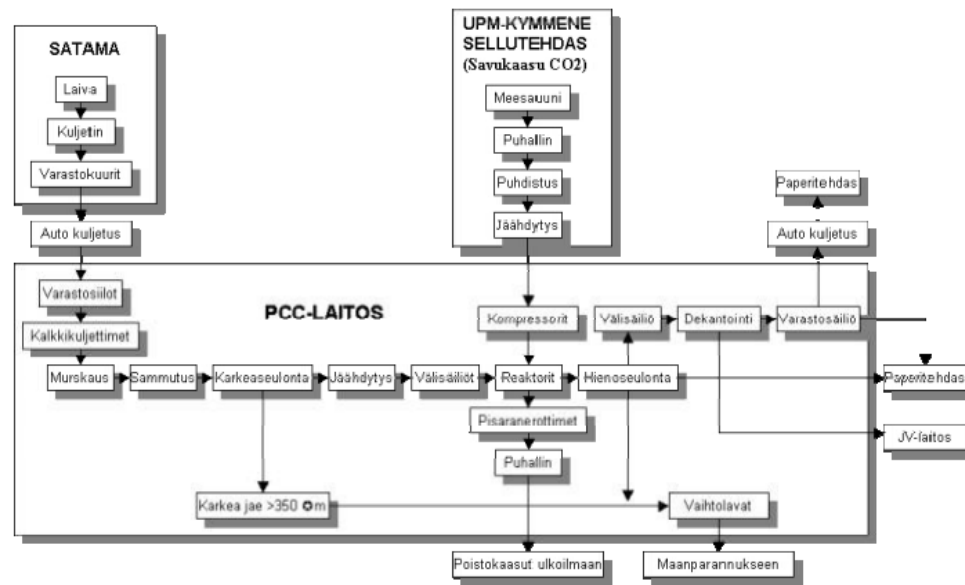
Schaefer Kalk Finland Oy on 100 % saksalaisen Schaefer Kalk GmbH & Co KG:n omistama tytäryhtiö. Schaefer Kalk Finland Oy:n toimiala on saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC), sekä muiden kalkkipohjaisten tuotteiden tuotanto ja jakelu. Tuotteita käytetään paperiteollisuudessa täyte- ja pigmentointiaineina. Schaefer Kalk Finland Oy toimittaa tuotteitaan UPM-Kymmene Kuusankosken ja UPM-Kymmene Jämsänkosken laitoksille. (Katajala, 2018. Schaefer Kalk, 2018.)

Yrityksen PCC-laitos sijaitsee UPM-Kymmene Oyj Kymin Kuusaanniemen tehdasalueella Kuusankoskella. Schaefer Kalk Finland aloitti toimintansa Kuusankoskella 2007 yrityskaupan seurauksena. Ennen Schaefer Kalkia PCC-laitoksen omisti J.M. Huber Finland Oy. (Katajala, 2018; Schaefer Kalk, 2018.)

Kuusaanniemen tehdasalueella sijaitsevalla on site PCC-laitoksella toimii kaksi tuotantolinjaa, jotka tuottavat kalsiumkarbonaattia 120 000 Mt/a Laitoksen kapasiteetti on 170 000 Mt/a. Laitos tuottaa saostettua kalsiumkarbonaattia ja johdannaistuotteita. Tuotteita ovat mm. S-PCC, Coarse and Fine R-PCC, C-PCC & Aragonite PCC. (Schaefer Kalk, 2018.)

Laitos käyttää raaka-aineenaan poltettua kalkkia, jota varastoidaan 250 tonnin varastosiiloissa. Siiloja on neljä kappaletta. Varastosiilosta poltettu kalkki siirtyy kuljettimen avulla murskaukseen, jonka jälkeen kalkki sammutetaan. Sammutettu kalkki karkeusseulotaan, jolloin karkeampi sivutuotekalkki poistuu prosessista. Ennen reaktoria prosessiin jäänyt aines jäädytetään ja välisäilötään. Reaktorissa sammutettu kalkki karbonoidaan hiilidioksidin avulla. Prosessissa käytetty hiilidioksidi on peräisin UPM-Kymmenen sellutehtaan meesauunista. Hiilidioksidi johdetaan prosessiin puhdistuksen ja jäädytyksen jälkeen kompressorien kautta. Reaktorin jälkeen materiaali hienoseulotaan, jolloin reagoimaton hienojakoisempi sivutuotekalkki poistuu prosessista. Seulonnan jälkeen PCC toimitetaan putkitoimituksella asiakkaan varastosäiliöön. Laitoksen prosessikaa-
vio on esitetty sivulla 3 kuvassa 1. (KAS-2004-Y-491-111.)

Kuusankosken PCC-Laitoksen lohkokaavio



Kuva 1. Prosessikaavio (KAS-2004-Y-491-111).

PCC-laitoksella on mahdollisuus toimia 365 päivänä vuodessa, mutta toiminta riippuu UPM:n paperitehtaan käynnistä. Työaikamuotona on TAM37, eli työtä tehdään aamu-, ilta- ja yövuoroissa. Laitoksen tuotanto on näin ympärivuorokautista. (KAS-2004-Y-491-111.)

3 SIVUTUOTEKALKKI

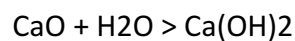
Kalkkia Schaefer Kalk Oy:n PCC-laitokselta syntyy sivutuotteena vuodessa noin 4000–4500 tonnia. Sivutuotteita syntyy pääsääntöisesti kahdenlaista: hienoa sammutettua sivutuotekalkkia, noin 1500–2000 tn/a ja karkeaa poltettua sivutuotekalkkia noin 2000–2500 tn/a. (Schaefer Kalk Oy, n.d.)

Sivutuotekalkit johdetaan prosessista siirtolavoille, joiden kantavuus on 15 tonnia. Vuorokaudessa kalkkia syntyy 10–30 tonnia riippuen tuotantomäärästä. Lavoja tyhjenetään noin 1–2 kertaa vuorokaudessa. Laitokselta lähtevä sivutuotekalkki punnitaan UPM Kymin tehtaan mitta-aseman vaa'alla. Schaefer Kalk Oy:n sivutuotekalkkien laatua ja materiaalivirtaa valvotaan ympäristöluvan velvoiteraportoinnin puitteissa. (Schaefer Kalk, n.d.)

3.1 Sammutettu kalkki

Schaefer Kalk Finland Oy:n PCC-laitokselta syntyy sivutuotteena sammutettua reagoimatonta kalkkia eli kalsiumhydroksidia noin 1500 – 2000 tn vuodessa. Kalsiumhydroksidi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) syntyy, kun poltettuun kalkkiin (CaO) lisätään vettä (Kudlacz, 2013). Reaktioyhtälö kalsiumhydroksidin muodostumisesta on esitetty kaavassa 1. Kalsiumhydroksidin yleiset fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Kalsiumhydroksidille asetetut vaaralausekkeet on esitetty taulukossa 2. (Schaefer Kalk, 2015).

Kaava 1. Kalsiumhydroksidin muodostumisesta (Kudlacz, 2013).



Taulukko 1. Kalsiumhydroksidin yleisiä fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia (Isvet, 2010; Schaefer Kalk, 2015).

Fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia	
Olomuoto	Kiinteä, jauhe
Väri	Kulloisenkin spesifikaation mukaan
Haju	Hajuton
pH	12,4
Vesiliukoisuus	0,798g/l

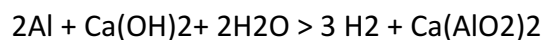
Taulukko 2. Kalsiumhydroksidille asetetut vaaralausekkeet (Isvet, 2010).

Vaaralausekkeet
H315 Ärsyttää ihoa
H318 Vaurioittaa vakavasti silmiä
H335 Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä

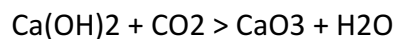
Kalsiumhydroksidi aiheuttaa ihmiselle hengitysteiden ärsytystä, kuten kurkkukipua, yskää, hengenahdistusta, limakalvovaurioita ja jopa keuhkotulehdusta. Ihoa kalsiumhydroksidi ärsyttää esimerkiksi aiheuttamalla punoitusta, polttavaa tunnetta ja kipua. Nieltynä kalsiumhydroksidi aiheuttaa ruuansulatuskanavan syövytysvammoja. Silmään joutuessaan kalsiumoksidin voi johtaa silmän pysyvään vahingoittumiseen ja sokeuteen. Kalsiumhydroksidin työhygieeninen raja-arvo pitkäaikaisessa altistumisessa DNEL (derived no -effect level) eli vaikutukseton altistumistaso on 1 mg/m³ ja lyhytaikaisessa vaikutuksessa 4 mg/m³ (Työsuojeluhallinto, 2017.)

3.1.1 Kalsiumhydroksidin reaktiot muiden aineiden kanssa

Kaava 2. Kalsiumdihydroksidi reagoi alumiinin kanssa kosketuksissa ollessaan muodostaen vetykaasua. (Chemical Aid, n.d.)



Kaava 3. Hiilidioksidin kanssa kalsiumdihydroksidi reagoi muodostaen kalsiumkarbonaattia ja vettä (Kudlacz, 2013).



Kaava 4. Kalsiumdihydroksidi reagoi happojen kanssa muodostaen kalsiumsuoloja. Esim. suolahapon kanssa muodostaen kalsiumkloridia (Sippu, 2019).



3.1.2 Kuljetus ja varastointi

Kalsiumhydroksidia ei ole luokiteltu vaaralliseksi tie-, rautatie- tai merikuljetukselle. Tavanomaisissa käyttö- ja varastointiolosuhteissa kalsiumhydroksidi on kemiallisesti vakaata. Tuote on varastoitava kuivassa tilassa ja vältettävä kosketusta ilman ja kosteuden kanssa. Kalsiumhydroksidi syövyttää alumiinia, joten kuljetuksessa tai varastoinnissa ei tule käyttää alumiinia. Tuote reagoi vahvasti nitroyhdisteisiin, fosforiin, happoihin ja malleiininhydriidiin. (Isvet, 2010.)

3.1.3 Näyteanalyysi

Schaefer Kalkin kalsiumhydroksidista otettiin näytte 22.8.2018, joka lähetettiin Eurofins Viljavuuspalvelulle analysoitavaksi. Analyysi valmistui 27.8.2018. Taulukossa 3 on esitetty Schaefer Kalkin kalsiumhydroksidin maanparannusaineet ja taulukossa 4 muut ominaisuudet.

Taulukko 3. Schaefer Kalkin sivutuotekalkin maanparannusaineet. Näyte otettu 22.8.2018, analysoitu 27.8.2018 Eurofins Viljavuuspalvelun toimesta.

Alkuaine	Määrä	Yksikkö
Fosfori (P)	30	mg/kg ka
Kalium (K)	<1	g/kg ka
Kalsium (Ca)	380	g/kg/ ka
Magnesium (Mg)	5,6	g/kg ka
Arseeni (As)	<5,0	mg/kg ka
Kadmium (Cd)	0,19	mg/kg ka
Kromi (Cr)	6,6	mg/kg ka
Kupari (Cu)	2,1	mg/kg ka
Elohopea (Hg)	<0,07	mg/kg ka
Nikkeli (Ni)	3,6	mg/kg ka
Lyijy (Pb)	<2,0	mg/kg ka

Taulukko 4. Muut ominaisuudet. Näyte otettu 22.8.2018, analysoitu 27.8.2018 Eurofins Viljavuuspalvelun toimesta.

Neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	43,7	%
Nopeavaikutteinen neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	39,8	% Ca
Seulakoko, jossa läpäisy 50 %	1,0	mm
Seulakoko, jossa läpäisy 100 %	>8,0	mm
Kuiva-aine	62,1	%
Kosteus	37,9	%
Tilavuuspaino	1600	kg/m ³

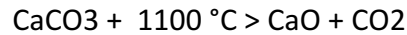
3.2 Poltettu kalkki

Poltettua sivutuotekalkkia eli kalsiumoksidia syntyy Schaefer Kalkin PCC-laitokselta noin 2000–2500tn/a. Karkea jae erotellaan sammutusprosessissa reagoimattomana aineksena. Karkea aines sisältää poltettua kalkkia, reagoimatonta kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia, muuta kiviainesta ja hiekkaa. (Katajala, 2018).

