

# **TUHKAN LISÄÄINEISTAMINEN**

Pauliina Alho

Opinnäytetyö  
Kesäkuu 2014  
Degree Programme in  
Environmental Engineering

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tampere University of Applied Sciences

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Degree Programme in Environmental Engineering

ALHO, PAULIINA KIRSI MARIA  
Tuhkan lisäaineistaminen

Opinnäytetyö 71 sivua + 17 liitesivua  
Kesäkuu 2014

---

Tämän Metsä Groupille tehdyn opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia yhtiön Metsä Board Oy:n Kyron kartonki-tehtaalla sijaitsevan Hämeenkyrön Voima Oy:n biovoimalaitoksella syntyvän tuhkan lisäaineistamista siten, että sitä voitaisiin käyttää hyödyksi metsälannoitteena sen sijaan, että syntynyt tuhka päätyisi jätteeksi kaatopaikalle. Parasta tuhkaa syntyy puuperäisten tuotteiden poltosta, jolloin tuhkaan jää enemmän ravinteita. Koska biovoimalaitoksella nykyisin syntyvä tuhka on ravinnepitoisuudeltaan niukkaa siellä poltettavan materiaalin vuoksi, kuten kartonkitehtaalla syntyvän lietteen ja puuperäisten aineiden poltosta, täytyy tuhkaan lisätä ravinteita sen tuotteistamistarkoitusta varten.

Tuhkan määrän on ennustettu kasvavan Suomessa entisestään, koska uusi EU:n asetus vaatii uusiutuvien polttoaineiden käytön lisäämistä. Puun sekä muun senkaltaisen materiaalin polton lopputuotteena syntyy tuhkaa. Uusi jäteverolaki (2011) velvoittaa mak samaan veroa myös kaatopaikalle sijoitettavasta tuhkasta, joten sen hyötykäyttöä halutaan tehostaa entisestään.

Tutkimus suoritettiin 16 viikon ajanjaksolla siten, että tuhka lisäaineistettiin kolmella eri lisäaineella: A, B ja C (kts. luku 3.1). Kaikista kolmesta ainesosasta sekä tuhkasta oli myös kolmet rinnakkaiset näytteet vertailun vuoksi. Kaikkia kolmea sekoitetta sekä pelkkää tuhkaa kasteltiin keskimääräisen sademäärän mukaan, ja koeastioista otettiin näytteet neljänä eri ajankohtana.

Aineiden sekoittaminen tuhkaan onnistui, minkä perusteella voidaan päätellä, että lisäaineistaminen on mahdollista riippuen seosten säilytysajasta ja -paikasta. Jos säilytysjakso on useita vuosia, voivat ravinteet mahdollisesti huuhtoutua pois ja lopullinen seos ei olisi enää lannoitevalmisteasetuksen (2011) mukainen tuote. Tutkimustulokset antoivat lupaavia viitteitä siitä, että käsittelyillä A ja C voitaisiin lisäaineistaa tuhkaa ilman, että ravinteet huuhtoutuisivat merkittävässä määrin pois tuhkasta. Käsittelyn A materiaalikustannukset olisivat noin 12 euroa tonnia kohden ja käsittelyn C kustannukset noin 138 euroa tonnia kohden, molemmat ilman sekoitus- ja rahtikuluja. Kun kaatopaikkakustannukset puolestaan ovat 50 euroa tonnia kohden, voi lisäaineistaminen käsittelyllä A olla varteenotettava vaihtoehto.

---

Avainsanat: tuhka, lisäaine, ravinne, jäteverolaki, asetus lannoitevalmisteista, lannoite

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Environmental Engineering

ALHO, PAULIINA KIRSI MARIA:  
Additives of Fly Ash

Bachelor's thesis 71 pages, appendices 17 pages  
June 2014

---

The aim of this thesis done for Metsä Group Oyj was to study how to introduce additives to fly ash produced at the Hämeenkyrön Voima power plant located at the Kyro board mill in Hämeenkyrö. The main purpose was to find an additive that could be combined with the fly ash and to prevent the nutrients leaching out of the end product during storage outside. The aim was to possibly develop a stable fertilizer which could be used for forest fertilization purposes. Currently the waste fly ash produced in Hämeenkyrön Voima power plant is utilized for civil engineering purposes.

The best possible ash is wood-based ash because the nutrient content is high. In the Hämeenkyrön Voima power plant the burned substances include wood chips, waste sludge from the cardboard factory and other materials which causes poorer nutrient content for the fly ash. That is one reason why an additive needs to be introduced into the fly ash. The amount of fly ash produced in energy power plants is increasing all the time. One reason for that is the EU legislation, which demands that all the EU member countries have to increase renewable fuel usage in the future. Also, the new Waste Act (2011) requires that the producer has to pay taxes for the fly ash taken into the landfills for final disposal. The landfill site also usually charges a fee for waste materials such as fly ash, which means that taxation, transportation costs and landfill disposal costs are all together an enormous cost for power companies. All these factors encourage companies to develop different solutions for utilizing waste fly ash.

Three different additives were tested experimentally. The experiment was implemented for a 16-week period of time. The three chosen additives A-C (see chapter 3.1.) were mixed separately into the fly ash. All the three additives were in separate buckets and all of them had three replicates; also the fly ash itself was tested in three replicates. Average rainfall for the 16-week period was calculated from Finnish Meteorological Institute statistics, and all the twelve buckets were irrigated according to the calculated amounts. Samplings from the buckets were done four times during the experiment.

The results show that adding nutrients to fly ash seems to be possible. The leaching of the nutrients is dependent on the storage time and place, but outdoor storage seems to be possible as well. If the requirements can be fulfilled, then the end product needs to be stable enough so that it is possible to make a product out of it according to the Fertilization Act (2011). The search results gave indications that the treatments A and C could be used as an additive. Therefore it is worth studying and testing more. The material costs for treatment A is 12 Euros per ton and for the treatment C the costs per ton are 138 Euros both without any mixing or cargo expenses. The landfill costs are 50 Euros per ton so based on this, the treatment A would be a viable option for further studies.

---

Key words: fly ash, additive, nutrient, Waste Act, Fertilization Act, fertilizer

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	8
2	TEORIA .....	10
2.1	Tuhka metsälannoitteena .....	10
2.2	Asetus lannoitevalmisteista 24/11 .....	11
2.3	Hämeenkyrön Voima Oy:n tuhka.....	11
2.4	Tarkasteltavat ravintoaineet .....	12
2.4.1	Typpi .....	12
2.4.2	Fosfori .....	13
2.4.3	Kalium.....	13
3	TUTKIMUSMENETELMÄT.....	15
3.1	Lisäaineet.....	15
3.2	Koeasettelu .....	15
3.3	Koeastiat.....	16
3.3.1	Näyttekanisterit ja muut välineet .....	16
3.3.2	Aineiden hankinta .....	18
3.4	Sadannan jäljittely .....	18
3.5	Näytteenotto ja näytteiden säilytys.....	19
4	ANALYYSIT .....	20
4.1	Kokonaistyyppi .....	20
4.2	Kokonaisfosfori .....	21
4.3	Kalium .....	21
5	KASTELUMÄÄRÄT JA NÄYTEMÄÄRÄT .....	22
5.1	Käsittely A.....	22
5.2	Käsittely B .....	23
5.3	Käsittely C .....	25
5.4	Käsittely D.....	27

6	TULOKSET .....	29
6.1	Käsittely A.....	29
6.1.1	Kokonaistyyppi .....	29
6.1.2	Kokonaisfosfori.....	30
6.1.3	Kalium.....	32
6.2	Käsittely B .....	33
6.2.1	Tyyppi .....	33
6.2.2	Fosfori .....	35
6.2.3	Kalium.....	36
6.3	Käsittely C .....	38
6.3.1	Tyyppi .....	38
6.3.2	Fosfori .....	40
6.3.3	Kalium.....	41
6.4	Käsittely D.....	43
6.4.1	Tyyppi .....	43
6.4.2	Fosfori .....	44
6.4.3	Kalium.....	45
7	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	47
7.1	Käsittely A.....	47
7.2	Käsittely B .....	48
7.3	Käsittely C .....	48
7.4	Käsittely D.....	49
7.5	Pohdinta.....	49
	LÄHTEET .....	52
	LIITTEET .....	54
	Liite 1. Luottamuksellinen .....	54
	Liite 2. Luottamuksellinen .....	57
	Liite 3. Luottamuksellinen .....	60

Liite 4. Luottamuksellinen .....	62
Liite 5. Luottamuksellinen .....	64
Liite 6. Luottamuksellinen. ....	68

**LYHENTEET JA TERMIT**

AAS	atomiabsorptiospektrometria
cm	senttimetri
g	gramma
GWth	lämpötehon yksikkö, gigawattitunti
ha	hehtaari
HNO <sub>3</sub>	typpihappo
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rikkihappo
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	boorihappo
K	Kalium
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kaliumsulfaatti
l	litra
M	mooli
mg	milligramma
m <sup>2</sup>	neliömetri
ml	millilitra
mm	millimetri
MWh	energian yksikkö, megawattitunti
NaOH	natriumhydroksidi
P	Fosfori
pH	happamuus
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fosfaatti
N	Typpi

## 1 JOHDANTO

Tuhka on polttoprosessissa syntyvä palamaton aines, joka on jäteverolaissa (2011) määriteltä verotettavaksi jätteeksi. Tuhkan uusiokäyttöä on harjoitettu satojen vuosien ajan levittämällä sitä pelloille ravinteeksi. Puun poltossa syntynyt tuhka on ravinnepitoisuuksiltaan parhainta lannoitustarkoitukseen. Polttoprosessissa syntynyttä tuhkaa ei ole kuitenkaan taloudellisesti hyödyllistä käyttää, mikäli sen sisältämät ravinnepitoisuudet eivät vastaa hyötykasvien vaatimaa ravinnetasoa. Poltettavasta materiaalista riippuen tuhka saattaa sisältää myös jäämiä raskasmetalleista, kuten kadmiumista ja lyijystä (Huotari 2012, 6).

Metsä Board Oy:n osaomistavalta Hämeenkyrön Voima Oy:n biovoimalaitokselta syntyy arviolta 9000 tonnia lentotuhkaa ja 2000 tonnia petihiekkaa vuoden aikana. Koska tuhkassa ei ole tarpeeksi lannoitevalmisteasetuksessa (24/11) vaadittavia ravinteita, ei tuhkaa sellaisenaan voi tuotteistaa kaupalliseen tarkoitukseen. Tätä tuhkaa ei tällä hetkellä pystytä hyödyntämään metsälannoitteena, ja se kuljetetaankin välivarastoon Nokian Koukkujärven kaatopaikalle säilytettäväksi siten, ettei se ole suojattuna sääoloilta. (Lehtovaara 2013.) Vuonna 2011 voimaan tullut jäteverolaki 1126/2010 määrittelee jätteeksi muodostuneen tuhkan verotaulukon mukaan ryhmään 10 - termiset prosessit. Tuhkan hävittämisestä koituva vero, sijoitettaessa se kaatopaikalle, maksaa jäteverolain (2011) mukaan 50 euroa tonnilta, ja lisäksi tulee maksettavaksi kaatopaikkamaksu. Tämän veron käyttöönoton tarkoitus on syntyneen jätteen hyödyntäminen sekä jätteiden synnyn vähentäminen (Metsäntutkimuslaitos 2013). Välivarastointi jatkuu korkeintaan 3 vuotta, tai kunnes jatkokäsittelymahdollisuudet tuhkalle löytyvät; siitä saadaan kustannustehokas tuote eikä siitä syntyisi turhia kustannuksia verojen ja kaatopaikkasäilytyksen vuoksi (Lehtovaara 2013).

Työn tarkoituksena on löytää menetelmä, jonka avulla syntynyt tuhka voitaisiin lisäaineistaa siten, etteivät ravinteet huuhtoudu seoksesta pitkänkään säilytysajanjakson aikana pois, ja että tuotetta pystyisi käyttämään hyödyksi kokonaisuudessaan metsälannoitteena. Tuhka olisi hyvä saada tuotteistettua siten, että sitä voisi jälleenmyydä esimerkiksi metsäosuuskunnan omistajille, joiden metsistä puut on valittu alun perin tehtaiden raaka-aineiksi. Työssä tarkastellaan eri tuhka- ja lisäaineseosten ravinnepitoisuuksia ja niiden mahdollista huuhtoutumista välivarastoinnin aikana. Koeasetelma toteutettiin

Tampereen ammattikorkeakoulun ympäristölaboratorion tiloissa siten, että sadanta ja haihduntaolosuhteet olisivat maksimaaliset noin neljän kuukauden koeasetelmajakson aikana. Valumavesistä otettiin koko koeasetelman aikana neljä kertaa näytteet, joista analysoitiin pääravinteet typpi, fosfori sekä kalium.