Kalsiumoksidia (CaO, poltettu kalkki, sammuttamaton kalkki, kalsinoitu kalkkikivi) syntyy kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia (CaCO₃) poltettaessa. Kun kalkkikiveä poltetaan yli 1100 celsiusasteen lämpötilassa, se hajoaa kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi (CO₂) (Nordkalk, n.d.a.) Polttouunista tullessaan kalsiumoksidi ulkonäöltään valkoista, vaalean keltaista tai harmaata rietta tai jauhetta. Reaktioyhtälö kalsiumoksidin muodostumisesta on esitetty kaavassa 5. Kalsiumoksidin yleiset fysikaaliset ja kemialliset

ominaisuudet on esitetty taulukossa 5. Kalsiumoksidille asetetut vaaralausekkeet on esitetty taulukossa 6. (Kilpinen, 2016.)

Kaava 5. Reaktioyhtälö kalsiumoksidin muodostumisesta (Nordkalk, n.d.a.).



Taulukko 5. Kalsiumoksidin yleisiä fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia (Isvet, 2010; Schaefer Kalk, 2015).

Fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia	
Olomuoto	Kiinteä, jauhe
Väri	Kulloisenkin spesifikaation mukaan
Haju	Hajuton
pH	12,5
Vesiliukoisuus	1,2g/l

Taulukko 6. Kalsiumoksidille asetetut vaaralausekkeet (Isvet, 2010).

Vaaralausekkeet
H315 Ärsyttää ihoa
H318 Vaurioittaa vakavasti silmiä
H335 Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä

Kalsiumoksidipöly aiheuttaa ihmiselle hengitysteiden ärsytystä, kuten kurkkukipua, yskää, hengenahdistusta, limakalvovaurioita ja jopa keuhkotulehdusta. Ihoa kalsiumoksidi ärsyttää esimerkiksi aiheuttamalla punoitusta, polttavaa tunnetta ja kipua. Nieltynä kalsiumoksidi muuttuu keskivahvaksi emäkseksi eli kalsiumhydroksidiksi, joka aiheuttaa ruuansulatuskanavan syövytysvammoja. Silmään joutuessaan kalsiumoksidi voi johtaa silmän pysyvään vahingoittumiseen ja sokeuteen. Kalsiumoksidin työhygieeninen raja-arvo pitkäaikaisessa altistumisessa DNEL (derived no-effect level) eli vaikutukseton altistumistaso on 1 mg/m³ ja lyhytaikaisessa vaikutuksessa 4 mg/m³ (Työsuojeluhallinto, 2017.)

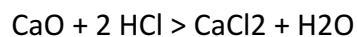
3.2.1 Kalsiumoksidin reaktiot muiden aineiden kanssa.

Kalsiumoksidi on hygroskooppista, eli se sitoo itseensä vettä. Kalsiumoksidi voi esimerkiksi reagoida ilman- ja maaperän kosteuden kanssa. Reaktio on eksoterminen eli se synnyttää lämpöä, joka voi sytyttää palavan materiaa-

lin, vaikka itsessään kalsiumoksidi ei ole syttyvää. Veden kanssa reagoidessaan kalsiumoksidi muodostaa kalsiumhydroksidia. Reaktio kalsiumhydroksidin muodostumisesta esitetty kaavassa 1. (Työterveyslaitos, n.d.)

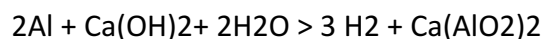
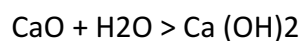
Kalsiumoksidi reagoi happojen kanssa eksotermisesti muodostaen reaktiossa kalsiumsuoloja. Kaavassa 6 on esitetty esimerkkinä kalsiumoksidin ja suolahapon välinen reaktio, jossa muodostuu kalsiumkloridia ja vettä. (Valjakka, n.d.)

Kaava 6. Kalsiumoksidin ja suolahapon välinen reaktio. Lopputuotteena kalsiumkloridi ja vesi. (Valjakka, n.d.)



Kosteuden ja alumiinin kanssa kosketuksissa ollessa kalsiumoksidi muodostaa vetykaasua. Kaavassa 7 on esitetty kalsiumoksidin, veden ja alumiinin välinen reaktio. (Chemical Aid, n.d.).

Kaava 7. Kalsiumoksidin, veden ja alumiinin välinen reaktio. (Chemical Aid, n.d.).



3.2.2 Kuljetus ja varastointi

Kalsiumoksidia ole luokiteltu vaaralliseksi tie- ja rautatiekuljetuksille. Varastoinnissa ja kuljetuksessa vältettävä veden kanssa kosketuksiin pääsemistä. Kuljetuksen vaaraluokka on 8 Syövyttävät aineet ja luokituskoodi C6 Epäorgaaniset kiinteät aineet. (SMA Mineral Oy, 2018.)

3.2.3 Näyteanalyysi

Schaefer Kalkin kalsiumoksidista otettiin näyte 22.8.2018, joka lähetettiin Eurofins Viljavuuspalvelulle analysoitavaksi. Analyysi valmistui 27.8.2018. Taulukossa 7 on esitetty Schaefer Kalkin kalsiumoksidin maanparannusaineet ja taulukossa 8 muut ominaisuudet.

Taulukko 7. Schaefer Kalkin sivutuotekalkin maanparannusaineet. Näyte 22.8.2018. Näytteen analysoija Eurofins Viljavuuspalvelu Oy.

Alkuaine	Määrä	Yksikkö
Fosfori (P)	26	mg/kg ka
Kalium (K)	<1	g/kg ka
Kalsium (Ca)	330	g/kg ka
Magnesium (Mg)	3,6	g/kg ka
Arseeni (As)	<5,0	mg/kg ka
Kadmium (Cd)	0,14	mg/kg ka
Kromi (Cr)	4,7	mg/kg ka
Kupari (Cu)	1,8	mg/kg ka
Elohopea (Hg)	<0,07	mg/kg ka
Nikkeli (Ni)	3,3	mg/kg ka
Lyijy (Pb)	<2,0	mg/kg ka
Vanadiini (V)	11	mg/kg ka
Sinkki (Zn)	16	mg/kg ka

Taulukko 8. Muut ominaisuudet. Näyte otettu 22.8.2018, analysoitu 27.8.2018 Eurofins Viljavuuspalvelun toimesta.

Neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	41,1	%
Nopeavaikutteinen neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	15,0	% Ca
Seulakoko, jossa läpäisy 50 %	4,0	mm
Seulakoko, jossa läpäisy 100 %	>8,0	mm
Kuiva-aine	88,4	%
Kosteus	11,6	%
Tilavuuspaino	1400	kg/m ³

4 SIVUTUOTTEIDEN TÄMÄNHETKINEN HYÖTYKÄYTTÖ

Schaefer Kalkin tuotannosta syntyvät sivutuotekalkit ohjataan tällä hetkellä kokonaisuudessaan Nordkalk Oy Ab:lle, joka valmistaa ja myy erilaisia kalkkikivipohjaisia tuotteita (Katajala, 2018). Sammutetusta kalkista valmistettuja tuotteita Nordkalk markkinoi muun muassa rakentamisteollisuuteen, vesienkäsittelyyn ja maatalouteen. Schaefer Kalkilta syntyvät sivutuotevirrat sekoitetaan sellaisenaan maanparannuskalkin sekaan (Katajala, 2019).

Scharfer Kalk teki joulukuussa 2017 yhteistyössä Nordkalk Oy Ab:n kanssa sammutetun sivutuotekalkin rakeistuskokeita. Kokeessa Schaefer Kalkin sammutettuun kalkkiin lisättiin kalsiumoksidipölyä. Kokeessa 1500 gramman sammutetun kalkin annokseen sekoitettiin asteittain kalsiumoksidipölyä. Kokeissa huomattiin, että kun sammutettuun kalkkiin lisätään CaO pölyä noin 17 % kokonaismassasta, sivutuote alkaa muodostamaan granuliteita. Kun tuotteeseen lisättiin CaO pölyä noin 30 % kokonaismassasta, sivutuotteesta muodostui suhteellisen kuivaa ja helposti käsiteltävää. Rakeistusta ei ole toteutettu laajemmassa mittakaavassa, sillä Schaefer Kalkin omasta prosessista ei synny vastaavaa pölyä, jota kokeessa käytettiin (Katajala, 2019).

5 SIVUTUOTTEITA OHJAAVA LAINSÄÄDÄNTÖ

Sivutuotteiden hyötykäyttöä ohjaa Suomessa Ympäristönsuojelulaki ja sen nojalla myönnetty ympäristölupapäätös. Jätevirtojen luokittelua sivutuotteiksi ja jätteen hyödyntämisen etusijajärjestyksestä ohjaa Jätelaki 646/2011. Lannoitevalmistelaisissa 539/2006 on annettu laatuvaatimukset sivutuotteille, joita lannoituksessa sellaisenaan käytetään. Lisäksi Euroopan Unionin asettama REACH-asetus määrää kemikaalien rekisteröintinistä, lupamenettelyistä ja rajoituksista.

5.1 Ympäristönsuojelulaki ja sen nojalla myönnetty ympäristölupapäätös

Schafer Kalk Oy:llä on toimintaansa Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen Ympäristönsuojeluasetuksen 169/2000 28 § mukainen ympäristölupa. Ympäristölupapäätös Nro A 1122 on myönnetty 6.9.2005 hakijalle J.M. Huber Finland Oy, mutta yritystalon myötä siirretty sellaisenaan Schaefer Kalk Finland Oy:lle. Ympäristönsuojelulaki 527/2014 on kumonnut aiemman ympäristönsuojelulain 113/2000 ja siihen liittyvän säädöksen 169/2000. Myönnetty ympäristölupa on kuitenkin toistaiseksi voimassa oleva siinä määrätyn säädöksen, ellei yrityksen toimintaan tule olennaisia muutoksia.

Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen myöntämän ympäristölupapäätöksen A 1122 Dnro KAS-2004-Y-491-111 lupamääräyksessä 4. määrätään kalkin sammutusjätteen käsittelystä:

”Laitoksella syntyvä kalkin sammutusjäte on ohjattava hyötykäyttöön. Kalkin sammutusjätteen välivarastointi tehtaalla on hoidettava siten, ettei siitä aiheudu haittaa ympäristölle. Mikäli hyötykäyttö keskeytyy tai ei ole enää mahdollista, voidaan jätekalkki varastoida teollisuuskaatopaikalle tai muulle asianmukaiselle varastoalueelle läjitettynä korkeintaan kolmeksi vuodeksi. Tällöin ympäristökeskukselle on esitettävä selvitys käytännön

toimenpiteistä asian toteuttamiseksi, sekä selvitys muista hyötykäyttömahdollisuuksista. Vastaava selvitys hyväksyttäväksi on esitettävä myös silloin, kun jätettä ei voida suoraan käyttää maanparannusaineena ilman esikuivatusta tai muuta esikäsittelymenetelmää. Määräys koskee myös jätteen jatkokäsittelijän toimintaa, jollei sen toiminnasta ole määrätty erillisellä ympäristöluvalla.”

Ympäristölupapäätöksen lupamääräyksessä 5. Määrätään kalkin sammutusjätteen laaduntarkkailusta:

”Kalkin sammutusjätteestä on sen hyötykäyttöä ja loppusijoittamista varten analysoitava ainakin arseeni-, kadmium-, kromi-, kupari-, elohopea-, nikkeli-, lyijy-, vanadiini-, ja sinkkipitoisuudet. Analyysi on tehtävä vähintään kolmen vuoden välein ja aina, kun raaka-aine olennaisesti muuttuu. Loppusijoitusta varten on tehtävä myös asianmukainen haitallisten aineiden liukoisuustesti.”

5.2 Jätelaki 646/2011

Jätelain 646/2011 8§ velvoittaa toiminnanharjoittajaa noudattamaan etusijajärjestystä. Etusijajärjestyksen mukaisesti jätteen syntyä on ehkäistävä. Etusijajärjestyksen mukainen toimintatapa, mikäli jätettä kuitenkin syntyy:

”-, jätteen haltijan on ensisijaisesti valmistettava jäte uudelleenkäyttöä varten tai toissijaisesti kierrätettävä se. Jos kierrätys ei ole mahdollista, jätteen haltijan on hyödynnettävä jäte muulla tavoin, mukaan lukien hyödyntäminen energiana. Jos hyödyntäminen ei ole mahdollista, jäte on loppukäsiteltävä.”