## 2 TEORIA

### 2.1 Tuhka metsälannoitteena

Tuhka on materiaalia poltettaessa syntyvä sivuvirta, jonka ravinne-, raskasmetalli- sekä alkuainepitoisuudet riippuvat poltetusta materiaalista, sen laadusta sekä polttotavasta. Suomessa tuhkaa syntyy metsäteollisuudessa sivutuotteista sekä energiantuotantolaitoksissa, ja vuonna 2010 noin 28 % maan kokonaisenergian tuotannosta oli tuotettu bioenergialla. (Moilanen et. al. 2012, 136 – 137.) Puutuhkaa syntyy Suomessa vuodessa arviolta 600 000 tonnia (Moilanen 2009, 2; Emilsson 2006, 18). Yleensä energiantuotantoon käytettäviä aineita polttolaitoksilla ovat metsäteollisuudessa syntyvät sivuvirrat, kuten kuoret, purut sekä jäteliemet. Noin 40 % käytetystä puuraaka-aineesta käytetään hyödyksi jossain vaiheessa energiantuotantoon. Vuonna 2012 puupolttoaineiden käyttö ylitti ensimmäistä kertaa öljyn käytön energianlähteenä Suomessa. (Maa- ja metsätalousministeriö 2013; Suomen Metsäyhdistys ry 2013.)

Biomassojen polton yleistyminen johtuu siitä, että vuoteen 2020 mennessä Suomi on sitoutunut nostamaan uusiutuvan energian osuuttaan 38 %:iin energian loppukulutuksesta (TEM 2013, 12). Tämä tarkoittaa sitä, että biomassojen eli puun ja turpeen polttoa tullaan lisäämään. Tämä tulee lisäämään myös syntyvän tuhkan määrää, mikä kannustaa tuhkan hyötykäyttöön ohjaamista. (Metsäntutkimuslaitos 2013.)

Arvioidaan, että kaliumin ja fosforin puutteesta kärsii jopa viidesosa Suomen ojitetuista suometsistä, mikä Moilasen (2011, 22) mukaan vastaa jopa miljoonaa hehtaaria metsää. Tällaiset suometsät ovat yleensä typpivarannoiltaan runsaita, mutta kivennäisaineiden, kuten kaliumin ja fosforin pitoisuudet ovat vähäisiä (Moilanen et. al. 2012, 136–137).

Tuhkan pH-luku on yleisesti korkea, ja tämä emäksisyys vähentää maan happamuutta suo- ja kangasmetsissä. Luontaiset typpivarannot vapautuvat kasvillisuuden käyttöön mikrobiaktiivisuuden lisääntymisen seurauksena, ja sitä tuhkalannoittaminen edesauttaa. Tuhkalannoitus muuttaa kasvillisuutta siten, että muutaman vuoden kuluttua lannoittamisesta uudet lajit valtaavat alaa ja metsän yleisilme muuttuu viljavammaksi. Yleisesti kasvua rajoittavien fosforin ja kaliumin puutteesta kärsivät metsät saavat tuh-

kalannoittamisesta tarvitsemansa ravintoaineet, ja näin ollen puuston kokonaistuottavuuden lisäys on vuositasolla 1-4 m<sup>3</sup> / Ha:n luokkaa. (Moilanen 2009, 2.)

## **2.2 Asetus lannoitevalmisteista 24/11**

Maa- ja metsätalousministeriön vuonna 2011 laatimassa asetuksessa lannoitevalmisteista (24/11) määritellään tuhkalannoitteelle tietynlaiset raja-arvot sekä ominaisuudet tuotteen laadun takaamiseksi. Asetuksen 24/11 mukaan tuhkan tulisi olla sellaista, että ”sillä on todettavissa oleva kasvien kasvua edistävä vaikutus.” (Asetus lannoitevalmisteista 24/11, 9). Lannoitteena käytettävälle tuhkalta on annettu myös raja-arvot fosforin ja kaliumin osalta siten, että ne on ilmoitettu painoprosentteina kuiva-aineesta. Fosforille ja kaliumille tämä vähimmäispitoisuus on yhteensä 2 % (P+K) ja kalsiumille (Ca) vähintään 6 % kuiva-aineen painosta. Tämä velvoittaa lannoitevalmistajan testaamaan tuhkaa ja mahdollisesti käsittelemään tai lisääineistamaan siten, että lopullinen lannoite on tasalaatuista eivätkä pitoisuudet saa muuttua lopullisissa tuotteissa tiettyjen asetuksessa määriteltyjen raja-arvojen ulkopuolelle. Asetuksen 24/11 (2011) mukaan ”rakeistettuun tuhkalannoitteeseen saa lisätä epäorgaanisia lannoitevalmisteita sen käyttökelppoisuuden lisäämiseksi tai vähimmäisvaatimusten täyttämiseksi” (Asetus lannoitevalmisteista 24/11, 9). Asetusta on muutettu vuonna 2013 (7/13), jolloin annetun artiklan 11 (jätevesilietteiden käyttö maataloudessa) mukaan määritellään ehtoja sille, millä perusteella jätevesilietettä saa käyttää. Tämä rajoittaa käytön vain viljeltäville maille, eikä siinä mainita metsälannoitteena käytön mahdollisuutta. Orgaanisen aineksen lisäämistä tuhkaan ei asetuksessa (24/11; 7/13) varsinaisesti mainita, joten jos jätevesilietettä päätetään lisätä tuhkaan, on syytä tutustua tarkemmin ensin lainsäädäntöön.

## **2.3 Hämeenkyrön Voima Oy:n tuhka**

Metsä Board Oyj:n Hämeenkyrössä sijaitsevan Kyron kartonkitehtaalla Hämeenkyrön Voima Oy:n biovoimalaitoksen kerrosliejukattilassa käytetään polttoaineena puusta saatua biomassaa kuten metsähaketta, kuorta sekä kantomursketta. Tehtaalla käytetään myös Metsä Board Oyj:n tehtaalla syntyvää kuitulietettä polttoaineena. Lämpöteho voimalaitoksella on 80 MWth ja polttoainetarve on 500 GWh vuosittain. Hämeenkyrön Voiman tuhkan (kuva 1) ravintoainepitoisuudet alittavat lannoitevalmisteasetuksessa

24/11 määritellyt ravinteiden pitoisuudet P+K 2 % (Lehtovaara 2013). Tämä tarkoittaa sitä, että tuhkaa ei voida suoraan käyttää kaupallisena lannoitteena. Jos prosessista saatua lentotuhkaa saadaan lisääineistettua siten, että ravinneaineet säilyvät siinä säilytyksen ajan, on tuhka-lisäaineseos mahdollista tuottaa kaupallisiin tarkoituksiin. (Kouki & Siltanen 2012)



KUVA 1 Kyron tehtaan tuhkaa

## 2.4 Tarkasteltavat ravintoaineet

Lannoitevalmistuksessa pääravinteella tarkoitetaan seuraavia alkuaineita: typpeä (N), fosforia (P) sekä kaliumia (K) (EY N:o 2003/2003, 2 artikla). Nämä alkuaineet ovat tärkeimmässä roolissa kasvien kasvun ja hyvinvoinnin edistämiseksi maaperässä. Lisäksi lannoitteissa on pääravinteiden lisäksi sivuravinteita sekä hivenaineita, jotka ovat valmistuksessa pienempinä pitoisuuksina (Berner Oy n.d.). Seuraavissa luvuissa tutustutaan edellä mainittujen alkuaineiden ominaisuuksiin paremmin.

### 2.4.1 Typpi

Kasvit tarvitsevat typpeä eniten kolmesta pääravintoaineesta. Kasvi käyttää typpeä kasvuun, ja se vaikuttaa myös lehtien kokoon sekä väriin (Tucker 1999, 2; Yara Suomi Oy n.d., 4 - 5). Typpi on pääravintoaineista yleensä rajoittavin tekijä. Vaikka ilmassa on

tyypeä noin 78 %:a, sitä on silti maaperässä vain noin kymmenen kiloa hehtaarille. Typeä maaperään pystyvät sitomaan vain muutamat mikro-organismit, ja typpi onkin tärkeä ravinne proteiinin valmistuksessa. (Mengel & Rehm 2012, 14.1 - 14.2.) Metsätalouteen käytettävillä turvemaidella ei yleensä ole puutetta tyydestä, vaan ne kärsivät useimmiten kaliumin ja fosforin puutteesta (Yara Suomi oy n.d.).

#### **2.4.2 Fosfori**

Kasvit tarvitsevat fosforia etenkin energiatalouden säätelyssä sekä aineenvaihdunnassa. Fosforin puutoksen näkee kasveissa niiden heikosta kasvusta sekä huonosta sadon muodostumisesta. Kasvien juuristo ei kehity normaalilla tavalla eivätkä siemenet idä kunnolla, kun fosforin puutetta ilmenee (Yara Suomi Oy n.d.; Berner Oy n.d.). Fosforia esiintyy maanesteessä luonnostaan, mutta viljelykasvien tarpeisiin sitä on jopa 100 - 200 kertaa liian vähän. Maassa fosforia esiintyy veteen liuenneena fosfaattina ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) noin 100 g hehtaaria kohden. (Ylihalla 2011, 20–21.)

Kallioperässä fosfori esiintyy raakafosfaattina eli apatiittina. Apatiitin käyttö lisäravinteena soveltuu vain happamille suometsämaille, koska se on erittäin niukkaliukoista. Raakafosfaattia ei voi lisätä peltomaille, sillä kasvien runsas fosforin tarve erityisesti kevään kasvukaudella vaatii runsasliukoista fosforia käyttöön. Happamissa maissa, joissa pH on alle 7, riittää, että fosfori on hitaasti liukenevassa muodossa, eikä vesiliukoisen fosforin nostaminen yli 60 %:iin lisää kasvien kasvua merkittävästi. (Ylihalla 2011, 20–21.)

#### **2.4.3 Kalium**

Kasvit tarvitsevat kaliumia sen fysikaalisten prosessien vuoksi, joita ovat muun muassa proteiinisynteesi, entsyymien aktivointi sekä suola- ja vesitasapainon ylläpitäminen eli osmoregulaatio (Hisinger 2006, 1354–1357). Kaliumia esiintyy luonnossa kallioperässä, kuten savimineraaleissa ja maasälvässä. Kangasmaiden metsissä kalium on käyttökelpoista kasveille, eikä puutosta näin ollen ilmene. Toisin on yli 40 cm:n paksuisilla turvemaidella, missä puun juuret eivät ylety saamaan suoraan kivennäismaasta liuenneita ravinteita. Kalium sitoutuu maakerrokseen vain löyhästi, mutta on samalla kasvien ja

puuston käytettävissä helposti vesiliukoisena. Kalium-ionit pystyvät huuhtoutumaan helposti pois elävien kasvien solukoista läpivalunnan seurauksena ja näin siirtymään takaisin maaperään. (Hisinger 2006, 1354–1357.) Hakkuita tehtäessä ja puustoa harvennettaessa myös kaliumpitoisuus maaperässä heikkenee, koska kalium voi huuhtoutua kasvupaikalta kokonaan, mikäli puusto tai kasvillisuus ei ole pidättämässä ravinnetta maaperässä (Moilanen 2011, 22).

### 3 TUTKIMUSMENETELMÄT

Tässä luvussa käydään läpi koeasetelma sekä kokeen toteuttamiseen käytetyt aineet. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, voiko tuhkaa lisäaineistaa siten, etteivät kaikki tarpeelliset ravinteet huuhtoudu pois tuhka-lisäaine -seoksesta sen säilytyksen aikana. Seos varastoidaan ulkoilmassa, jolloin se on altis sään muutoksille. Tarkoituksena olisi löytää lisäainesosa, jota lisäämällä tuhka saadaan ravinteikkaammaksi ilman, että lisäaineen sisältämät ravinteet häviäisivät varastoinnin aikana.

#### 3.1 Lisäaineet

Tässä tutkimuksessa tuhkaan lisättäväksi valittiin kolme lisäravinnetta, joiden soveltuvuutta tuhkan lisäaineistamiseksi selvitetäisiin. Tärkeimmäksi lisäaineeksi valikoitui kalium, sillä se on kolmesta pääravinteesta rajoittavana tekijänä suometsämailla. Lisäaineet on mainittu liitteessä 2 (luottamuksellinen) ja ne ovat nimetty A - D.

Kyseiset kolme lisäainetta valittiin tutkimukseen ravinnepitoisuuksiensa, sekä hidasliukoisen kaliuminsa vuoksi. Kaikissa lisäravinteissa oletetaan olevan suhteellisen suuri määrä kaliumia, sillä se huuhtoutuu herkimmin pois säilytyksen aikana tarkasteltavista pääravinneaineista: typestä, fosforista ja kaliumista.

#### 3.2 Koeasettelu

Koeasettelu on määriteltynä opinnäytetyösuunnitelmassa (liite 1 luottamuksellinen). Koe toteutettiin Tampereen ammattikorkeakoulun ympäristölaboratoriossa (kuva 5) siten, että olosuhteet pysyivät samanlaisina koko koeasetelman ajan tammikuusta (16.1.2014) Toukokuun alkuun (5.5.2014) lämpötilan vaihtelua lukuun ottamatta. Kokeessa tarkoituksena oli simuloida sademäärää, joka keskimääräisesti neljän kuukauden aikana sataa Suomessa Pirkanmaan alueella. Sadetiedot saatiin Nokian Tottijärven tilastojen mukaan (Ilmatieteenlaitos 2014), josta pystyttiin laskemaan sadannan määrän 6091,3 millilitraa yhteensä neljälle kuukaudelle. Laskutapa sademäärän laskemiseen on esitetty myöhemmin kohdassa 3.3.



KUVA 2 Näytekanistereiden säilytys laboratoriossa

### 3.3 Koeastiat

#### 3.3.1 Näytekanisterit ja muut välineet

Näyteastioina käytettiin Plastexin hanallisia 10 litran vetoisia muoviastioita. Näyteastioita oli yhteensä 12 kappaletta. Jokaiselle lisäaineelle oli kolme rinnakkaista näyteastiaa samoilla sekoitussuhteilla, lisäksi oli kolme astiaa pelkälle tuhkalta, joihin lisättiin ainoastaan vettä. Muoviastiassa oli kansiosa leikattuna irti helpottamaan sisälle laitettavan levyn, suodatinkankaan sekä tuhka-lisäaine -seoksen lisäystä. Kanisterin molempiin sivuihin oli porattu neljä kappaletta noin 6 mm:n reikiä, yläosaan kaksi ja alaosaan kaksi. Kaikki reiät peitettiin ilmastointiteipillä ennen koeasetelman aloitusta. Näytteet otettiin näiden reikien avulla astian kyljestä, sillä astioissa oleva hana tukkeentui liuenneesta materiaalista, eikä toiminut kunnolla koko näytemäärän talteenoton mahdollistamiseksi. Jos koeasetelma toistetaan, olisi hyvä keksiä toisenlainen ratkaisu näytteenottojen helpottamiseksi. Esimerkiksi irrallinen pohja näyteastiassa helpottaisi näytteenottoa huomattavasti.

Kanisterin mitat olivat 14,5 cm x 22,0 cm x 31 cm. Kanisterin välipohjaan teetettiin akryylilevy, jonka avulla erotettiin tuhkalannoiteseos sekä läpivalunut vesi. Levyyn porattiin 3x3 kappaletta 5mm:n halkaisijaltaan olevia reikiä, joista vesi pääsi virtaamaan näyteastian pohjalle (kuva 3).



KUVA 3 Akryylilevy rei'itettynä

Suodatinkankaaksi näyteastioihin valittiin puutarhassa käytettävää harsokangasta (kuva 4), ettei tuhkalannoiteseos pääse valumaan astian pohjalle kasteluveden mukana. Näin saatiin optimoitua veden valuminen läpi näytteen ilman, että näyte liukenee mukaan. Koeasetelma saatiin toteutettua tarvittavan pitkäksi ajaksi tällä tavalla.



KUVA 4 Koeasetelmassa käytetty harsokangas

### 3.3.2 Aineiden hankinta

Aineet käsittelyissä A-D hankittiin liitteen 6 mukaisesti (luottamuksellinen). Tuhka noudettiin Hämeenkyrön Voima Oy:n biovoimalaitokselta. Näytteet otettiin suoraan kuormauspaikalta tuhkasiilon alapuolelta (kuva 8). Tuhka otettiin pois siilosta siten, että tuhkaa ei kasteltu niin kuin normaalisti lastattaessa rekan lavalle kuljetusta varten, vaan materiaali oli kuivaa ja pölyävää.



KUVA 5 Tuhkan poistaminen keräyssiilosta kuormaajan avulla

### 3.4 Sadannan jäljittely

Sadannan jäljittelyssä käytettiin Ilmatieteenlaitoksen (2013-2014) Nokian Tottijärven sadantatietoja siten, että pystyttiin laskemaan keskiarvo vuoden sademäärälle. Keskiarvo vuoden sadannalle on Tottijärvellä 633,5 mm mikä vastaa koeastiaan 19,8 litraa sadetta.

Yksi millimetri sadetta vastaa yhtä litraa per neliömetri. Tästä syystä kanisteri mitattiin sen leveimmistä kohdista, sahatun kannen kohdalta, ja mitoiksi saatiin 20 cm x 16 cm. Näin ollen astian pinta-alaksi saatiin 0,032 m<sup>2</sup>. Sateen määrä astialle millimetreissä saatiin yhtälön 1 mukaan.

$$\frac{1l}{0,032m^2} = 31,25ml \quad (1)$$

Liitteessä 3 on laskettu vuotuinen sadanta Nokia Tottijärven tilastoiden mukaan. Keskiarvoksi sademäärälle tuli 633,5 mm ja näin ollen yhtälön 2 mukaan saatiin koeasetelmalle 16 viikon sademääräksi 195 mm.

$$\left(\frac{633,5mm}{52vko}\right) \times 16vko = 194,9mm \quad (2)$$

16 viikon sademäärä tarkoittaa kastelua yhteensä 6,1 litraa yhtälön 3 mukaan.

$$31,25ml \times 194,9mm = 6091,3ml \quad (3)$$

Kastelussa käytettiin tavallista vesijohtovettä. Kastelu suoritettiin siten, että ennen näytteenottoa lisättiin veden määrää normaaliin kasteluun nähden, koska haihtuvuus ympäristölaboratoriossa oli runsasta. Haihtumiseen ympäristölaboratoriossa vaikuttivat lattialämmitys, auringonpaiste sekä laboratoriossa aika ajoin päällä olleet lämmityslamput, joita käytettiin muihin tilassa olleisiin koeasetelmiin. Esimerkkinä viikolla 12 haihtuminen laboratoriossa oli 17.3.–22.3.2014 välisenä aikana noin 50 ml laboratorion lattialla olleesta mittalasista, jonka läheisyydessä koeasetelman näyteastiat sijaitsivat.

### 3.5 Näytteenotto ja näytteiden säilytys

Näytteenotto suoritettiin osaltaan opinnäytetyösuunnitelman mukaan (liite 1 luottamuksellinen), mutta aikatauluun tuli muutamia muutoksia. Näytteitä otettiin yhteensä neljänä eri ajankohtana. Koeasetelma aloitettiin 16.1.2014 ja ensimmäiset näytteet otettiin seitsemän vuorokautta koeasetelman aloituksen jälkeen (23.1.2014). Seuraavat näytteet otettiin kuukauden päästä aloituksesta (16.2.2014), noin 9 viikkoa aloituksen jälkeen (23.3.2014) sekä koeasetelman loputtua 16 viikon jälkeen (5.5.2014). Näytteet pakastettiin minigrip-pusseihin ja näytteitä säilytettiin laboratorion pakastimessa. Näytteet sulatettiin päivää ennen niiden analysointia, tai analysoinnit tehtiin heti seuraavana päivänä näytteenotosta, mikäli se oli mahdollista (liite 2 luottamuksellinen).

## 4 ANALYYSIT

### 4.1 Kokonaistyyppi

Kjeldahl-menetelmää käytettiin kaikkien näytteiden typpimäärittystä varten. Laitteistoon kuuluu Büchi K-437-märkäpolttolaitte, Büchi K-314-tislausyksikkö, Metrohm 775 Dosimat-titrain sekä Metrohm 728-magneettisekoittaja. Testaus suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun epäorgaanisen kemian laboratoriossa Büchi-laitteen ohjeiden mukaisesti.

Analyysia varten otettiin jokaisella testikerralla liitteessä 2 (luottamuksellinen) olevat määrät näytteitä eri tuhka-lisäaineseoksista ja määrät kirjattiin tarkasti ylös. Näytteet märkäpoltettiin Büchi K-437-märkäpolttolaitteella ja jokaiseen näytteeseen lisättiin yksi  $K_2SO_4$ -katalyyttitabletti, sekä 2 ml väkevää rikkihappoa (98 %  $H_2SO_4$ ) ennen märkäpoltton aloittamista. Märkäpoltto tapahtui  $370\text{ }^{\circ}C$ :ssa ja kesti tunnin ajan. Näytteiden jäähtymisen jälkeen niihin lisättiin 2 ml ionivaihdettua vettä sekä 20 ml natriumhydroksidia (32 % NaOH) tislausyksikköön kiinnitettynä. Näytteitä tislattiin vähintään 4 minuutin ajan, ja tisle kerättiin Erlenmeyer-kolviin, jossa oli valmiina 20 ml boorihappoa (2 %  $H_3BO_3$ ) sekä kahdesta kolmeen tippaa Sher – indikaattoria. Titraus suoritettiin 0,005-molaarisella (0,005 M) rikkihapolla ( $H_2SO_4$ ) siten, että näytteen väri muuttui vihertävän sinisestä harmaanruskeaksi. Lopuksi titraukseen käytetyn rikkihapon määrän avulla laskettiin näytteen typpipitoisuus kaavan 1 avulla

$$x = \frac{(V_1 - VBI) \times c \times f \times M(N) \times 1000}{V} \quad (1)$$

jossa

$x$  = typen määrä (mg/l)

$V_1$  = käytetyn hapon määrä titrauksessa (ml)

$VBI$  = käytetyn hapon määrä nollanäytteessä (ml)

$c$  = rikkihapon konsentraatio (mol / l)

$f$  = kerroin hapolle, tässä tapauksessa 2

$M(N)$  = typen moolimassa (14 g/ mol)

$V$  = näytemäärä (ml)

## 4.2 Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforin pitoisuus analysoitiin näytteistä HACH LANGE HT 200 S – keittoyksikön avulla ja määritykset tehtiin käyttämällä HACH LANGE DR 2800 – spektrofotometriä. Näytteet laitettiin HACH LANGE LCK 349 – kyvetteihin, joissa oli valmiiksi annostellut reagenssit sekä ohjeet fosfaatin määrittämiseen. Näytettä laitettiin 2 ml kyvetteihin ja niihin asetettiin reagenssia sisältävä korkki. Näytteet sekoitettiin ja asetettiin 15 minuutiksi odottamaan keittoyksikköön. Tämän jälkeen keittoyksikkö käynnistettiin ja näytteet kiehautettiin automaattisesti 100 asteessa tunnin ajan. Jäähdytettuihin näytteisiin lisättiin 0,2 ml reagenssia sekä uusi korkki (dosicap), jossa oli eri reagenssia. Tämän jälkeen näytteitä sekoitettiin 10 minuutin ajan, jonka jälkeen ne asetettiin yksi kerrallaan spektrofotometriin analysoitavaksi. Laite analysoi näytteet ja antoi tuloksen fosfaattipitoisuutena  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  mg/l.