Jätelaissa 646/2011 on annettu arviointiperusteet, jotka samanaikaisesti täyttyessään määrittelevät materiaalin sivutuotteeksi. Muutoin se voidaan katsoa jätteeksi ja sen kanssa tulee menetellä jätelaissa annettujen säädösten mukaisesti.

Sivutuotteella tarkoitetaan tuotetta, joka syntyy sellaisessa tuotantoprosessissa, jonka ensisijaisena tarkoituksena ei ole tuotteen valmistaminen. Jotta materiaali luetaan sivutuotteeksi, tulee sitä voida käyttää suoraan sellaisenaan tai tavanomaisen teollisen käytännön mukaisesti. Sivutuote täytyy voida käyttää samaan tapaan kuin tarkoituksellisesti tuotettu vastaavanlainen tuote. Sivutuotteen tulee täyttää ympäristön- ja terveydensuojelua koskevat vaatimukset, eikä sen käyttö saa aiheuttaa vaaraa tai haittaa. Sivutuotteen jatkokäytöstä tulee olla varmuus ja materiaalilla tulee olla kysyntää. Tuottajan tulee saada materiaalista taloudellista hyötyä tai sen jatkokäytöstä tulee olemassa olla pitkäaikainen sopimus. Jätelakia ei sovelleta sivutuotteisiin, mikäli nämä kohdat samanaikaisesti täyttyvät. (Jätelaki 646/2011 § 5.)

5.3 Lannoitevalmistelaki

Lannoitevalmistelaissa 539/2006 on annettu vaatimukset lannoitevalmistelle, jollaisiksi lain kohdassa 4§ kalkitusaineet ja sellaisenaan käytettävät sivutuotteet luokitellaan. Lannoitevalmistelaissa säädetään valmistajien yleisistä vaatimuksista, tyyppinimistä, merkintävaatimuksista, rajoituksista, toiminnan harjoittamisesta ja toimintaa valvovista viranomaisista.

Lannoitevalmistelaki 539/2006 5 § Yleiset vaatimukset:

”Lannoitevalmistajien on oltava tasalaatuisia, turvallisia ja käyttötarkoituksensa sopivia. --. Lannoitevalmiste ei saa sisältää sellaisia määriä haitallisia aineita, tuotteita tai eliöitä, että sen käyttöohjeiden mukaisesta käytöstä voi aiheutua vaaraa ihmisen tai eläinten terveydelle tai turvallisuudelle, kasvien terveydelle taikka ympäristölle.”

Lannoitevalmistelain pykälässä 6 § säädetään siitä, että markkinoille saa saattaa vain sellaisia lannoitevalmisteita, joiden tyyppinimi löytyy kansallisesta lannoitevalmistajien tyyppinimiluettelosta tai mikäli kyseessä on EY-lannoite, niin lannoiteasetuksen liitteenä julkaistun tyyppinimiluettelosta.

Sammutettu kalkki on hyväksytty kansallisten lannoitevalmistajien tyyppinimiluetteloon luokkaan ”2A2 Sellaisenaan kalkitusaineena käytettävät sivutuotteet” tyyppinimellä Kalkin sammutusjäännös. Valmistusmenetelmä ja siihen liittyvät vaatimukset ovat määriteltä tyyppinimiluettelossa seuraavasti: ”kalkin sammutuksen yhteydessä syntyvä sivutuote.” (Ruokavirasto, 2016).

5.4 REACH-asetus

REACH-asetusta sovelletaan kemiallisiin aineisiin, niin teollisissa prosesseissa käytettäviin kuin päivittäistavariin (esimerkiksi puhdistusaineisiin). REACH-asetuksessa annetaan rekisteröintivelvollisuus, lupamenettelyt ja rajoitukset kemikaaleille. Sivutuotteet ovat vapautettu rekisteröintivelvollisuudesta, mikäli niitä ei aiota saattaa markkinoille. Markkinoille saatettuna niitä on kuitenkin kohdeltava kuten muita vastaavanlaisia tuotteita. (REACH-asetus No: 1907/2006, 2. artikla, 7 kohta, b alakohta.) Mikäli sivutuotteelle siis löytyy markkinat, sitä koskevat samat lupamenettelyt ja rajoitukset kuin muitakin vastaavia tuotteita.

6 TUTKIMUSMENETELMÄ

Tämä opinnäytetyö on tutkimuksellinen opinnäytetyö, jossa pyritään vastaamaan keskeisiin tutkimuskysymyksiin. Tutkimuskysymykset ovat asetettu yhdessä opinnäytetyön toimeksiantajan kanssa.

Keskeisimmät tutkimuskysymykset:

- Millaisia käyttökohteita vastaaville tuotteille on olemassa?
- Miten tutkitut tuotteet soveltuvat kyseiseen käyttökohteeseen?

Tutkimusmenetelmäksi valikoitui tutkimuskysymysten perusteella eksploraatiivinen tutkimus, sillä aineisto- ja teorialähtöisyys katsottiin parhaaksi näkökulmaksi tutkimukselle. Ensin tehtiin kirjoituspöytä tutkimus, jossa kerättiin valmiina olemassa olevaa tietomateriaalia aiheesta ja käsiteltiin se tutkimuskysymysten näkökulmasta. Alkuperäisessä suunnitelmassa oli tavoitteena toteuttaa koko tutkimus kirjoituspöytä tutkimuksena. Tutkimuksen edetessä kuitenkin selvisi, että tutkimuskysymyksiin ei voi vastata luotettavasti ainoastaan tällä menetelmällä, joten etsittiin uusi tiedonkeruumenetelmä.

Seuraavaksi tietojenkeräysmenetelmäksi valikoitui kenttätutkimus, joka toteutettiin kyselyllä ja haastatteluilla. Haastatteluun valittiin asiantuntijoita eri teollisuuden- ja muiden alojen yrityksistä, joiden tiedettiin prosesseissaan tai toiminnassaan käyttävän joko poltettua tai sammutettua kalkkia. Kyselyn kohderyhmäksi valittiin teollisuuden- ja muiden alojen yrityksiä, joiden tiedettiin käyttävän prosessissaan tai toiminnassaan kalkkituotteita.

Kerätystä tausta-aineistosta valittiin toimeksiantajan toiveita parhaiten vastaavat hyötykäyttökohteet, eli teollisen mittakaavan prosessit, joihin tutkittavaa vastaavaa tuotetta tarvitaan jatkuvasti.

Haastattelut suoritettiin puolistrukturoituina- eli teemahaastatteluina. Haastattelukysymykset olivat haastateltaville saman kaltaisia, mutta niitä muokattiin jokaiseen kohteeseen sopiviksi. kohteesta riippuen osa kysymyksistä jätettiin tarpeettomuutensa vuoksi pois tai muokattiin toiseen muotoon. Haastattelut tehtiin kirjallisesti tai suullisesti haastateltavasta ja haastattelukysymysten laadusta riippuen.

Kysely suoritettiin yhdellä verkkokyselylomakkeella, johon vastaaja pystyi vastaamaan joko nimellään tai täysin anonymisti. Kysymykset oli luokiteltu niin, että vastaajan tarvitsi vastata vain omaa toimintaansa liittyviin kysymyksiin.

7 HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Tässä luvussa esitellään kalsiumoksidia ja kalsiumhydroksidia koskevia aiempia tutkimuksia ja erilaisia hyötykäyttökohteita. Tutkimusmenetelmän haasteena oli olemassa olevan luotettavan ja laaja-alaisen tiedon löytäminen aiheesta. Olemassa olevan tiedon soveltaminen tutkittaviin tuotteisiin katsottiin ongelmalliseksi, sillä Schaefer Kalkin sivutuotteet ovat ominaisuuksiltaan tavanomaisesta poikkeavia raekoon, kosteuden ja vierasainepitoisuuden vuoksi.

7.1 Raakaveden alkalointi

Suomessa pohjavedet ovat usein happamia ja niiden alkaliteetti on alhainen, mikä aiheuttaa korroosiota putkistoon ja vedenjakelulaitteisiin. Happamuus johtuu kallioperän ja irtomaakerroksen laadusta, pohjaveden mataluudesta ja ympäristön happamoitumisesta. Happamuus eli korkea hiilidioksidipitoisuus muodostuu pohjavesiin, kun pintavesi imeytyy maakerroksen lävitse. Maakerroksen mikrobitoiminta hajottaa veteen liuenneet orgaaniset aineet, jolloin syntyy hiilidioksidia ja vettä. Kun pohjavesi pysyy paineenalaisena, hiilidioksidi ei pääse poistumaan vedestä. (Halkola, Röpelinen, Lakso, 1998).

Pintavedet suomessa ovat humuspitoisia, pehmeitä ja niiden alkaliteetti eli hapon sitomiskyky on alhainen. Pintavedet sisältävät yleensä myös patogeenejä. Raakavedestä talousvettä valmistavista laitoksista Suomessa 39 % käyttää pintavettä, 49 % pohjavettä ja 12 % tekopohjavettä (Lahti, Vieno & Kaunisto, 2011.)

Talousvettä valmistavilla laitoksilla raakaveden alkaloinnin tarkoituksena on alentaa veden happamuutta sitomalla vedessä oleva vapaa hiilidioksidi tai poistamalla hiilidioksidi kokonaan. Alkaloinnissa veden pH arvo asetetaan välille 7,5-8,5, jotta haitallista korroosiota vesijohtoverkostossa ja kiinteistöjen vesilaitteissa ei syntyisi. Myös veden kovuutta eli rauta- ja magnesiumionien määrää lasketaan alkaloinnilla, sillä rauta- ja mangaanisakka voivat mahdollistaa mikrobitoimintaa (Syke, pienten pohjavesilaitosten ylläpito ja hallinta, 2007. S.35.). Raakaveden alkalointikemikaalina voidaan käyttää sammutettua kalkkia, poltettua kalkkia tai kalsiumkarbonaattia. Vesi-Instituutin raportissa ”Talousveden käsittelykemikaalit ja standardisointi” esitetyn kyselyn mukaan noin 99 % pintavesilaitoksista ja 26 % pohjavesilaitoksista käyttää prosesseissaan pH:n ja alkaliteetin säätöön sammutettua kalkkia tai poltettua kalkkia.

Sammutettu kalkki voidaan syöttää prosessista riippuen kalkkimaitona tai jauheena. Suuremmat laitokset käyttävät myös poltettua kalkkia alkalointikemikaalina. (Lahti, Vieno & Kaunisto, 2011.)

Outi Halkola, Jyrki Röpelin ja Esko Lakso Oulun Yliopistosta tekivät vuonna 1998 tutkimuksen PCC-laitoksella syntyvän ylijäämäkalkin hyötykäytöstä vesilaitoksilla. He tutkivat Faxe Kalk Oy:n läjitettyjä sivutuotekalkkeja. Kalkki seulottiin raekokoihin 0-2 mm ja 2-4 mm ennen ainepitoisuusanalyysijä ja kokeita. Sekamateriaalista seulottu alle 1 mm jakeen kalsiumin spesiaatiot eli pitoisuusmäärät olivat CaO 17 %, Ca(OH)₂ 31,0 % ja CaCO₃ 36,9 %. Kalsiumpitoisuus materiaalissa oli 42,3 %. Materiaalin liukoisuus testattiin Jar-testilaitteella. Kokeiden tuloksena todettiin, että koemateriaalilla saavutetaan pH:n, kalsiumin ja alkaliniteetin nousu samansuuruisilla pitoisuuksilla kuin vertailumateriaalina käytetyllä vesilaitoskalkilla. Hakolan, Röpelin ja lakson tutkimuksessaan käyttämä PCC-laitokselta seulottu koemateriaali ei sopinut huonon liukoisuutensa vuoksi jauheena käytettäväksi. (Halkola, Röpelin, lakso, 1998).

Suomen kansallisessa lainsäädännössä ei ole säädetty siitä, mitä kemikaaleja talousveden käsittelyyn on mahdollista käyttää. Talousvesiasetus 683/2017 20 § kuitenkin edellyttää, että raakaveden alkalointikemikaalien tulee olla standardisoituja. Kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin laatuvaatimukset ja täsmälliset raja-arvot on määritelty standardissa SFS-EN 12518. Standardi ei ole saatavilla tutkimusta varten.