## 4.3 Kalium

AAS:in periaatteena on, että nestemäinen näyte syötetään laitteeseen, jossa yhdisteet hajotetaan atomeiksi liekkitekniikalla kuumentamalla. Alkuaineet hajotetaan liekissä, ja niiden läpi johdetaan tutkittavalle aineelle valonsäde, joka on tutkittavalle aineelle ominainen. Kaliumilla se on 769,90 nm, joka absorboitui näytteeseen siinä olevien atomien määrän mukaan. Näytteet käsiteltiin ensin 7 mol/l-typpihapolla ( $\text{HNO}_3$ ), jota laitettiin 1 ml 100 ml:aan näytettä. Tämän jälkeen näytteet suodatettiin 0,45  $\mu\text{m}$  suodattimen läpi näytepulloihin. Näytteitä piti laimentaa paljon, jopa 1:1000, sillä standardin havaitsemisraja oli 2 mg/l kaliumia näytteessä.

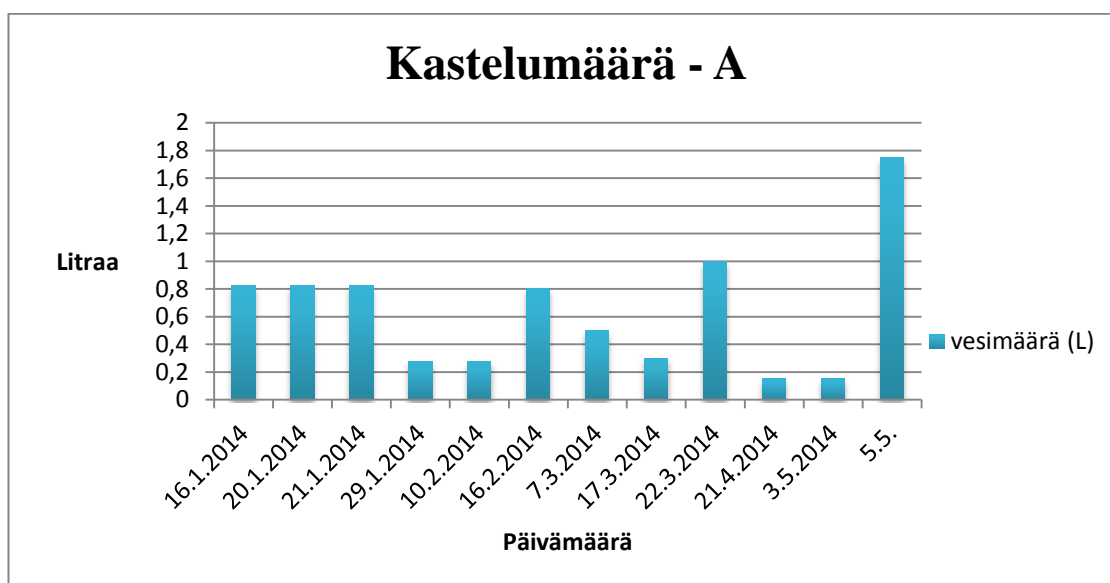
Standardiliuoksina oli 0,2 mg/l; 0,5 mg/l; 1,0 mg/l; 1,5 mg/l, sekä nollanäyte johon lisättiin myös typpihappoa 1 ml 100 ml:aa näytettä. Näytteet analysoitiin FAAS:lla (atomiabsorptiospektrometrin liekkitekniikalla), ja tulokset saatiin mg/l kaliumia näytteessä.

## 5 KASTELUMÄÄRÄT JA NÄYTEMÄÄRÄT

Tavoitteena koeasetelmalle oli kastella näytteitä yhteensä koeasetelman pituista jaksoa vastaavan sademäärän verran. 16 viikon sademäärä vastasi 194,9 mm eli 6,01 litraa vettä. Suuren haihtumisen sekä näytteen kosteudenpidätyskyvyn vuoksi jouduttiin kuitenkin vettä lisäämään enemmän kuin oli suunniteltu. Yhteensä sademäärä tuli vastaamaan noin 20 viikon keskimääräistä sademäärää eli 7,7 litraa. Tämä johtui siitä, että muuten näytettä ei olisi saatu tarpeeksi analyysien tekoa varten. Kastelua lisättiin ennen näytteenottoa, koska haihtuminen oli runsasta - suurimmillaan 50 ml viikossa - ja näin ollen kastelu tasaisemmin olisi vain haihduttanut kaiken veden pois ennen kuin näyte olisi saatu otettua. Seuraavissa luvuissa on esitettyinä kastelumäärät ja näytemäärät, jotka ovat keskiarvoja kaikista kolmesta rinnakkaisesta näyteastiasta.

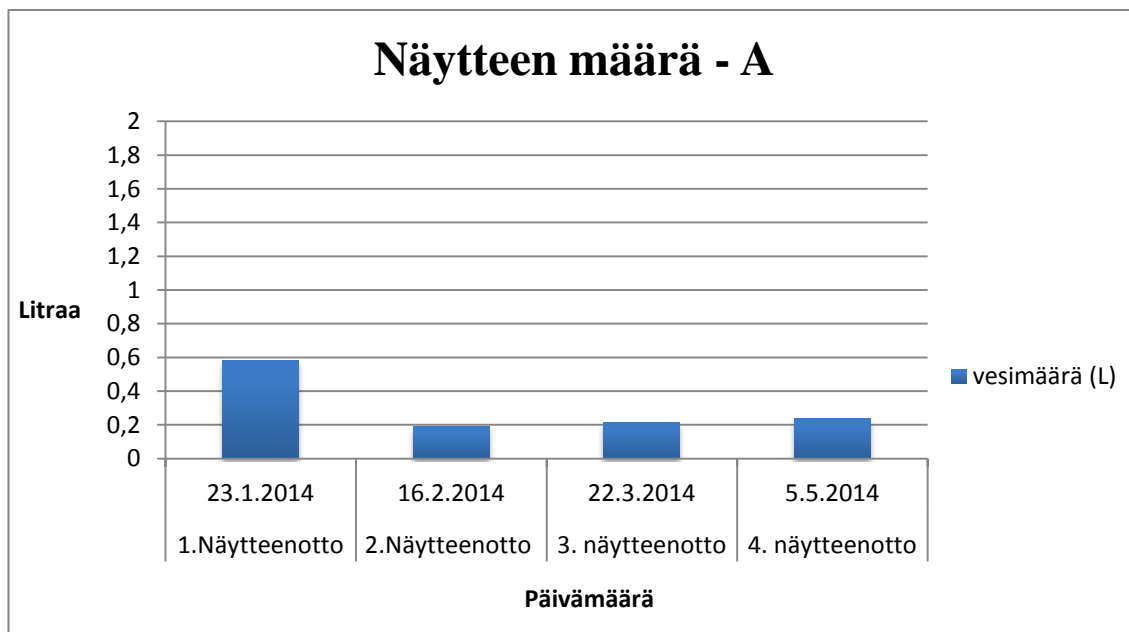
### 5.1 Käsittely A

Kuviossa 1 kuvataan kastelumäärät ja -kerrat koeasetelman aikana. Yhteensä koeastioita kasteltiin 12 kertaa 16.1.–5.5.2014 välisenä aikana, ja kokonaisvesimäärä oli yhteensä 7,675 litraa. Tämä vastaa noin 245,6 mm:n sademäärää, joka puolestaan tarkoittaa noin 20 viikon keskimääräistä sademäärää.



KUVIO 1 Kastelumäärä ja kerrat keskimäärin käsittelylle A

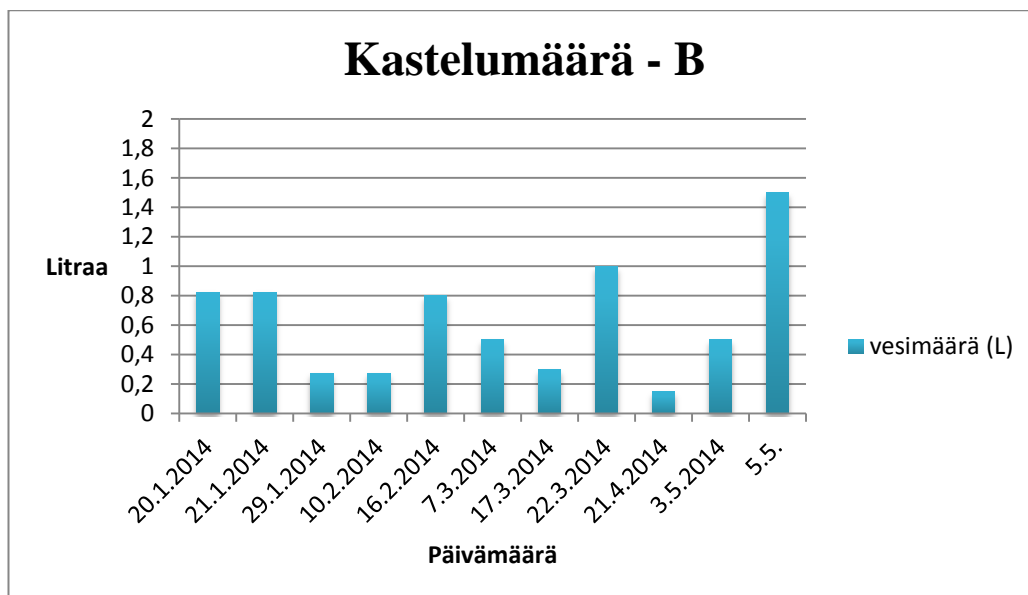
Kuviosta 2 nähdään näytteeksi saadut vesimäärät neljänä näytteenottokertana. Näiden näytteenottokertojen vuoksi kastelua jouduttiin lisäämään (kuvio 1) erityisesti ennen näytteenottojen ajankohtaa. Käsittely A imi itseensä vettä yllättävän suuren määrän, mistä johtuen näytteen määrä jäi yhteensä vain 1,23 litraan noin 7,7 litran kastelumäärästä. Tämä tarkoittaa, että haihdunta sekä seoksen vedenpidätyskyky oli yhteensä noin 6,45 litraa koeasetelman aikana.



KUVIO 2 Suotonesteen näytemäärät eri näytteenottokertoina 1.-4. käsittelystä A

## 5.2 Käsittely B

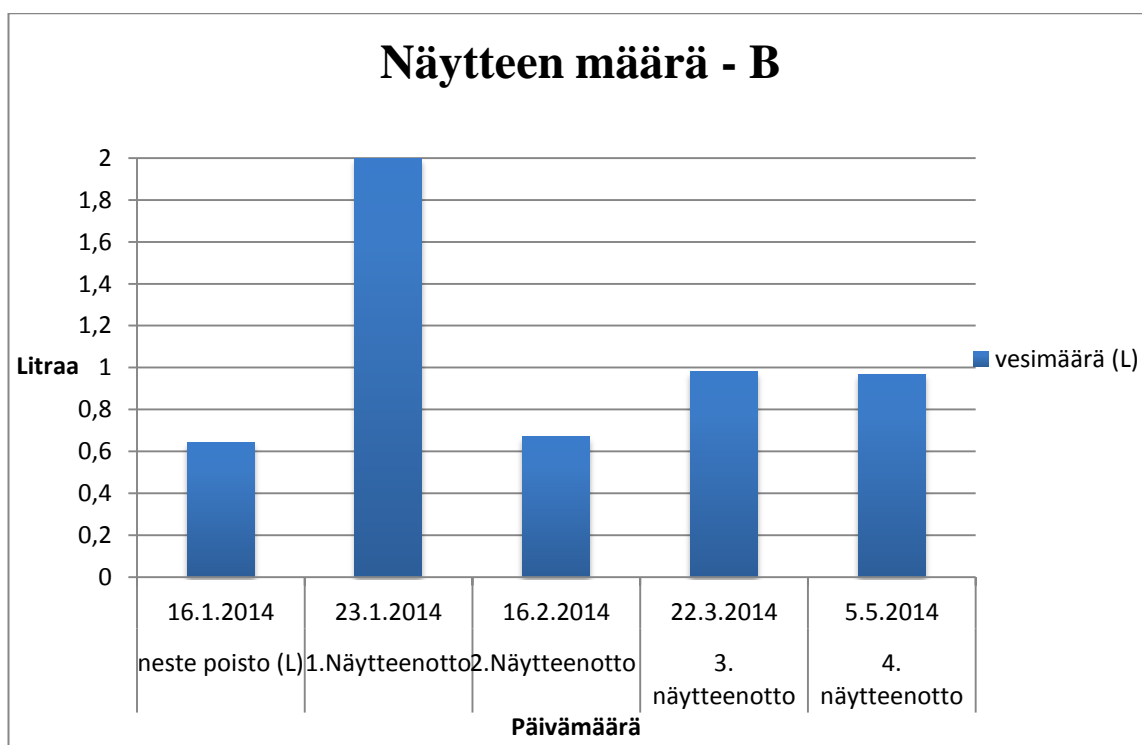
Käsittely B oli niin vetistä, että siitä poistettiin 0,64 l vettä heti aluksi (kuvio 4) ja ainetta lisättiin seuraavana päivänä kilon verran jokaiseen koeastiaan. Tämän vuoksi kastelua muiden koeastioiden tapaan 16.1.2014 ei tehty, sillä näytettä saatiin tarpeeksi ilman kasteluakin. Kastelumäärä koeasetelman aikana oli yhteensä 6,95 litraa käsittelyyn B. Tämä vastaa 222,4 mm sadetta eli keskimäärin noin 18 viikon sademäärää kyseiselle ajanjaksolle.



KUVIO 3 Kastelumäärä ja kerrat keskimäärin käsittelylle B

Myös käsittelyä B jouduttiin kastelemaan enemmän ennen näytteenottoja (kuvio 4), vaikka seos itsessään oli melko kostea. Seos pääsi kuivumaan aika ajoin, sillä lämpötila laboratoriossa oli korkea, ja näin ollen haihtuvuus vaikutti myös käsittelyyn.

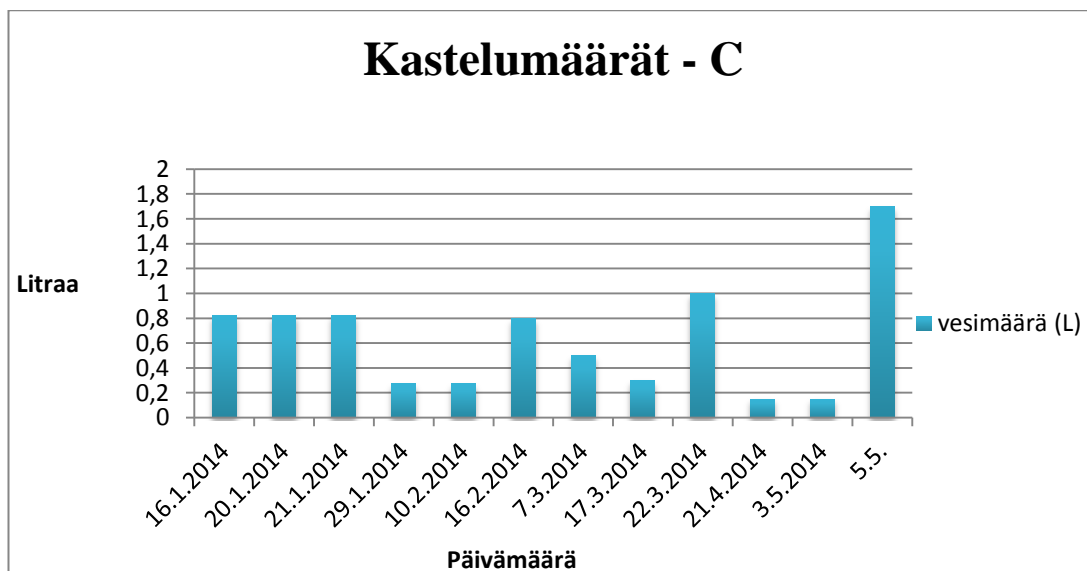
Kuviosta 4 nähdään, että ensimmäisellä näytteenottokerralla näytettä saatiin runsaasti, keskimäärin 2 litraa. Näytteen määrä oli käsittelyn B kohdalla suurinta kaikista neljästä seosvaihtoehdosta, eli seos ei pidättänyt itsessään nestettä kovinkaan hyvin. Yhteensä seoksesta saatiin näytettä 4,62 litraa, lukuun ottamatta 16.1.2014 poistettua vesimäärää 0,64 l. Tämä tarkoittaa sitä, että kastelumäärästä 6,95 litrasta noin 2,3 litraa haihtui pois tai imeytyi näytteeseen koko koeasetelman aikana.



KUVIO 4 Suotonesteen näytemäärät eri näytteenottokertoina 1.-4. käsittely B

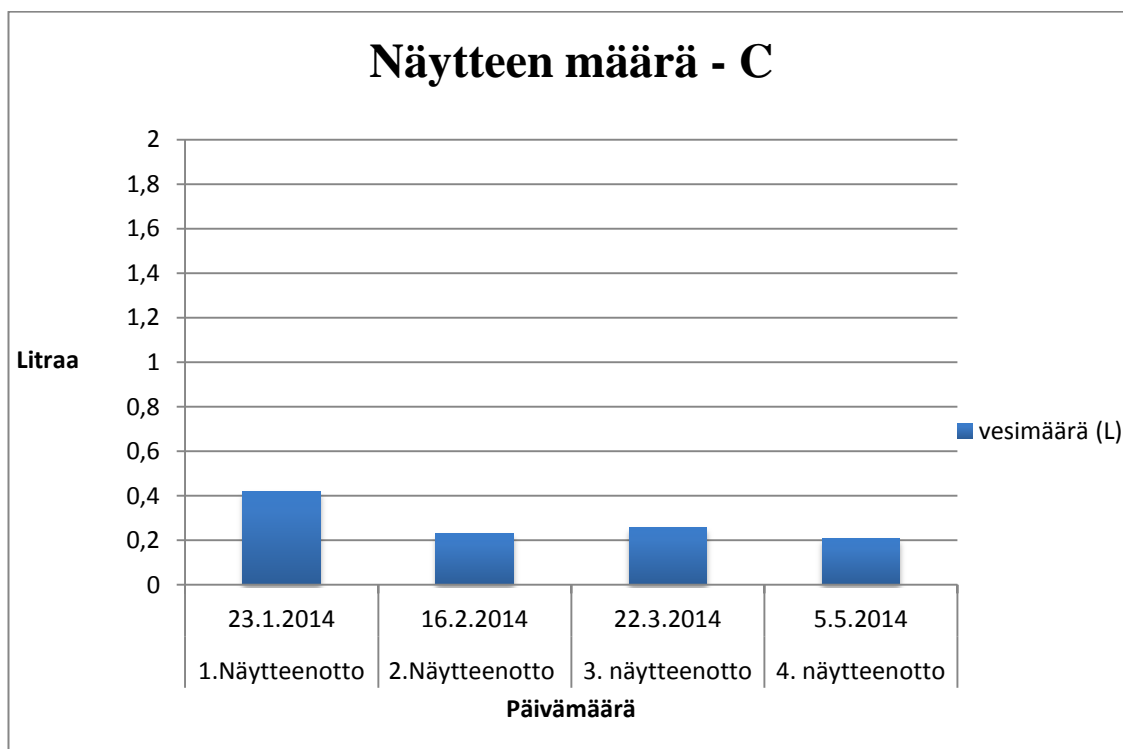
### 5.3 Käsittely C

Kuviosta 5 nähdään keskimääräinen kastelumäärä käsittelyyn C, sekä kasteluajankohdat koeasetelman aikana. Yhteensä koeastioita kasteltiin 12 kertaa 16.1.–5.5.2014, ja kokonaisvesimäärä on yhteensä 7,59 litraa. Tämä vastaa noin 242,9 mm:n sademäärää, joka puolestaan tarkoittaa vajaan 20 viikon keskimääräistä sademäärää.



KUVIO 5 Kastelumäärä ja kerrat keskimäärin käsittelylle C

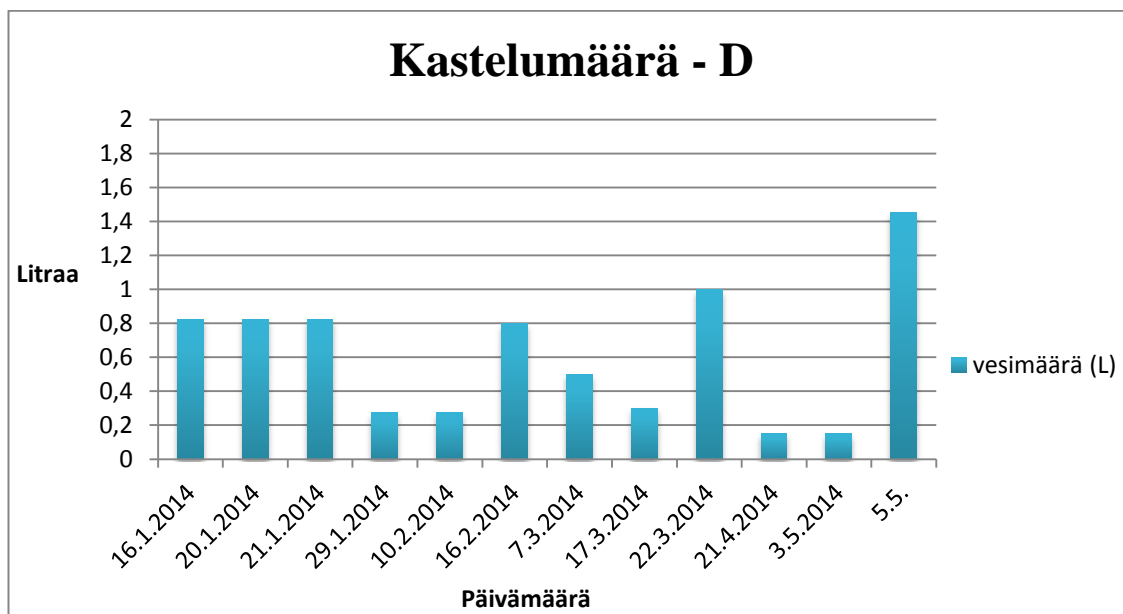
Kuviossa 6 nähdään saadut näytemäärät eri näytteenottoajankohtina seoksesta. Seoksen vedenpidätyskyky oli käsittelyn A tapaan suurta. Vaikka kastelu koeastioihin oli runsasta, oli näytettä vaikea saada tarpeeksi analyysseja varten. Näytettä saatiin koeasetelman aikana yhteensä 1,12 litraa. Kastelumäärästä 7,59 litrasta noin 6,5 litraa joko haihtui pois tai pidättyi seoksessa.



KUVIO 6 Suotonesteen näytemäärät eri näytteenottokertoina 1.-4. käsittely C

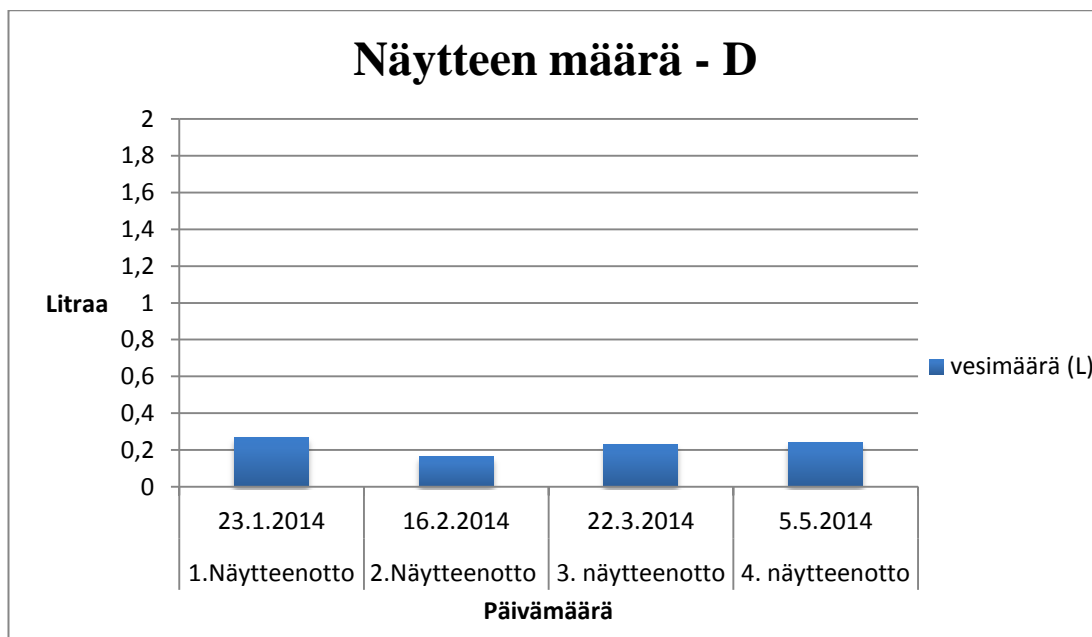
## 5.4 Käsittely D

Kuviossa 7 nähdään kastelumäärät sekä ajankohdat, milloin käsittelyä D kasteltiin. Yhteensä tuhkaa kasteltiin 7,66 litraa koko koeasetelman aikana. Tämä vastaa noin 245 mm sadetta eli noin 20 viikon keskimääräistä sademäärää.