7.2 Happamien valumavesien neutralointi

Ojitetuilta happamilta sulfaattimailta, turvetuotantoalueilta ja kaivoksilta laskee happamia valumavesiä. Happamia sulfaattimaita esiintyy Suomen länsi- ja etelärannikolla, joissa esiintymät ovat Euroopan suurimmat (Maa-seutuverkosto, 2009. s.3). Valumavesiä voidaan neutraloida emäksisellä kemikaalilla, kuten lipeällä, soodalla ja kalkilla eri muodoissa (Kettunen, 2010).

Neutralointimenetelmät ovat joko aktiivisia eli ne edellyttävät jatkuvaa kemikaalin lisäystä tai passiivisia, jotka perustuvat esimerkiksi painovoimaan. Erilaisia aktiivisia valumavesien neutralointiratkaisuja, joissa kalkkituotteita käytetään, ovat esimerkiksi avoin kalkkikivioja, anaerobinen kalkkikivioja, kalkkikivikosteikko ja kalkkikivijakokaivo. Kalkkikiviojia ja kalkkikivijakokaivoja käytetään esimerkiksi kaivosalueiden valumavesien loppuneutralointiin. Kaivosteollisuudessa yleisimmät käytetyt puhdistusmenetelmät ovat kuitenkin allas-/säiliökäsittely, automaatiotankkikäsittely ja lietesyötön lisäys ennen allaskäsittelyä. Vaikuttavana aineena kaivoksilla käytetään usein kalsiumhydroksidia tai kalsiumoksidia. Kaivoksilla valumavesien neutraloimiseen tarvitaan neutralointikemikaalia useita tuhansia tonneja vuodessa. (Rantanen, 2019; Nilivaara-Koskela, 2014; Kauppila, Räisänen & Myllyoja, 2011. s. 125-126; Koivuniemi, 2016.)

Tavanomainen neutralointikemikaali happamille valumavesille on kalsiumkarbonaatti, sillä sen hitaan liukenevuuden vuoksi neutralointituloksena on pitkäaikainen, eikä yliannostuksen vaaraa ole. Kalsiumkarbonaatti soveltuu

parhaiten kohteisiin, joissa veden asiditeetti eli kyky neutraloida vahva emäs ei ylitä arvoa 1 mmol/l. (Nilivaara-Koskela, 2014.)

Kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi soveltuvat nopeamman liukenemisen vuoksi kohteisiin, joiden virtaama on suuri ja asiditeetti on korkea. Pieni virtausnopeus ei riitä huuhtomaan materiaalin pinnalle muodostuvaa metallisaostumaa. Koska reaktiot ovat nopeita ja emäksen vaikutus lyhytaikainen, annostelun olisi oltava jatkuvaa. (Nilivaara-Koskela, 2014.)

7.3 Yhdyskuntien jäteveden puhdistus

Suomen Ympäristökeskuksen vuonna 2014 vesi- ja viemärlaitoksille tehdyn kyselyn mukaan yleisimmät jätevedenpuhdistusprosessit koostuvat välppäyksestä, hiekanerotuksesta, esiselkeytyksestä, rinnakkaissaostuksella varustetusta aktiivilieteprosessista ja jälkiselkeytyksestä (Laitinen, Nieminen, Saarinen & Toivikko, 2014). Jäteveden puhdistuksessa aktiivilieteprosessissa tapahtuva nitrifikaatio kuluttaa jäteveden luontaista hapon neutralointikykyä eli alkaliteettia, joten puhdistusprosessiin täytyy syöttää alkalointikemikaalia. Nitrifikaatio eli ammoniumtyypen muuttuminen nitraatiksi tapahtuu aerobisesti. Kun jätevesi ilmastetaan, siihen syötetään samalla alkalointikemikaalia, jolla nostetaan jäteveden pH-alueelle 7,0-8,0. Alkalointikemikaalina voidaan käyttää esimerkiksi sammutettua kalkkia. (Laitinen, Nieminen, Saarinen & Toivikko, 2014; Koivuniemi, 2016.)

Sammutettu kalkki toimitetaan yleensä puhdistamon varastosiiloon ja annostellaan erillisen liotussäiliön kautta laimeana liuoksena (Nordkalk, n.d.). Tarvittavan kalkkiannoksen kokoon vaikuttavat jäteveden ominaisuudet, kuten hiilidioksidipitoisuus, sulfaattipitoisuus ja eri metallien pitoisuudet. Teoriassa alkaliteetin nostamiseen 1 mmol/l kuluu 74g/m³ sammutettua kalkkia (Nordkalk, n.d.). Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla käytetään sammutettua kalkkia vuodessa noin 2900-3200 tonnia (Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut, 2015).

7.4 Lietteiden kalkkistabilointi

Lietteitä syntyy yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta ja sako- ja umpikai-voista. Lietteet sisältävät typpeä ja fosforia, jotka ovat maataloudessa tärkeitä ravinteita. Lietteet tulee kuitenkin hygienisoida ennen kuin niitä voi hyödyntää lannoitteena. (Evira, 2017; Vesilaitosyhdistys, 2017.)

Lietteiden hygienisointimenetelmiä ovat kompostointi, mädätys, terminen kuivaus, kemiallinen käsittely ja poltto. Lietteiden kemiallinen käsittely pitää sisällään kemicond -käsittelyn ja kalkkistabiloinnin. Suomessa jätevedenpuhdistamolietteet käsitellään yleisimmin ensin mädättämällä 37 asteen lämpötilassa. Mädätyksen jälkeen liete joko kompostoidaan tai kalkkistabiloidaan. (Pöyry Environment Oy, 2007; Berninger, n.d.)

Kalkkistabiloinnin tarkoituksena on hygienisoida liete korkean yli 12 pH:n avulla. Stabilointiin voidaan käyttää joko kalsiumoksidia tai kalsiumhydroksidia. Mikäli kalkkistabilointiin käytetään kalsiumoksidia, seoksen lämpötila nousee noin 60 celsiusasteeseen, mikä lopettaa lietteessä tapahtuvat biologiset prosessit. Kalsiumhydroksidi on tilaltaan stabiilimpaa, joten se ei nosta seoksen lämpötilaa. Kalkkistabiloinnin lopputuotteena syntyy sekä poltettua kalkkia että sammutettua kalkkia käytettäessä hygieenistä liettä, jonka pH-arvo ja kalsiumpitoisuus ovat korkeita. (Pöyry Environment Oy, 2007.)

Kalkkistabilointia voidaan käyttää sekä märälle että kuivatulle lietteelle. Märkä liete voidaan stabiloida poltetulla kalkilla, jolloin poltettu kalkki reagoi lietteen sisältämän veden kanssa. Tällöin osa vedestä haihtuu ja lietteen kuiva-ainepitoisuus kasvaa. Sammutettua kalkkia voidaan lisätä kuivaan tai märkään lietteeseen. (Pöyry Environment Oy, 2007.)

Kalkkistabiloitu puhdistamoliete on Lannoitevalmistelain 539/2006 nojalla hyväksytty sellaisenaan maanparannusaineena käytettäväksi. Toiminta vaatii Eviran laitoshyväksynnän. Kunnan jätehuoltomääräysten mukaisesti kalkkistabiloitu sako- ja umpikaivoliete voidaan levittää sen tahon pellolle, jonka toiminnasta liete on syntynyt, mikäli toiminta ei vaadi ympäristölupaa (MMM 11/12 2§2). Vesilaitosyhdistyksen vuosilta 2015-2016 tekemän tutkimuksen mukaan yhdyskuntajätevesilietteitä käsittelevistä laitoksista vain yhdellä oli käytössä kalkkistabilointi pääasiallisena käsittelymenetelmänä, joka sekin oli tilapäisesti pääasiallinen lietteiden käsittelymenetelmä (Vesilaitosyhdistys, 2017).

Puhdistamolietteiden peltokäytön riskeistä on tehty tutkimus Luonnonvarakeskuksen toimesta vuonna 2018. Tutkimuksessa selvitettiin puhdistamolietteiden sisältämien haitta-aineiden riskejä lannoitekäytössä. Tutkimuksessa todettiin, että kalkkistabilointi ei tällä hetkellä saatavissa olevien tutkimustietojen perusteella ole tehokas menetelmä pienentämään orgaanisten haitta-aineiden kuormaa lietteissä. Kalkkistabiloinnilla voidaan pienentää joidenkin aineiden pitoisuuksia, mutta pysyvien aineiden, kuten PBDE, ei voida kalkkistabiloimisella pienentää. Myös mikromuovien määrä kalkkistabiloidussa lietteessä on ollut suurin verrattuna termiseen kuivaukseen, mädätykseen ja termiseen kuivaukseen + mädätykseen. Tulevaisuudessa kalkin käyttö puhdistamolietteiden stabiloimiseksi voi siis olla epävarmaa. (Luonnonvarakeskus, 2018; Mahon ym., 2017.)

7.5 Maanparannuskalkitus ja rakennekalkitus

Kansalliseen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluetteloon on hyväksytty tyyppinimi Nro 2A2 7 Kalkin sammutusjäännös. Valmistusmenetelmä ja siihen liittyvät vaatimukset ovat määritelty seuraavasti: "Kalkin sammutuksen yhteydessä syntyvä sivutuote". (Evira, 2017.)

Lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelon mukaan neutraloivan kyvyn on oltava kalkin sammutusjäännöksessä 30 %. Schaefer Kalkin Karkean sivutuotekalkin neutralointikyky on 22.8.2018 otetussa näytteessä ollut 41,1 %. Hienojakoisen sivutuotteen neutralointikyky on ollut 43,7 %. (Eurofins Viljavuuspalvelu, 2018.) Sekä Schaefer Kalkilta syntyvä karkea jae, että hieno jae täyttävät Kansallisen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelon vaatimuksen neutralointikyvystä. (Evara, 2017.)

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11 liite IV määrittelee haitallisten metallien enimmäispitoisuudet epäorgaanisissa lannoitteissa ja kalkitusaineissa. Taulukkoon 9 on sijoitettu MMMa 24/11 liitteessä IV esitetyt raja-arvot haitallisille metalleille epäorgaanisissa lannoitteissa ja kalkitusaineissa tyyppihapolla uutettuna, sekä muissa lannoitevalmisteissa kuningasvesi-märkäpolttomenetelmällä uutettuna. Taulukkoon 9 on sijoitettu myös Schaefer Kalkin sivutuotteiden vastaavien alkuaineiden pitoisuudet. Taulukosta 9 voidaan havaita, että raskasmetallien pitoisuudet eivät ylitä kummassakaan tuotteessa, joten 22.8.2018 otettujen näytteiden perusteella sivutuotteet ovat tyyppihyväksytyjä sellaiseen maanparannukseen käytettäviä kalkitusaineita.

Taulukko 9. Haitallisten metallien raja-arvot (MMMa 24/11 liite IV) ja Schaefer Kalkin sivutuotteiden pitoisuudet 22.8.2018 otetussa näytteessä.

Alkuaine	Enimmäispitoisuus mg/kg ka	Schaefer Kalk poltettu sivutuotekalkki mg/kg ka	Schaefer Kalk sammutettu sivutuotekalkki mg/kg ka
As	25	<5,0	<5,0
Hg	1	<0,07	<0,07
Cd	1,5	0,14	0,19
Cr	300	4,7	6,6
Cu	600	1,8	2,1
Pb	100	<2,0	<2,0
Ni	100	3,3	3,6
Zn	1500	16	21

7.5.1 Rakennekalkitus

Rakennekalkitusta tehdään viljelymaille mururakenteen parantamiseksi. Kalkin avulla voidaan parantaa erityisesti savimaiden rakennetta. Rakennekalkituksen teho perustuu siihen, että normaalitilaisessa savimaassa negatiivisesti varautuneet savipartikkelit vetävät puoleensa positiivisesti varautuneita metalli-ioneja, esimerkiksi rautaa ja alumiinia. Metallionit muodostavat savipartikkelin pinnalle tiiviin kerroksen, joka on ympäröity vedellä. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että savimaa kovettuu kuivussa, muuttuu tahmeaksi ja sitkeäksi kastuessaan, sekä tiivistyy helposti. (Joona, 2012.)

Rakennekalkin sisältämä kalsium omaa metalleja voimakkaamman kationin eli se kiinnittyy voimakkaammin saven pintaan, jolloin partikkeleiden välille muodostuu mururakenteita. Mururakenteet lisäävät maan ilma- ja vesitilavuutta, jolloin kasvien juurilla on enemmän kasvutilaa. Rakennekalkki siis parantaa maan vedenläpäisevyyttä ja pintavalumaa. (Joonas, 2012; Nordkalk, 2019).

Rakennekalkitus voidaan tehdä esimerkiksi poltetulla kalkilla, sammuteulla kalkilla tai kalsiumkarbonaatilla (Joonas, 2012). Poltetu kalkki ja sammutettu kalkki ovat nopeavaikutteisempia kuin kalsiumkarbonaatti, joten mikäli viljelysalalle halutaan nopea kalkitusvaikutus, on poltetu kalkki parempi tuote rakennekalkitukseen (Wallakalkki, n.d.).

Esimerkiksi Wallakalkki Oy markkinoi selluntuotannon sivutuotteena syntyvää poltettua kalkkia viljelymaiden rakennekalkitukseen. Wallakalkin ja Schaefer Kalkin poltetun kalkin ominaisuudet ovat melko saman kaltaisia. Merkittävimpiä eroja ovat esimerkiksi kuiva-ainepitoisuus, nopeavaikutteinen neutralointikyky, hienousaste, kalsium- ja magnesiumpitoisuus. Nämä on esitetty taulukossa 10. (Wallakalkki Oy, n.d.)

Taulukko 10. Walla Kalkki Oy:n poltetun kalkin ja Schaefer Kalk Oy:n poltetun sivutuotekalkin ominaisuudet.

Ominaisuus	Walla Kalkki Oy, poltettu kalkki	Schaefer Kalk Oy, Poltettu sivutuotekalkki
Neutralointikyky	44,1 %	41,1 %
Kuiva-aine	79,9 %	88,4 %
Hienousaste 100 %	16,00 mm	>8,0 mm
Hienousaste 50 %	1,0 mm	4,0 mm
Ca	344 kg/tn	290 kg/tn
Liukoinen P	0,03 kg/tn	0,023 g/tn
Mg	5,5 kg/tn	3,2 kg/tn

7.5.2 Maanparannuskalkitus

Suomessa maaperä on luontaisesti pH-arvoltaan 5,9. Kasvit hyödyntävät maaperän ravinteet parhaiten pH:n ollessa yli 6,5. Maataloudessa maan pH korjataan maanparannuskalkituksen avulla. Kalkitus voidaan tehdä hienojakoisella kalsiumkarbonaatilla tai meesakalkilla. (Nordkalk, n.d., Meesakalkki Pietarsaari, 2017.) Esimerkiksi Walla Kalkki Oy markkinoi sellutehtailta syntyvää meesakalkkia maanparannuskalkitukseen käytettäväksi. Taulukossa 11 on esitetty Walla Kalkin markkinoiman meesakalkin ja Schaefer Kalkin kalsiumhydroksidin ominaisuudet, jotka ovat samankaltaisia. Fosforin määrä jakeissa eroaa jonkin verran.

Taulukko 11. Walla Kalkki Oy:n meesakalkin ominaisuudet ja Schaefer Kalk Oy:n sammutetun sivutuotekalkin ominaisuudet.

Ominaisuus	Walla Kalkki Oy, Meesakalkki	Schaefer Kalk Oy, Sammutettu sivutuotekalkki
Neutralointikyky	37,4 %	43,7 %
Kuiva-aine	72,8	62,1 %
Hienousaste 100 %	11,2 mm	>8,0 mm
Hienousaste 50 %	0,25 mm	1,0 mm
Ca	360 kg/tn	240 kg/tn
Liukoinen P	0,34 kg/tn	0,00003 kg/tn
Mg	4,1 kg/tn	5,6 kg/tn

7.6 Tuhkapitoinen kalkitusaine

Kansalliseen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo on hyväksytty Kalkitusaineeksi 2A1 2 Tuhkapitoinen kalkkirae. Tuhkapitoisen kalkkirakeen valmistusmenetelmä ja siihen liittyvät vaatimukset ovat: ”tuhkalannoitteen ja muun sellaisenaan kalkitusaineena käytettävän sivutuotteen rakeistettu seos.”. Lannoiteseoksen neutraloivan kyvyn eli kalsiumpitoisuuden tulee olla vähintään 15 prosenttia. Kun valmistetaan kahdesta tai useammasta tyyppinimen omaavan lannoitevalmisteen seosta, tulee kaikkien seoksessa käytettyjen lannoitevalmisteiden täyttää sille asetetut vaatimukset. (Evira, 2017; Maa- ja metsätalousministeriö, 2019.)

7.6.1 Tuhkalannoitteen kriteerit

Kansalliseen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo on hyväksytty nro 1A7 sellaisenaan maanparannusaineena käytettäviin tuhkalannoitteisiin puun, turpeen ja peltobiomassojen poltosta syntyvä tuhka, sekä eläinperäinen lannan poltosta syntyvä tuhka. Puun, turpeen ja peltobiomassojen poltosta syntyvän tuhkan kalsiumpitoisuuden tulee olla vähintään 6 prosenttia, mikäli tuotetta käytetään metsälannoitukseen. Muussa kuin metsälannoituksessa neutraloivan kyvyn tulee olla vähintään 10 prosenttia. Fosforin ja Kaliumin summan tulee olla vähintään 2 prosenttia. (Evira, 2017.) Tuhka on käsiteltävä niin, että sen pölyäminen on mahdollisimman vähäistä (MMA, 24/11).

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 määrätään haitallisten aineiden enimmäispitoisuudet epäorgaanisissa lannoitteissa ja kalkitusaineissa. Taulukossa 12 on esitetty asetuksen raja-arvot, sekä Schaefer Kalkilta syntyvien sivutuotteiden vastaavat pitoisuudet. Taulukosta 12 voidaan havaita, että kumpikaan sivutuotekalkki ei analysoidun 22.8.2018 näytteen perusteella ylitä metsätaloudessa käytettävien tuhkalannoitteiden tai niiden raaka-aineena käytettävän tuhkan haitta-ainepitoisuusrajoja.

Taulukko 12. Alkuaineiden enimmäispitoisuudet Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 ja Schaefer Kalkin sivutuotekalkkeissa.

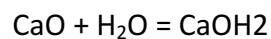
Alkuaine	Enimmäispitoisuus mg/kg k-a	Metsätaloudessa käytettävissä tuhkalannoitteissa tai niiden raaka-aineena käytettävässä tuhkassa enimmäispitoisuus mg/kg k-a	Schaefer Kalk, poltettu sivutuotekalkki	Schaefer Kalk, sammutettu sivutuotekalkki
As	25	40	<5,0	<5,0
Hg	1,0	1,0	<0,07	<0,07
Cd	1,5	25	0,14	0,19
Cr	300	300	4,7	6,6
Cu	600	700	1,8	2,1
Pb	100	150	<2,0	<2,0
Ni	100	150	3,3	3,6
Zn	1500	4500	16	21

7.6.2 Tuhkan itsekovettaminen

Tuhka voidaan itsekovettaa kostuttamalla tuhka ja varastoimalla se, jolloin tuhkan sisältämät kalsiumoksidit reagoivat veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia, jonka jälkeen kalsiumhydroksidi reagoi ilman sisältämän hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia. Lopputuotteena syntynyt kalsiumkarbonaatti kovettaa tuhkan suuremmiksi kokkareiksi. Itsekovetettu tuhka on hienojakoisen mullan kaltaista. Kovetettu tuhka pölyisee jonkin verran, mutta levitys on helpompaa kuin pölytuhkan. Käyttökohteesta ja levitystavasta riippuen, tuhka on edelleen rakeistettava. (Isännäinen, Huotari, Mursunen, 1997, s.5; Österbacka, 2001; Motiva, n.d.)

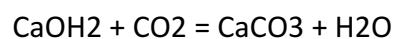
Hydratointi eli tuhkan sisältämän kalsiumoksidin ja kalkin sisältämän veden välinen reaktio. Lopputuotteena Kalsiumhydroksidi. (Kudlacz, 2013.)

Kaava 8. Kalsiumhydroksidin muodostuminen. (Kudlacz, 2013.)



Karbonointi eli kalsiumhydroksidin ja ilman sisältämän hiilidioksidin välinen reaktio. Lopputuotteena Kalsiumkarbonaatti ja vesi. (Kudlacz, 2013.)

Kaava 9. Kalsiumkarbonaatin muodostuminen. (Kudlacz, 2013.)



Tuhkan kovettumisen kannalta tärkein tekijä on vapaan kalkin eli kalsiumoksidin esiintyminen. Mitä enemmän kalsiumoksidia tuhka sisältää, sitä paremmin se kovettuu. Seostuksen myötä tuhkassa vapaana olevat kalsiumoksidit voivat reagoida myös tuhkan alumiiniyhdisteiden kanssa muodostaen kalsiumaluminaattimineraalia ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6$). Tuhkassa oleva liukoinen sulfaatti ja vapaa kalkki voivat muodostaa myös ettringiittimineraalia ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$). Kalsiumkarbonaatti, sementtimäinen kalsiumaluminaatti ja ettringiitti ovat ympäristössä hidasliukoisempia aineita kuin kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi, joten ne eivät aiheuta yhtä nopeita pH:n vaihteluita. Alhaisemman reaktiivisuutensa vuoksi nämä ovat pintakasvillisuudelle ja pieneliöille parempia. Hidasliukoisena jakeen kalkitusvaikutus on myös pidempi. (Motiva, n.d. Österbacka, 2001.)

Jan Österbacka Renotech Oy:ltä teki vuonna 2001 tutkimuksen esikäsittelyn vaikutuksista puu- ja turvetuhkien ravinteiden liukenemiseen. Tutkimuksessa tarkasteltiin eri polttolaitosten tuhkien kovettumista sekoittamalla niihin vettä ja työstämällä kiinteitä näytekappaleita IC-kiertotiivistyslaitteella. (Österbacka, 2001.) Tutkimuksessa lisättiin UPM-Kymmene Oyj:n Voikkaan 800-900 °C leijupedissä muodostununeeseen kuusen kuorituhkaan 30 % vettä. Kuukauden jälkeen olevan itsekovettuvan sisältämän kalsiumoksidin-, alumiinioksidin- ja sulfaattipitoisuuden vuoksi. Österbackan tutkimuksessa tutkittiin myös Seinäjoen kaupungin 950 °C kiertoleijupedissä muodostunutta turvetuhkaa ja Kuopion Energian turpeesta muodostunutta pölypolttotuhkaa. Tutkimuksessa todettiin Seinäjoen ja Kuopion tuhkien olevan huomasti itsekovettuvia ja sitovien reaktioiden syntymiseksi tuhkiin tulisi lisätä esimerkiksi kalkkia. (Österbacka, 2001.)

Schaefer Kalkin ja Nordkalkin vuonna 2017 tekemän tutkimuksen mukaan Schaefer Kalkin sammutetun sivutuotekalkin saa granuloitumaan lisäämällä jakeeseen hienojakoista poltettua kalkkia. 30 % poltetun kalkkipölyn lisäys sammutetun kalkin massasta sai sivutuotteen granuloitumaan helposti käsiteltäväksi. Kokeiden aikana sivutuotteen kosteus oli noin 40 %. (Katajala, 2019.)

Polttolaitostuhka on koostumukseltaan pölymäistä ja sisältää polttoaineesta riippuen vapaata kalsiumoksidia noin 5–40 % (Karikoripi, 2016). Mikäli sammutettuun sivutuotekalkkiin lisätään tuhkaa, voidaan olettaa, että granuloitumista tapahtuu. Kovettumiseen tarvittavan tuhkan määrä riippuu tuhkan koostumuksesta ja sivutuotteen kosteusprosentista. Tuhkan koostumus vaikuttaa siihen, millaisia kovettumisreaktioita seostamisen yhteydessä tapahtuu.

7.7 Keittokemikaalien kierrätys selluntuotannossa

Poltettua kalkkia (CaO) käytetään sellun valmistusprosessissa viherlipeän kaustisointiin. Viherlipeä sisältää natriumkarbonaattia, joka sammutetun kalkin (CaOH₂) avulla muunnetaan natriumhydroksidiksi, joka on sellunkeittossa tarvittava kemikaali (Korhonen, 2011).