KUVIO 7 Kastelumäärä ja kerrat keskimäärin käsittelylle D

Kuviosta 8 nähdään vesimäärät, jotka saatiin näytteitä varten talteen kunakin näytteenottokertana. Näytettä saatiin koko koeasetelman aikana yhteensä 0,91 litraa. Tämä tarkoittaa sitä, että haihdunta tai veden pidätyskyky käsittelyssä D on kastellusta 7,66 litrasta 6,74 litraa. Silmämääräisesti tuhkan läpi valui kasteluvesi hyvin, kuten myös käsittelystä B. Näin ollen haihtuminen oli pääasiallinen syy näytemäärään.



KUVIO 8 Suotonesteen näytemäärät eri näytteenottokertoina 1.-4. käsittely D

Yleisesti veden läpäisevyys tuhkaista on heikkoa. Jos tuhka on pakkautunut tiiviisti, sadevesi imeytyy hitaasti tuhkaan ja yleensä se huuhtoo vain pintaa (Sear 2001, 123).

Taulukossa 1 ovat yhteenvetona kaikkien käsittelyiden kastelu- ja näytemäärät sekä vesimäärä, joka on pidättäytynyt näytteessä tai haihtunut pois. Silmämääräisesti molemmista käsittelystä B sekä käsittelystä D kasteluvesi valui näyteastian pohjalle paremmin kuin käsittelyiden A ja C näyteastioista.

TAULUKKO 1 Yhteenveto kastelumääristä ja näytemääristä

Käsittely	Kastelumäärä	Näytemäärä	Pidätyskyky tai haihtuminen
A	7,67	1,23	6,45
B	6,95	4,62	2,3
C	7,59	1,12	6,5
D	7,66	0,91	6,74

## 6 TULOKSET

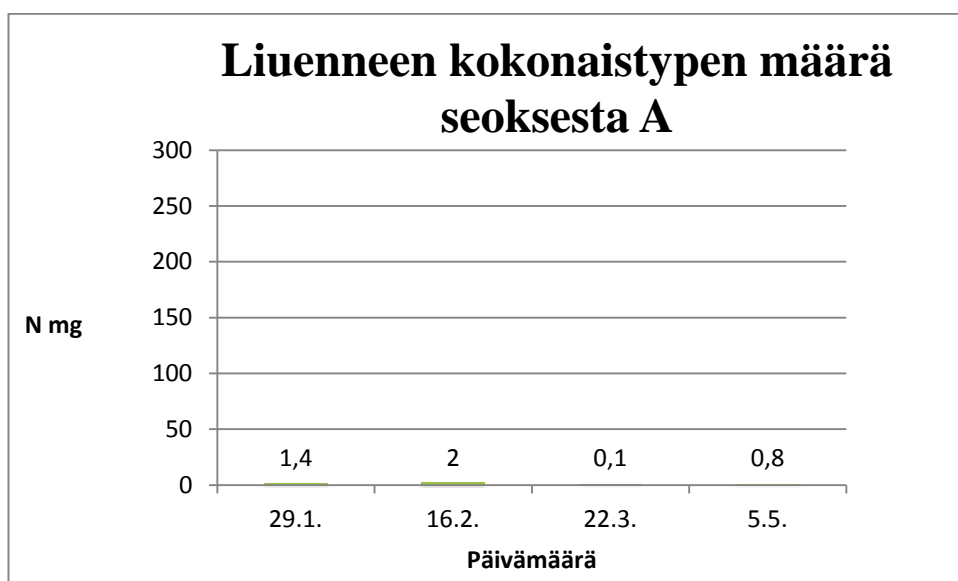
Tässä kappaleessa esitetään saadut tulokset typpi-, fosfori- sekä kaliumanalyyseistä. Kaikkiin tehtyihin analyysihin saatiin riittävä ohjeistus ja opastus laitteiden käyttöön sekä tulosten analysointiin ja laskutapoihin. Alkuoletuksena tuhkassa ei oletettu olevan kuin lähes olemattomia määriä mitattuja pääravinteita.

### 6.1 Käsittely A

Seuraavana on kuvattu tulokset kaikista analyyseistä, joita näytteille tehtiin: typpi, fosfori sekä kalium.

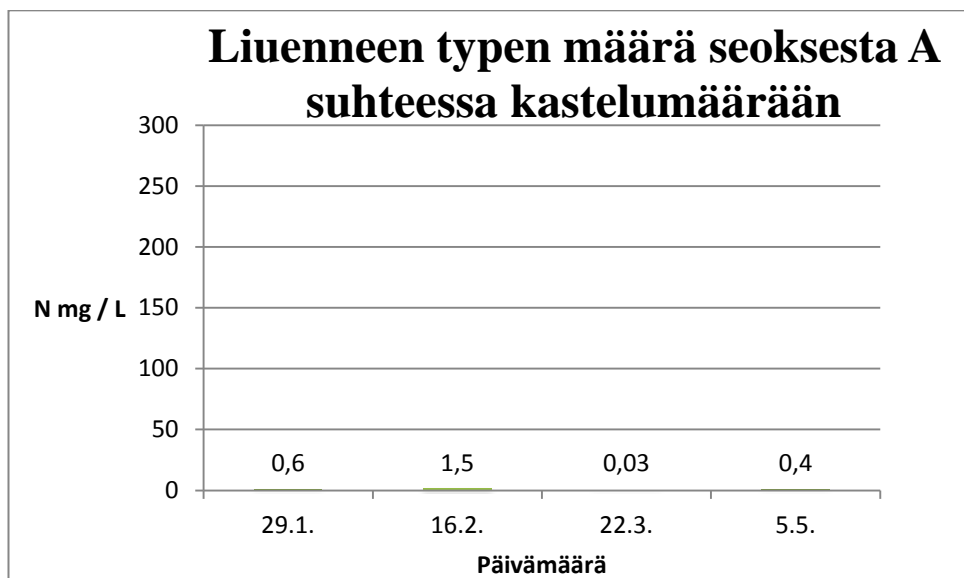
#### 6.1.1 Kokonaistyppi

Valmistajan mukaan käsittelyssä A olevassa ainesosassa ei ole ollenkaan typpeä, mikä käy ilmi myös typpianalyyseissa saaduista tuloksista (kuvio 9). Tulosten perusteella tuhkassa on saattanut olla muutamia milligrammoja litrassa typpeä, mutta kastelun aikana pitoisuus on vähentynyt tammikuusta toukokuuhun melkein puoleen.



KUVIO 9 Kokonaistypen määrä (käsittelyn A) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta, paitsi 22.3. keskiarvo yhdestä astiasta

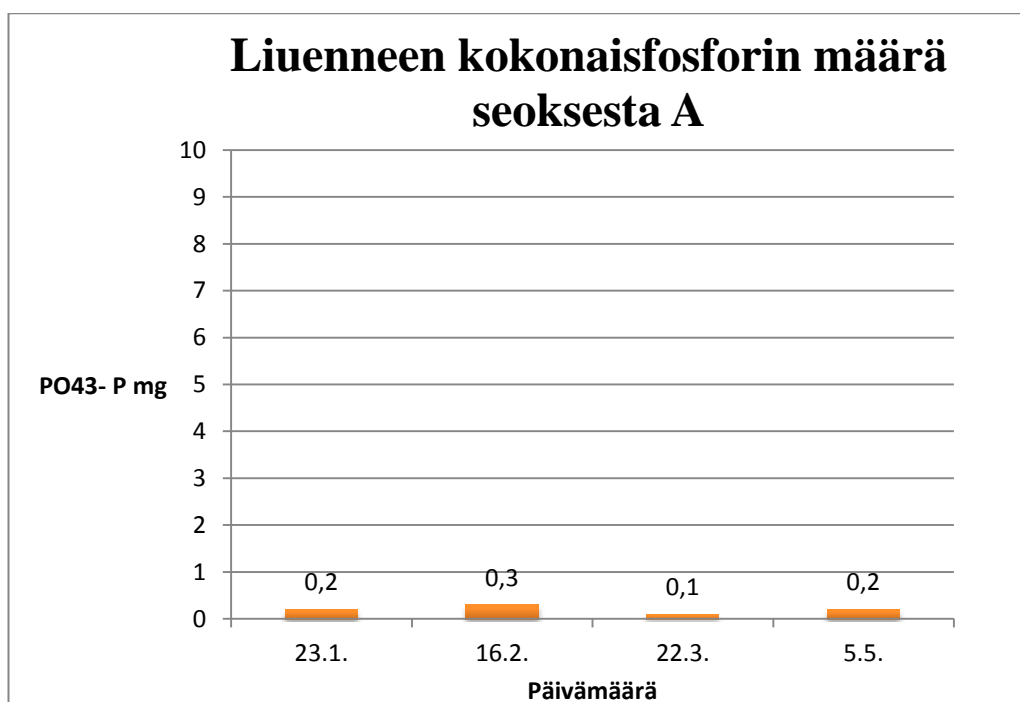
Kuviosta 10 nähdään typpipitoisuudet suhteessa kastelumäärään (l). Ensimmäisessä näytteenotossa on typpeä liennut 0,6 mg kastelulitraa kohden. Määrä on noussut yli kaksinkertaiseksi, 1,5 milligrammaan kastelulitraa kohden, mutta laskenut tämän jälkeen taas selvästi alle yhteen milligrammaan kastelulitraa kohtaan.



KUVIO 10 Kokonaistypen määrä suotonesteessä (käsittelyssä A) suhteutettuna kastelumäärään

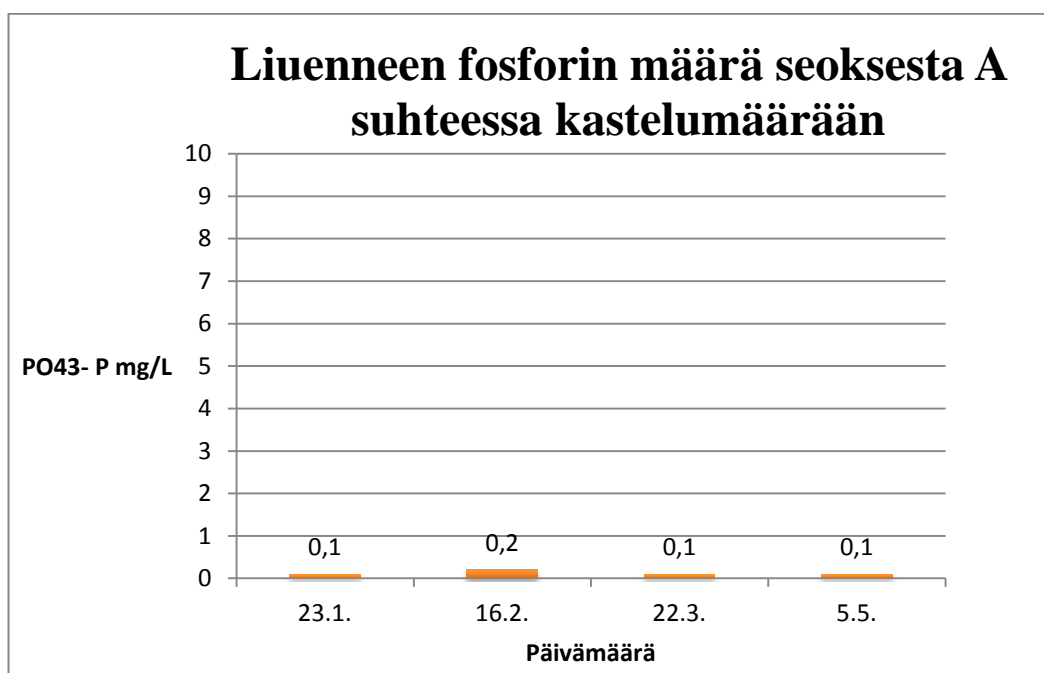
### 6.1.2 Kokonaisfosfori

Fosforia ei myöskään ole käsittelyn A sisältämässä aineessa kuin alle milligramman pitoisuuksia litrassa, joka ilmenee kuviosta 11.