Keittokemikaalien kierrätysprosessissa poltettu kalkki hydrolysoidaan sammutetuksi kalkiksi viherlipeällä. Tämän jälkeen reaktiossa muodostunut kalsiumhydroksidi reagoi viherlipeän sisältämän natriumkarbonaatin kanssa, jolloin syntyy sellunkeittoprosessissa tarvittavaa natriumhydroksidia. Tätä vaihetta kutsutaan kaustisoinniksi. Samaan aikaan kalkki saostuu pohjalle kalsiumkarbonaatiksi. (Korhonen, 2011.)

Prosessissa saostunut kalsiumkarbonaatti poltetaan meesauunissa, jolloin syntyy taas poltettua kalkkia (Korhonen, 2011). Tällaisessa suljetussa kierrossa käytettävä poltettava kalkki on siis peräisin samasta kierrosta. Prosessiin on kuitenkin syötettävä valmistettavaa sellutonnin kohti tavallisesti myös noin 9 kg uutta kalkkia, eli 3-4 % tarvittavan kalkin määrästä (250 kg) (Kilpinen, 2016). Esimerkiksi Stora Enso Imatran tehtaiden valkaistun sellun tuotantokapasiteetti on 900 000t/a (Stora Enso, 2016). Mikäli sellutehdas käyttäisi täyden kapasiteettinsa vuodessa, tarvittavan poltetun kalkin määrä olisi laskennallisesti 8 100 t/a.

7.8 Pölyämisen ehkäiseminen kaivostoiminnassa

Kaivostoiminnasta syntyy helposti pölyävää rikastushiekkaa. Rikastushiekka-altaalta leviää tuulen mukana pölypäästöjä. Pölypäästöjä voidaan ehkäistä pitämällä hiekka kosteana tai suihkuttamalla kalkkimaitoa eli sammutetun tai poltetun kalkin ja veden seosta tasaiselle alueelle. Kalkkimaitokäsittely muodostaa rikastushiekan pinnalle kovan kerroksen, joka ehkäisee pölyämisen. Kalkkimaitokäsittely tulee uudistaa kerran vuodessa, sillä se ei säily talvikauden yli. Esimerkiksi Kemissä ja Pyhäsalmeilla sijaitsevilla metallimalmikaivoksilla on käsitelty jätealue kalkkimaidolla. (Kauppila, Räisänen ja Myllyoja, 2011.)

7.9 Savukaasujen puhdistus jätteenpolttolaitoksilla

Savukaasujen puhdistusprosesseja ovat märkä prosessi, puolikuiva prosessi ja kuiva prosessi. Kaikissa prosesseissa voidaan laitoksen prosesseista riippuen käyttää puhdistuskemikaalina sammutettua tai poltettua kalkkia. (Jätelaitosyhdistys, 2006; SMA Mineral, 2016.)

Märässä menetelmässä savukaasut pestään ensin vedellä, jolloin savukaasusta liukenee voimakkaasti happamia aineita. Vesipesun jälkeen savukaasu pestään alkaloivalla aineella, esimerkiksi kalkkimaidolla eli sammu-

tetun tai poltetun kalkin ja veden seoksella. Alkalinen pesu poistaa savukaasuista esimerkiksi rikin ja vedyn oksidit. Alkalisen pesun jälkeen savukaasuista voidaan pelkistää typen oksidit katalyyttisesti, jonka jälkeen elohopea ja dioksiinit voidaan poistaa aktiivihilisuodatuksella. (Jätelaitosyhdistys, 2006; SMA Mineral, 2016.)

Savukaasujen puolikuivana puhdistusmenetelmänä käytetään slurryn eli kalsiumhydroksidin ja veden sekoituksen sumuttamista reaktoriin. Savukaasujen happamien ainesosien kanssa reagoidessa slurry kuivuu pölyksi. Savukaasuvirtaan sekoittunut pöly voidaan erottaa kangassuotimella. Elohopea ja dioksiiniyhdisteet poistetaan usein ennen suodinta puhaltamalla hienojakoista aktiivihiltä. Aktiivihili voidaan kuitenkin myös sekoittaa slurryn sekaan. Puolimäärässä tekniikassa voidaan käyttää sammutettua kalkkia. Poltettu kalkki sammutetaan usein paikan päällä. (Jätelaitosyhdistys, 2006; SMA Mineral, 2016.)

Kuiva savukaasujen puhdistusprosessi on samankaltainen kuin puolikuiva, mutta kalsiumhydroksidi sekoitetaan kuivana savukaasun sekaan. Sidonta-reaktio kuitenkin tapahtuu liukoisessa tilassa olevalla pinnalla, joten sidonta-ainetta kostutetaan puhalluksen aikana. Elohopean ja dioksiiniyhdisteiden pidättämiseksi kalsiumhydroksidiin voidaan sekoittaa myös hienojakoista aktiivihiltä. (Jätelaitosyhdistys, 2006; SMA Mineral, 2016.)

8 KYSELY JA HAASTATTELUT

Kappaleessa 7 esiteltiin yleisiä käyttökohteita kalsiumoksidille ja kalsiumhydroksidille. Koska Schaefer Kalk Oy:n sivutuotekalkit ovat esimerkiksi raekooltaan ja kosteudeltaan tavanomaisesta poikkeavia, tässä kappaleessa tehdään lisäselvityksiä kyselyllä ja haastatteluilla eri teollisuusyritysten edustajille.

Haastattelut tehtiin eri teollisuudenalojen edustajille keväällä 2019. Haastateltaviksi kohteiksi valittiin talousveden valmistus, yhdyskuntajäteveden puhdistus, teollisuusvesien käsittely, selluteollisuus, lannoitteiden valmistus ja jakelu, energiantuotanto ja laitossuunnittelu. Pois haastatteluista jätettiin pölyämisen ehkäisy kaivostoiminnassa. Perusteena haastateltaviksi valituille kohteille oli se, että kohteissa sivutuotteiden menekki on oletustusti suhteellisen tasaista ja volyymiltään suurta. Haastattelupyyntöjä lähetettiin sellaisille toimijoille, joiden tiedettiin käyttävän prosessissaan tai muussa toiminnassaan kalsiumoksidia tai kalsiumhydroksidia.

Osa haastatteluista tehtiin sähköpostitse ja osa puhelimitse. Haastattelut toteutettiin puolistrukturoituna. Haastattelukysymyksiä muotoiltiin aina kullekin kohteelle soveltuviksi. Haastattelukysymykset koskivat tuotteen soveltumisen arvioimista kunkin haastateltavan yrityksen tuotantoprosessiin.

Esimerkkejä haastattelukysymyksistä:

- Miten arvioisit tuotteen soveltuvan prosessiinne ominaisuuksien osalta? (haastateltavalle esitetty keskeiset ominaisuudet, kuten kosteus, raekoko ja maanparannusaineet joko kirjallisesti tai suullisesti)
- Mitkä ovat raja-arvot tuotteen sisältämien vierasaineiden osalta prosessissanne?
- Onko muita tekijöitä, jotka vaikuttavat tuotteen soveltuvuuteen prosessiinne?

Vastauksia haastattelupyyntöihin saatiin lannoitteita valmistavilta & myyville laitoksilta, talousvettä valmistavalta laitokselta, jätevesilaitokselta, teollisuuden jätevesiratkaisuja suunnittelevalta yritykseltä ja selluteollisuudesta.

Haastattelujen lisäksi tehtiin kysely, joka toteutettiin verkkolomakkeella Google Forms-alustalla. Kyselyn kohderyhmä oli samankaltainen kuin haastatteluissa. Erona se, että kysely lähetettiin sellaisille toimijoille, joiden tiedettiin käyttävän toiminnassaan kalkkituotteita, eli ei tiedetty käyttävätkö he toiminnassaan kalsiumkarbonaattia, poltettua kalkkia vai sammutettua kalkkia. Haastattelulomakkeen kysymykset koskivat poltetun/sammutetun kalkin vuotuista tarvetta ja arviointia Schaefer Kalkin sivutuotteiden soveltuvuudesta kohteen käyttötarkoitukseen. Kyselylomake on opinnäytetyön liitteenä (Liite 1). Kyselyyn pystyi vastaamaan joko nimettömänä tai omilla yhteystiedoillaan. Kysely lähetettiin sähköpostitse 40:lle yrityksen edustajalle. Kyselyyn saatiin kolme vastausta, joista kaikki totesivat, etteivät käytä toiminnassaan sammutettua- tai poltettua kalkkia.

8.1 Sammutettu kalkki: raakaveden alkalointi

Haastattelupyyntöön saatiin vastaus talousvettä valmistavalta laitokselta, joka verkkosivuillaan ilmoittaa käyttävänsä alkalointikemikaalina sammutettua kalkkia. Haastateltava arvioi Schaefer Kalkin sammutetun kalkin mahdollista soveltuvuutta prosessiin. Raekoko ja kuiva-ainepitoisuus mahdollisesti voisivat soveltua kyseisen vesilaitoksen tuotantoon. Prosessiin tuotetta syöttäessä holvaamista eli muurautumista mahdollisesti tapahtuu normaalia enemmän tuotteen suuren kosteusprosentin vuoksi. Tuotteen tulisi kuitenkin ennen kaikkea olla SFS-EN 12518 standardisoitu.

8.2 Sammutettu kalkki: yhdyskuntajätevesien puhdistus

Haastattelu saatiin sammutettua kalkkia prosessissaan käyttävältä laitokselta. Schaefer Kalkin sammutetun sivutuotekalkin koostumuksen arviointiin olevan soveltumaton laitoksen prosessiin varastointi- ja syöttölaitteiston osalta. Lisäksi tuotteen liukeneminen ja tuotteen sisältämien raskasmetallien vaikutus syntyvän lietteen laatuun tulisi laskea teoriassa.

8.3 Sammutettu kalkki: valumavesien neutralointi kaivosteollisuudessa

Haastattelupyyntöön saatiin vastaus vesienkäsittelyjärjestelmiä teollisuudelle suunnittelevan yrityksen edustajalta. Haastateltava arvioi, että neutralointikyvyltään Schaefer Kalkin sammutettu sivutuotekalkki on riittävän tehokas pH:n nostamiseen. Sivutuote on myös raekooltaan sopivaa kaivosten jätevesien sulfaatin saostamiseen. Haastateltava mainitsi laadun tasaisuuden olevan oleellinen asia vesienkäsittelyssä.

Haastateltavan mukaan jakeen soveltuvuus tiettyyn kohteeseen tulisi kuitenkin aina testata, sillä käsiteltävän veden ominaisuudet vaikuttavat soveltuvuuteen. Sellaiset yritykset, joissa kalkin käyttö on pienempää, voivat haluta valmiiksi sammutetun kalkin. Kalkkia kuitenkin tarvitaan kaivoksilla useita tuhansia tonneja vuodessa, joten tuotteen korkea vesipitoisuus kasvattaa rahtikustannuksia merkittävästi.

8.4 Sammutettu kalkki: tuhkan rakeistus

Haastattelu saatiin tuhka- ja kalkkipohjaisia lannoitteita rakeistamalla valmistavalta yritykseltä. Haastateltava kertoi, että he eivät prosessissaan käytä Schaefer Kalkin sammutettua sivutuotekalkkia vastaavaa tuotetta, mutta antoi asiantuntija-arvion.

Haastateltava arvioi, että sammutettua kalkkia voitaisiin käyttää lentotuhkan rakeistamiseen. Suurin osa lentotuhkista sisältää tarpeeksi kalsiumoksidia, jotta kalsiumhydroksidin kanssa sekoitettuna rakeesta saadaan riittävän kova lannoituskäyttöön. Haastateltava arvioi, että pelkän kalsiumhydroksidin lisääminen lentotuhkaan ei kuitenkaan tuota tarpeeksi arvonalisäystä lopputuotteelle.

8.5 Poltettu kalkki ja sammutettu kalkki: rakennekalkitus ja maanparannuskalkitus

Haastattelu saatiin kierrätyslannoitteita maanparannukseen markkinoivalta yritykseltä. Haastateltava arvioi, että ominaisuuksiensa (maanparannusaineet, raekoko, kosteus) perusteella Schaefer Kalkin sivutuotteet voisivat sopia rakennekalkitukseen ja maanparannuskalkitukseen. Poltettu kalkki on ominaisuuksiltaan rakennekalkitukseen soveltuvaa ja sammutettu kalkki maanparannuskalkitukseen soveltuvaa. Kosteamman tuotteen levitys pellolle onnistuu leveäpohjaisen lantavaunun kanssa. Holvaamista eli muurautumista todennäköisesti esiintyy silloinkin.

8.6 Poltetu kalkki: keittokemikaalien kierrätys selluntuotannossa

Haastattelu saatiin keittokemikaalien kierrätyksessä poltettavaa ostokalkkia käyttävältä laitokselta. Haastateltavan mukaan laitoksella syntyvä ja käytettävä poltetu kalkki on raekooltaan suurempaa kuin Schaefer kalkin poltetu sivutuotekalkki, joten sen voisi arviolta sopia paremmin prosessiin kuin hienojakoisempi ostokalkki.

Poltetun sivutuotekalkin kuiva-ainepitoisuus ja muut 22.8.2018 otetusta näytteestä analysoidut pitoisuudet vaikuttivat sopivilta laitoksen prosessiin. Haastateltavan mukaan vierasainepitoisuudet tulisi analysoida uudelleen vielä alumiinin, raudan, mangaanin, natriumin, piin ja vesiliukoisien kloorin osalta, jotka näytteestä puuttuvat.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tutkimuksen myötä selvisi, että sammutettua kalkkia ja poltettua kalkkia käytetään useilla eri teollisuudenaloilla. Schaefer Kalkin sivutuotekalkkien hyötykäytössä haasteeksi osoittautui sammutetun kalkin osalta korkea kosteusprosentti, jonka arvioitiin aiheuttavan ongelmia varastoinnin ja syöttölaitteistojen osalta eri käyttökohteissa. Poltetun kalkin osalta ongelmaiksi nousi jakeen vierasainepitoisuus selluntuotannossa.

Tuotteille löydettiin tutkimuksen myötä muutamia potentiaalisia hyötykäyttökohteita, jotka ovat esitetty tässä kappaleessa. Koska tutkimusmenetelmä oli eksploratiivinen, johtopäätöksiä sen ansiosta voidaan kuitenkin tehdä vain varovaisesti. Sivutuotteet vaativat testauksen aina kyseiseen käyttötarkoitukseen käytännössä, ennen kuin soveltuvuutta kohteeseen voidaan todella arvioida.

9.1 Hyötykäyttökohteet

Schaefer Kalkin sammutetun kalkin raakaveden alkalointiin sopivuuden arvioimiseksi tulisi saada selville standardin SFS-EN 21518 sisältö, jotta jakeen sopivuutta käyttötarkoitukseen voitaisiin arvioida. Tämän lisäksi tarvitaan lisätutkimuksia tuotteiden käyttäytymisestä vesilaitoksella varastointi- ja syöttölaitteiston osalta. Raakaveden tuotanto on tasaista ja volyymiltään teollista tasoa, joten alkalointiin tarvittava kemikaalimäärä on myös tasainen, mikä palvelisi Schaefer Kalkin tarpeita ohjata sivuvirta hyötykäyttöön.

Sammutetun kalkin sopivuudesta yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoille täytyisi tehdä lisäselvityksiä tuotteiden käyttäytymisestä prosessissa. Lisäksi tuotteen liukeneminen ja raskasmetallien vaikutus syntyvään lietteeseen tulee laskea teoriassa, ennen kuin sivutuotteiden soveltuvuutta voidaan arvioida. Jätevedenpuhdistamoilla tarvittavan alkalointikemikaalin määrä on myös tasainen, mikä palvelisi Schaefer Kalkin tarpeita ohjata sivuvirta hyötykäyttöön.

Schaefer Kalkin sammutettu kalkki olisi soveltuvaa valumavesien neutraloimiseksi esimerkiksi kaivosteollisuudessa. Kaivosteollisuuden neutraloimiseen tarvittava kemikaalimäärä on suhteellisen tasainen ja volyymiltään suuri. Yhden laitoksen tarve useita tuhansia tonneja vuodessa, joten se vastaisi Schaefer Kalkin tarpeita saada vuotuinen sivutuottevirta hyötykäyttöön.

Tuhkan itsekovetukseen kalsiumhydroksidi voisi olla soveltuva. Etenkin sellaisissa tuhkissa, joiden kalsiumoksidipitoisuus on matala, Schaefer Kalkin sammutetun kalkin avulla tuhka voitaisiin mahdollisesti saada kovettumaan. Sammutetun kalkin ja tuhkan seostusta tulisi kokeilla käytännössä,

jotta soveltavuus tähän käyttötarkoitukseen voidaan todella arvioida. Tuhkien laatu kuitenkin vaihtelee polttolaitoskohtaisestikin kuukausittain jonkin verran riippuen polttoaineiden koostumuksista, joten sopivan tuhka-
virran löytyminen tällaiseen käyttötarkoitukseen voi tuoda haasteita. Sekä polttolaitostuhkaa, että sammutettua sivutuotekalkkia syntyy melko jatkuvatoimisesti, joten virrat näin ollen palvelevat toisiaan. Kalsiumhydroksidin muissa mahdollisissa hyötykäyttökohteissa ongelmana näyttäytyvä kosteusprosentti voidaan nähdä hyötynä tuhkan kovettamisessa, sillä vesi tulee joka tapauksessa lisätä tuotteeseen.

Jotta sammutetun kalkin soveltuvuutta maanparannuskalkitukseen ja poltetun kalkin soveltuvuutta rakennekalkitukseen voidaan arvioida, täytyisi tehdä levityskokeita. Levityskokeita tarvitaan erityisesti sammutetun kalkin osalta korkean kosteusprosentin vuoksi, joka todennäköisesti levityksessä aiheuttaa jonkin verran muurautumista. Kalkkien levitykselle on olemassa sesongit, jotka eivät täysin palvele Schaefer Kalkilta syntyvää tasaista virtaa. Esimerkiksi kosteaa jaetta voidaan levittää vain syksyisin, koska talvella levitys ei pastamaisen olomuodon vuoksi onnistu.

Karkean jakeen sopivuutta selluntuotannon keittokemikaalien kierrätystä varten tulisi vielä tehdä lisäselvityksiä joidenkin alkuaineiden pitoisuuksista. Haastattelun myötä voidaan olettaa, että korkean vierasainepitoisuuden ja nopean neutralointikyvyn alhaisuuden vuoksi tuote ei välttämättä ole optimaalinen tähän prosessiin.

9.2 Kestävä kehitys

Kestävällä kehityksellä tarkoitetaan ekologista, taloudellista ja sosiaalista kestävyttä. Kestävyys on ihmisen toiminnan sopeuttamista pitkällä aikavälillä luonnon kantokykyyn, tasapainoista taloudellista kasvua ja hyvinvoinnin siirtämistä sukupolvelta toiselle. Kiertotalous on talousmalli, joka pyrkii säilyttämään materiaaleihin sitoutuneen arvon mahdollisimman pitkään. Kestävän kehityksen ja kiertotalouden näkökulmasta ideaalia on ohjata sivutuotekalkit hyötykäyttöön, sillä sivutuotteiden käyttäminen hyödyksi säästää vastaavia neitseellisiä raaka-aineita ja säilyttää tuotteiden taloudellisen arvon. Ympäristöluvassa myös veloitetaan sivutuotteiden hyötykäyttöä.

Koska sivutuotekalkit sisältävät maanparannusaineita, optimaalisinta ekologisen kestävyuden kannalta olisi ohjata jakeet maanparannustarkoitukseen, kuten tähän asti Nordkalk Oy Ab on ne ohjannut. Myös laitoksen ympäristölupa veloitaa sivutuotteiden ohjaamista maanparannustarkoitukseen. Mikäli sivutuotteiden sellaisenaan maanparannusaineeksi ohjaaminen estyy, tuotteiden jalostaminen maanparannusaineeksi olisi vaihtoehtoinen tapa saada tuotteiden sisältämät kivennäisaineet takaisin kierto. Jalostaessa tuotteen materiaalitehokkuus kuitenkin heikkenee. Mitä vähemmän tuotteeseen tarvittava materiaalipanous on, sitä tuottavammin

käytetään luonnonvaroja. Esimerkiksi sammutettua sivutuotekalkkia voitaisiin rakeistaa tuhkan tai kalkkipölyn avulla. Prosessi vaatii kuitenkin oman teollisuutensa, johon kuluu energiaa ja muita kuin raaka-aine materiaaleja. Mikäli sivutuotekalkkeja tulee esikuivata tai esikäsitellä ennen hyötykäyttöä, siitä tulee ympäristöluvan mukaan tehdä ympäristökeskuskelle erillinen selvitys.

Sivutuotteiden käyttäminen esimerkiksi jätevedenpuhdistuksessa ja valumavesien neutraloinnissa olisi myös kestävä kehityksen ideologian mukaista, sillä näin voidaan korvata neitseellisten raaka-aineiden käyttöä. Jäteveden puhdistaminen ja kaivosalueiden valumavesien neutralointi ovat myös prosesseja, jotka suojelevat ympäristöä pilaantumiselta.

9.3 Logistiikka

Sivutuotekalkkeiden hyötykäyttöön ohjaamiseen vaikuttavat kuitenkin soveltuvuuden lisäksi kaikissa potentiaalisissa kohteissa myös jakeen kuljetuskustannukset, jotka sammutetun kalkin osalta nousevat jakeen sisältämän kosteuden vuoksi, sekä poltetun kalkin osalta sen vierasainepitoisuuden vuoksi. Esimerkiksi mikäli asiakkaalla on tarve saada 8,0 tonnia kalsiumia, tulee kalsiumintarve täyttymään vasta useamman kuorman toimituksella. Schaefer Kalkin sammutettu kalkki sisältää yhtä kuormaa eli 10 tonnia kohden 3,8 tonnia kalsiumia. Sammutettua sivutuotekalkkia täytyisi kuljettaa asiakkaalle kolme kuormaa, jotta 8,0 tonnin kalsiumtarve täytyisi. Korkea vesipitoisuus ja vierasainepitoisuus ovat myös teollisuudessa tuotantokapasiteettia kuormittavia tekijöitä, joten kustannukset tulee arvioida myös tältä osin.

LÄHTEET

Berninger, K. (No date). Ravinteiden kierrätys Suomessa – Koskeeko asia minua?

https://www.tyrskyconsulting.fi/wp-content/uploads/2018_ravinteiden_kierratys_suomessa.pdf

ChemicalAid. (No date). Balanced Chemical Equation.

<https://www.chemicalaid.com/tools/equationbalancer.php?equation=Al+%2B+Ca%28OH%292+%2B+H2O+%3D+H2+%2B+Ca%28AlO2%292>

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. (2017). Kansallinen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo.

https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/lannoiteala/tiedostot/tyyppinimiluettelo_konsolidoitu_27_12_2017.pdf

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. (2017). *Jätevesilietettä koskeva lainsäädäntö*.

https://www.hsy.fi/ropa/fi/etusivulle/Documents/Suoniitty_Titta_J%C3%A4tevesilietteet_23_10_2017.pdf

Halkola, Röpelin, Iakso. (1998). PCC-Laitoksella syntyvän ylijäämäkalkin hyötykäyttö vesilaitoksilla. Slurps lime from PCC-plants and its utilization in water supply. Oulun yliopiston vesi- ja ympäristötekniikan julkaisuja.

Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut. (2015). *Viikinmäen jätevedenpuhdistamo*.

https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/viikinmaki_tekninenesite_FI.pdf

Isvet. (2010). Kalsiumhydroksidin käyttöturvallisuustiedote.

http://www.isvet.fi/tiedotteet/sammutettu_kalkki.pdf

Isännäinen, S., Huotari, H. Mursunen, H. (1997). *Lentotuhkan itsekovetus*. Tutkimuslöstus VTT Energiassa tehdyistä laboratorikokeista.

http://www.metsateho.fi/wp-content/uploads/2015/02/metsatehon_raportti_030.pdf

Joona, J. (2012). *Rakennekalkki parantaa savimaan mururakennetta*. Käytännön Maamies 10/2012.

<http://tyynelantila.fi/wp-content/uploads/2012/09/rakennekalkitus.pdf>

Jätelaitosyhdistys. (2006). Savukaasujen puhdistusprosessit.

<http://vanha.jly.fi/energia37.php?treeviewid=tree3&nodeid=37>

KAS-2004-Y-491-111. Kaakkois-Suomen Ympäristökeskus. Päätös ympäristönsuojelulain 35 §:n mukaisesta ympäristölupahakemuksesta.