KUVIO 11 Kokonaisfosforin määrä (käsittelyssä A) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta maaliskuu- ja toukokuussa, tammikuussa kahdelle ja helmikuussa yhden arvo

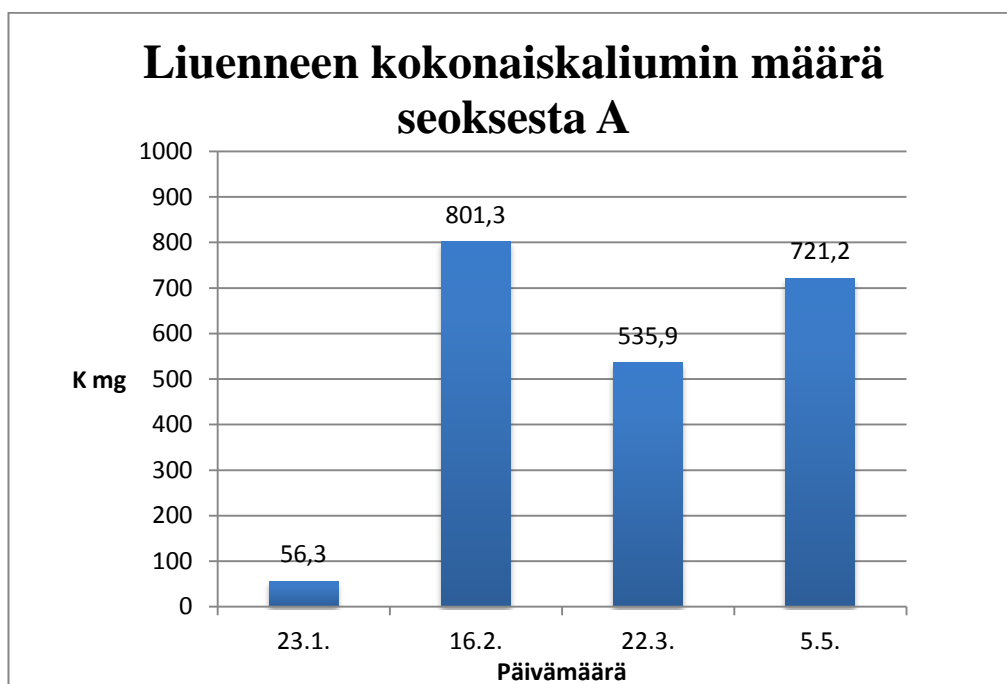
Kuviosta 12 nähdään fosforin määrä suhteessa kastelumäärään. Kuviosta 12 nähdään, että alussa ja lopussa liuenneet määrät ovat 0,1 mg/l, mutta toisessa näytteenotossa liuennut määrä on korkein 0,2 mg/l.



KUVIO 12 Kokonaisfosforin määrä suotonesteessä (käsittelyssä A) suhteutettuna kastelumäärään

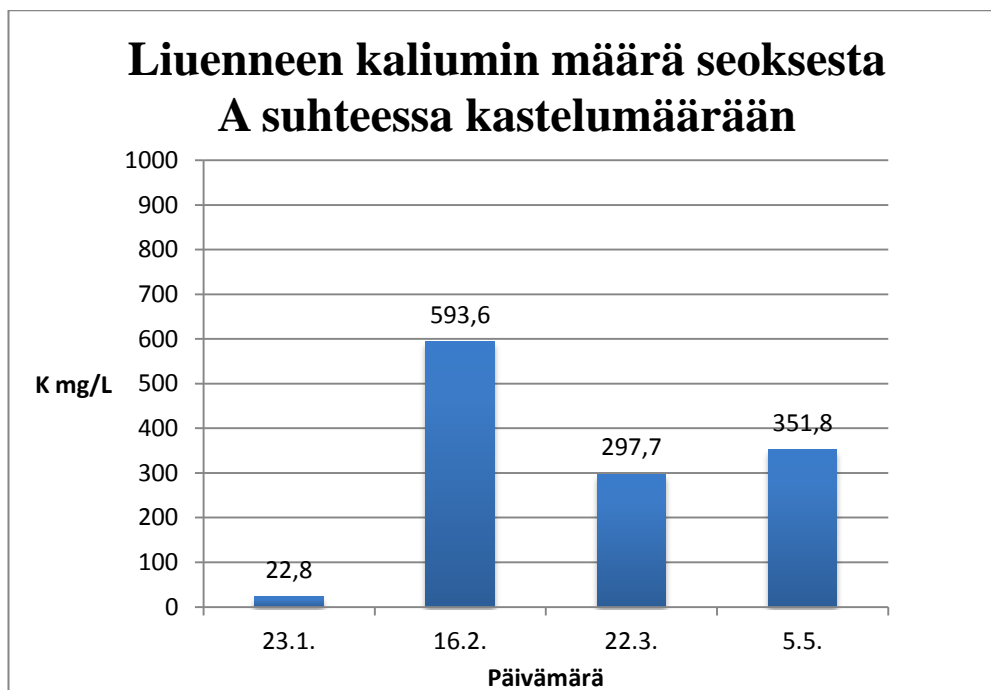
### 6.1.3 Kalium

Kaliumia on käsitellyn A ainesosassa 5 % painosta, jonka vuoksi se valittiin koeasetelmaan yhdeksi lisäaineeksi. Kuviosta 13 nähdään kaliumin liuennut kokonaismäärä koeasetelman aikana. Keskimäärin kaliumia on liuennut neljänä näytteenottokertana kuvion 13 mukaan 2114 mg/l.



KUVIO 13 Kokonaiskaliumin määrä (käsitellyssä A) suotonesteessä eri näytteenotto-kerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta, toukokuussa vain yhdestä

Kuviosta 14 nähdään liunneen kaliumin määrä suhteessa kastelumäärään. Kaliumia on liuennut vain 0,22 mg/l ensimmäisessä näytteenotossa, mutta seuraavissa näytteenotoissa määrä on noussut jopa vajaaseen 600 mg/l. Yhteensä kaliumia on liuennut 21,1 g.



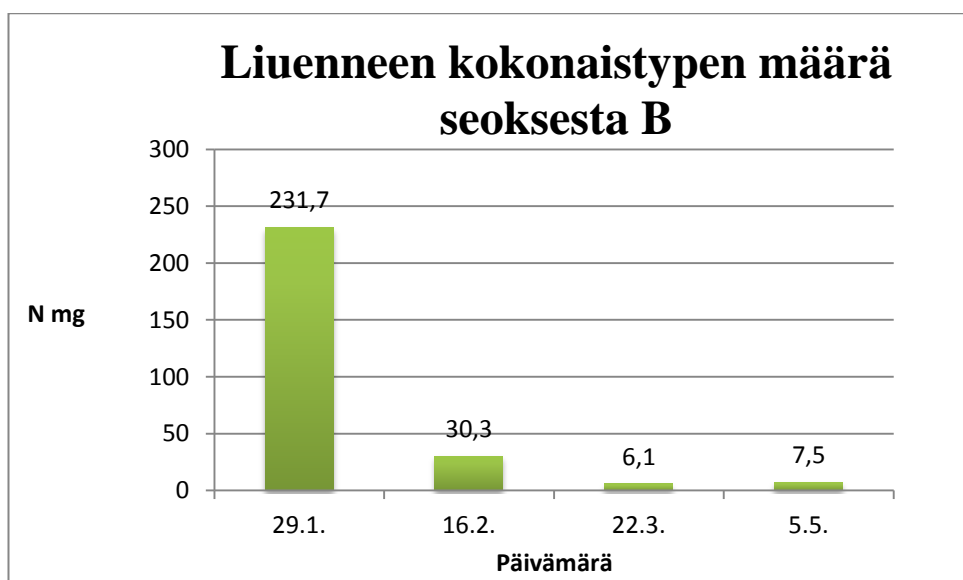
KUVIO 14 Kokonaiskaliumin määrä suotonesteessä (käsittelyssä A) suhteutettuna kastelumäärään

## 6.2 Käsittely B

Käsittelyssä B käytetty aine on orgaanista ainetta, joka on yleisesti saatavilla ja se sisältää pieniä määriä kolmea pääravinnetta. Tämän vuoksi käsittelyn B ainesosa valittiin koeasetelmaan yhdeksi vaihtoehdoksi.

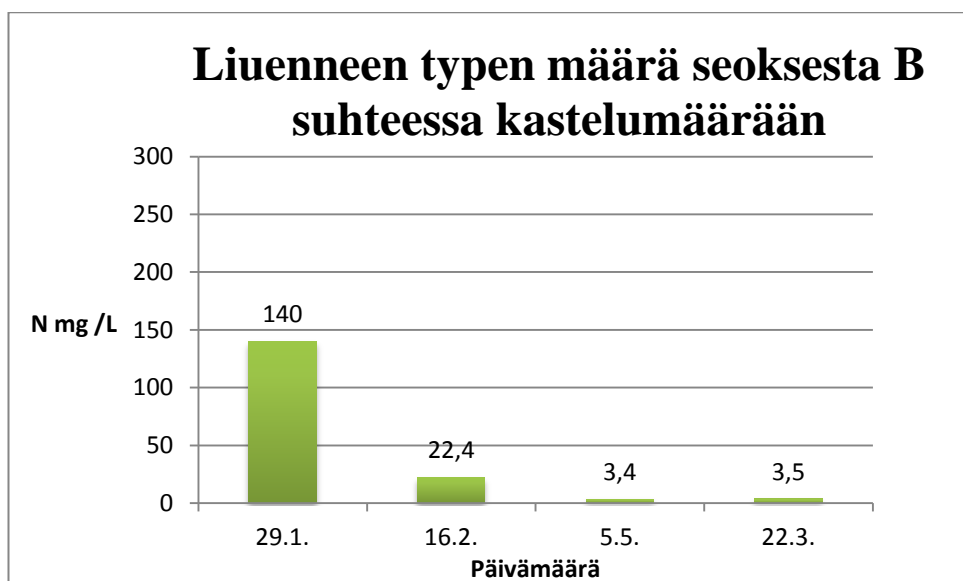
### 6.2.1 Typpi

Typpiä käsittelyn B aineessa on noin 2,6 % kokonaismäärästä. 2,05 kilossa ainesosaa on siis 53,3 grammaa typpeä. Typpi on sitoutuneena käsittelyn B orgaaniseen ainekseen. Kuvio 15 nähdään, että typpeä on liennut alkuun käsittelystä yli 231,7 mg/l. Tämä tarkoittaa sitä, että kokonaismäärästä 53,3 grammasta, on liennut yhteensä noin 0,28 grammaa typpeä koeasetelman aikana.



KUVIO 15 Kokonaistypen määrä (käsittelyssä B) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta

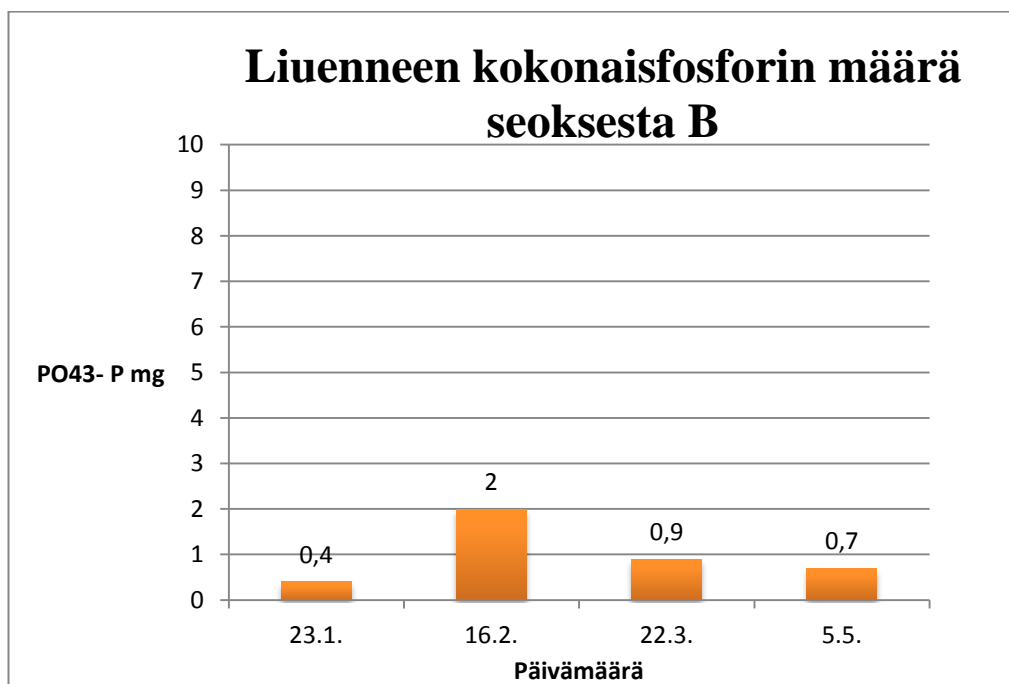
Kuviosta 16 nähdään liunneen typen määrä suhteessa kastelumäärään. Liunneen typen määrä on laskenut noin 3,5 mg/l, ja tyyppi ei näytä säilyvän seoksessa kuin pieninä pitoisuuksina, kuten myös käsittelyn B käytetyissä tilastotiedoissa ilmenee.