Karikorpi J. (2016). Karhulan biolämpölaitoksen lentotuhkan hyötykäyttö- vaihtoehdot Kotkan Energia Oy:lle.

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/64641/Karikorpi_Juuso.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Katajala J. 2018. Keskustelu.

Katajala J. 2019. Sähköpostikeskustelu. 31.1.2019.

Kilpinen Jussi. 2016. Poltetun kalkin säilyvyys varastointiolosuhteissa.

<https://docplayer.fi/44861563-Poltetun-kalkin-sailyvyys-varastointiolosuhteissa.html>

Kettunen Kaisa. (2010). *Konnansuon kuivatusvesien kalkitus*. Oulun yliopisto.

<https://www oulu.fi/poves/eagr/saku/pdf/kaisakettunenand.pdf>

Koivuniemi Jenni. (2016). Teollisuuden jätevesien puhdistukseen liittyvän uuden teknologian kaupallistaminen.

http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/109614/Koivuniemi_Jenni.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Korhonen Pauli. (2011). *Sellutehtaan keittokemikaalien regenerointi*. Satakunnan ammattikorkeakoulu.

<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/31143/PK.pdf?sequence=>

Kudlacz, K. (2003). Phase transitions within the lime cycle: Implications in heritage conservation.

<http://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/30353/22494650.pdf;jsessionid=08A37D7CA552E0A87D8422992345300E?sequence=1>

Lahti, H. Vieno, N. Kaunisto, T. (2011). *Talousväden käsittelykemikaalit ja standardisointi*. Vesi-Instituutti WANDER.

<https://www.samk.fi/wp-content/uploads/2016/06/20110302raporttikansi.pdf>

Luonnonvarakeskus. (2018). Puhdistamolietteiden sisältämien haitta-aineiden aiheuttamat riskit lannoitekäytössä. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 58/2018.

https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/543281/luke-luobio_58_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Maa- ja metsätalousministeriö. 29.7.2009. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista annetun maa- ja metsätalousministeriön asetuksen 12/07 muuttamisesta

Maa- ja metsätalousministeriö. 1.9.2011. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista

Maa- ja metsätalousministeriö. 2019. Keinoja orgaanisten lannoitevalmisteiden käytön edistämiseen.

http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161419/MMM_2019_5_Organiset_lannoitevalmisteet.pdf

Mahon, A.M., O’Connel, B., Healy, M.G., O’Connor, I., Officer, R., Nash, R. ja Morrison, L. (2017). *Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment*.

Motiva. (n.d.). Biopolttoaineiden tuhkaa lannoitteeksi.

http://www.motiva.fi/files/3052/Biopolttoaineiden_tuhkaa_lannoitteeksi.pdf

Nordkalk. (n.d.). Jätevesien pH:n ja alkaliteetin säätö kalkilla.

http://www.nordkalk.fi/document/1/465/fa7c72f/efc9_upload_40b793a_jatevesien_phn_saato_kalkilla_2015.pdf

Nordkalk. (n.d.). *Kalkkituotteet vedenkäsittelyyn*.

http://www.nordkalk.fi/document/1/464/35f5d00/Kalkkikivituotteet_vedenkäsittelyyn.pdf

Nordkalk. (2019). *Nordkalk Fostop – rakennekalkki*.

<http://www.nordkalk.fi/tuotteet/kalkkikivijauhe/nordkalk-fostop-rakennekalkki/>

Pöyry Environment Oy. (2007). *Lietteenkäsittely nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmisen kilpailukyky -selvitys*. Sitra.

<https://media.sitra.fi/2017/02/27172733/LietteenkC3A4sittely-2.pdf>

Schaefer Kalk. (2015). *Kalkitusaineen käyttöturvallisuustiedote*.

Schaefer Kalk. (2018). *Schaefer Kalk Finland Oy*. Diaesitys. 12.6.2018.

Sippu J. (2019). *Kemialliset reaktiot*. Luento. 23.1.2019

SMA Mineral Ou. (2016). Kalkkia savukaasujen puhdistukseen.

https://smamineral.se/wp-content/uploads/2016/11/sma_savukaasujen_fi.pdf

SMA Mineral Oy. (2018). Kalsiumoksidin käyttöturvallisuustiedote.
https://smamineral.se/wp-content/uploads/2018/11/SMA_Mineral_Poltettu_kalkki_KTT.pdf

Stora Enso. (2016). Stora Enso Imatran tehtaas.
<https://docplayer.fi/32323145-Stora-enso-imatran-tehtaas.html>

Työsuojeluhallinto. (2017). Kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi.
https://www.tyosuojelu.fi/documents/14660/6121627/Kalsiumok-sidi_hydroksidi2017/aa3fe804-9440-65f4-362c-f5937c965573

Työterveyslaitos. (n.d.). *OVA-ohje: Kalsiumoksidi*.
<https://www.ttl.fi/ova/kalsiumoksidi.pdf>

Rantanen Ville. (2019). *Sähköpostikeskustelu*.

Ruokavirasto. (2016). Kansallinen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo.
https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/lannoiteala/tiedos-tot/tyyppinimiluettelo_konsolidoitu_27_12_2017.pdf

Valmet. (n.d.). *Sanasto*.
<https://www.valmet.com/fi/sijoittajat/valmet-sijoituskohteena/ukk-ja-sanasto/sanasto/>

Vesilaitosyhdsitys. (2017). Yhdyskuntalietteiden käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus.
https://www.vvy.fi/site/assets/files/1621/yhdyskuntalietteen_ka_sittelyn_ja_hyo_dynta_misen_nykytilannekatsaus_26092017.pdf

Österbacka Jan. (2001). Esikäsittelyn vaikutuksesta puu- ja turvetuhkien ominaisuuksiin ja ravinteiden liukenemiseen.
http://www.metsateho.fi/wp-content/uploads/2015/02/metsatehon_raportti_109.pdf

Haastattelut:

Lappavesi Oy
Stora Enso Imatra Mill
Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY
Wallakalkki Oy
Rakeistus Oy
Teollisuuden Vesi Oy

KYSELYLOMAKE

Sivutuotekalkkien hyötykäyttömahdollisuudet eri teollisuudenaloilla

Kysely on osa opinnäytetyötäni, jonka tarkoituksena on selvittää PCC-laitokselta syntyville sivutuotekalkkeille mahdollisia hyötykäyttökohteita. PCC-laitokselta syntyy vuosittain useita tuhansia tonneja kahta erilaista sivutuotekalkkivirtaa: sammutettua kalkkia ja poltettua kalkkia. Kysely on kohdistettu sellaisille teollisuudenaloille, jotka toiminnassaan käyttävät sammutettua kalkkia tai poltettua kalkkia. Kysely on kohdistettu myös teollisuusprosesseja suunnitteleville yrityksille. Kyselylomakeessa on esitetty kummastakin sivutuotteesta tarkemmat tiedot.

Kyselylomakkeen täyttäminen:

- Kysymykset 5-7 ovat kohdistettu toimijoille, jotka käyttävät toiminnassaan sammutettua kalkkia ja kysymykset 8-10 toimijoille, jotka käyttävät poltettua kalkkia.
- Kyselylomake ei kerää automaattisesti vastaajan sähköposti- tai nimitietoja, joten voit halutessasi täyttää lomakkeen täysin anonyymisti. Voit kuitenkin myös jättää yrityksesi nimen & yhteystietosi kyselylomakkeen loppuun. Yhteystietoja käytetään mahdollisesti tutkimukseen liittyviin lisäselvityksiin.
- Kyselylomake on avoinna 2.5. asti. Mikäli haluat vastata kyselyyn, mutta aikataulu ei sovi, ole yhteydessä allekirjoittaneeseen.

Kiitos ajastasi!

Mikäli aiheesta tai lomakkeesta ilmenee kysymyksiä, ole ystävällisesti yhteydessä:

Meiju Harjula p.040 587 6427/meiju.harjula@student.hamk.fi

* Pakollinen

1

Edustamanne teollisuudenala *

- Talousveden valmistus
- Yhdyskuntajätevesien puhdistus
- Teollisuusvesien käsittely (esim. kaivokset)
- Selluteollisuus
- Lannoitteiden valmistus
- Energiantuotanto
- Laitossuunnittelu (Tarkenna vastausta kysymyksessä 2)
-

2

Jos vastasit edelliseen kysymykseen "Laitossuunnittelu" tai "Muu", tarkenna mikä?

Kirjoita vastaus

3

Käytättekö toiminnassanne poltettua kalkkia (kalsiumoksidi) vai sammutettua kalkkia (kalsiumhydroksidi)? Voit myös valita molemmat. *

- Poltettua kalkkia
- Sammutettua kalkkia

4

Mihin käyttötarkoitukseen käytätte tuotetta? *

Kirjoita vastaus

5

Kuinka paljon arvioisitte toiminnassanne kuluvan kyseistä tuotetta/kyseisiä tuotteita? Esim. tn/a *

Kirjoita vastaus

6

Sammutettu kalkki: Miten arvioisit tuotteen soveltuvan tuotetietojen perusteella käyttötarkoitukseenne?

Neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	43,7	%
Nopeavaikutteinen neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	39,8	% Ca
Seulakoko, jossa läpäisy 50 %	1,0	mm
Seulakoko, jossa läpäisy 100 %	>8,0	mm
Kuiva-aine	62,1	%
Kosteus	37,9	%
Tilavuuspaino	1600	kg/m ³

Kirjoita vastaus

7

Sammutettu kalkki: Miten arvioisit annettujen alkuainepitoisuuksien perusteella tuotteen soveltuvuuden käyttötarkoitukseenne?

Alkuaine	Määrä	Yksikkö
Fosfori (P)	30	mg/kg ka
Kalium (K)	<1	g/kg ka
Kalsium (Ca)	380	g/kg/ ka
Magnesium (Mg)	5,6	g/kg ka
Arseeni (As)	<5,0	mg/kg ka
Kadmium (Cd)	0,19	mg/kg ka
Kromi (Cr)	6,6	mg/kg ka
Kupari (Cu)	2,1	mg/kg ka
Elohopea (Hg)	<0,07	mg/kg ka
Nikkeli (Ni)	3,6	mg/kg ka
Lyijy (Pb)	<2,0	mg/kg ka

Kirjoita vastaus

8

Sammutettu Kalkki: Mitkä muut kuin edellä annetut tekijät vaikuttavat tuotteen soveltuvuuteen toiminnassanne?

Kirjoita vastaus

9

Poltettu Kalkki: Miten arvioisit tuotteen soveltuvan tuotetietojen perusteella käyttötarkoitukseenne? (kuva)

Neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	41,1	%
Nopeavaikutteinen neutralointikyky (SFS-EN12945:2002)	15,0	% Ca
Seulakoko, jossa läpäisy 50 %	4,0	mm
Seulakoko, jossa läpäisy 100 %	>8,0	mm
Kuiva-aine	88,4	%
Kosteus	11,6	%
Tilavuuspaino	1400	kg/m³

Kirjoita vastaus

10

Poltettu kalkki: Miten arvioisit annettujen alkuainepitoisuuksien perusteella tuotteen soveltuvuuden käyttötarkoitukseenne? (kuva)

Alkuaine	Määrä	Yksikkö
Fosfori (P)	26	mg/kg ka
Kalium (K)	<1	g/kg ka
Kalsium (Ca)	330	g/kg ka
Magnesium (Mg)	3,6	g/kg ka
Arseeni (As)	<5,0	mg/kg ka
Kadmium (Cd)	0,14	mg/kg ka
Kromi (Cr)	4,7	mg/kg ka
Kupari (Cu)	1,8	mg/kg ka
Elohopea (Hg)	<0,07	mg/kg ka
Nikkeli (Ni)	3,3	mg/kg ka
Lyijy (Pb)	<2,0	mg/kg ka
Vanadiini (V)	11	mg/kg ka
Sinkki (Zn)	16	mg/kg ka

Kirjoita vastaus

11

Poltettu kalkki: Mitkä muut kuin edellä annetut tekijät vaikuttavat tuotteen soveltuvuuteen toiminnassanne?

Kirjoita vastaus

12

Kiitos vastauksestanne!

Voit halutessasi jättää tähän yhteystietosi ja antaa muita huomioita aiheeseen liittyen.

Kirjoita vastaus

Lähetä