KUVIO 16 Kokonaistypen määrä suotonesteessä (käsittelyssä B) suhteutettuna kastelumäärään

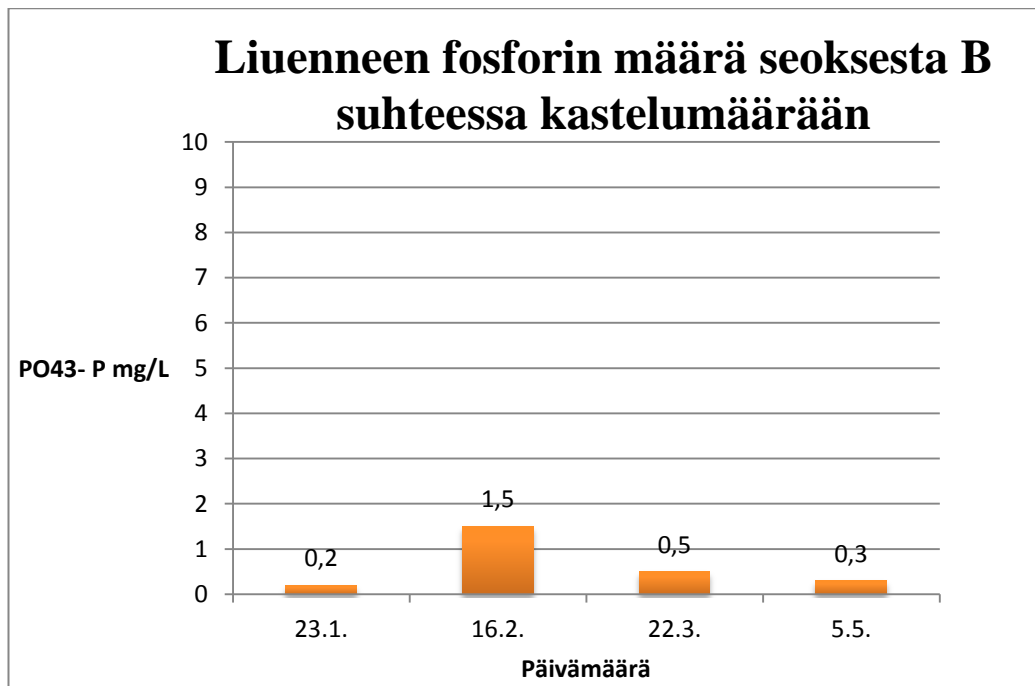
### 6.2.2 Fosfori

Fosforia käsittelyn B aineessa on 2,8 % painosta. Tämä tarkoittaa sitä, että näytteessä olevassa 2,05 kilossa on 57,4 grammaa. Kuvion 17 mukaan fosfaattia olisi 16 viikossa liuennut 3,82 mg eli jäljellä noin 20 viikon jälkeen on 57,39 grammaa.



KUVIO 17 Kokonaisfosforin määrä (käsittelyssä B) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta, tammikuussa kahdesta

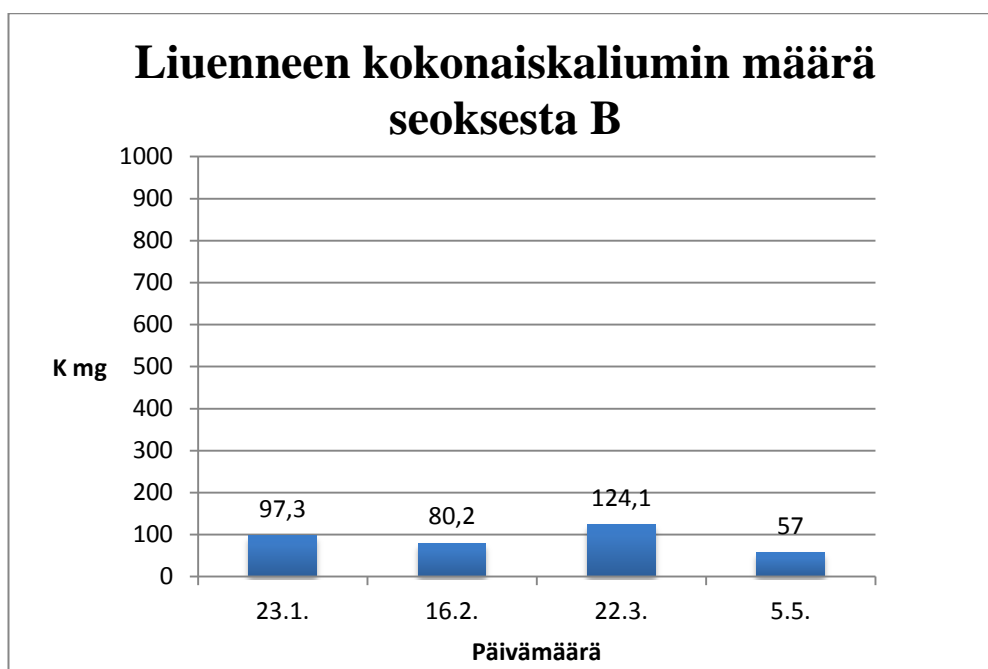
Kuviosta 18 nähdään liuenneen fosforin määrä seoksesta suhteessa kastelumäärään. Aluksi liuennutta ainesta on ollut alle 0,2 mg/l, mutta seuraavassa näytteenotossa helmikuussa määrä on noussut yli 1,5 mg/l. Tämän jälkeen määrä on laskenut tasaisesti viimeiseen näytteenottoon.



KUVIO 18 Kokonaisfosforin määrä suotonesteessä (käsittelyssä B) suhteutettuna kastelumäärään

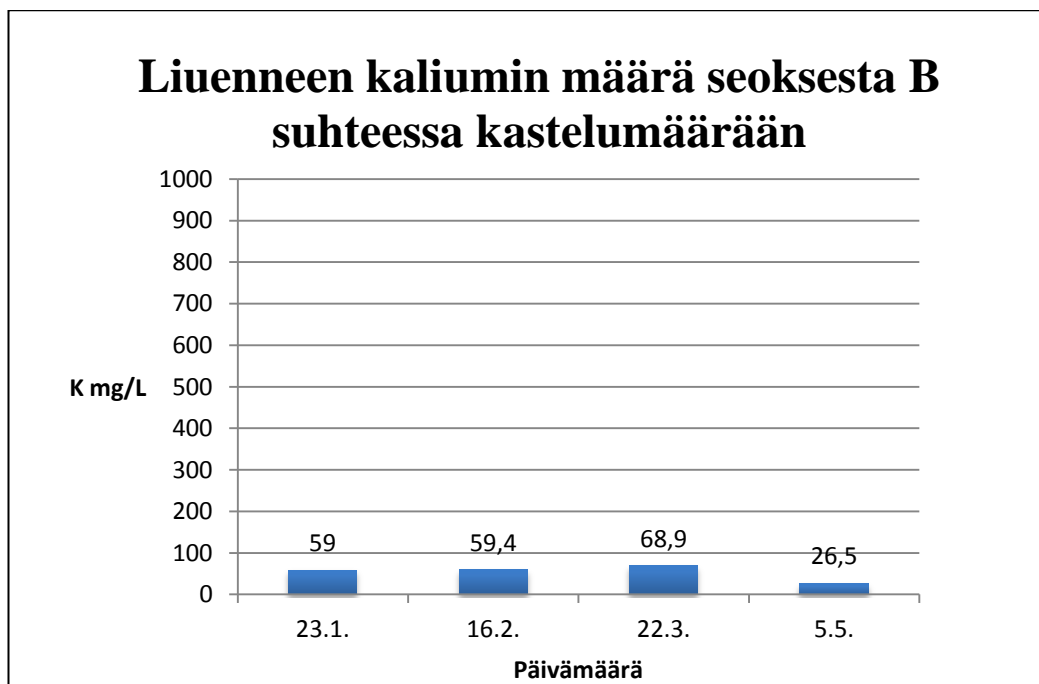
### 6.2.3 Kalium

Käsittelyn B aineessa on kaliumia 0,1 % painosta. Näin ollen 2,05 kilossa näytettä on yhteensä 2,05 grammaa. Kuviosta 19 nähdään liuenneen kaliumin kokonaismäärän olevan koeasetelman aikana yhteensä 0,36 grammaa.



KUVIO 19 Kokonaiskaliumin määrä (käsittelyssä B) suotonesteessä eri näytteenotto-kerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta

Kuviossa 20 on esitetty kaliumin liuenneisuus suhteessa kastelumäärään. Kuviosta nähdään, että kalium on liennut tasaisesti kolmessa ensimmäisessä näytteenotossa. Viimeisessä näytteenotossa kaliumin suhteellinen määrä laski noin puoleen kolmesta ensimmäisestä näytteenottokerrasta. Suhteessa kastelumäärään kaliumia on liennut keskimäärin 0,21 g/l.



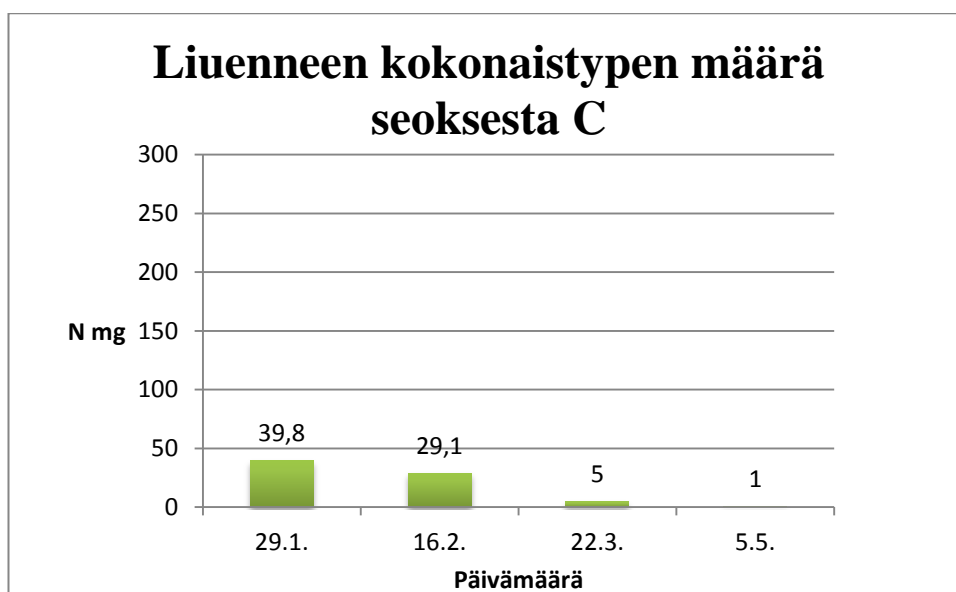
KUVIO 20 Kokonaiskaliumin määrä suotonesteessä (käsittelyssä B) suhteutettuna kastelumäärään

### 6.3 Käsittely C

Käsittelyn C ainesosassa oli eniten työssä tarkasteltavaa kaliumia: 9 % painosta. Tämän vuoksi aine valittiin yhdeksi lisäaineeksi koeasetelmaan.

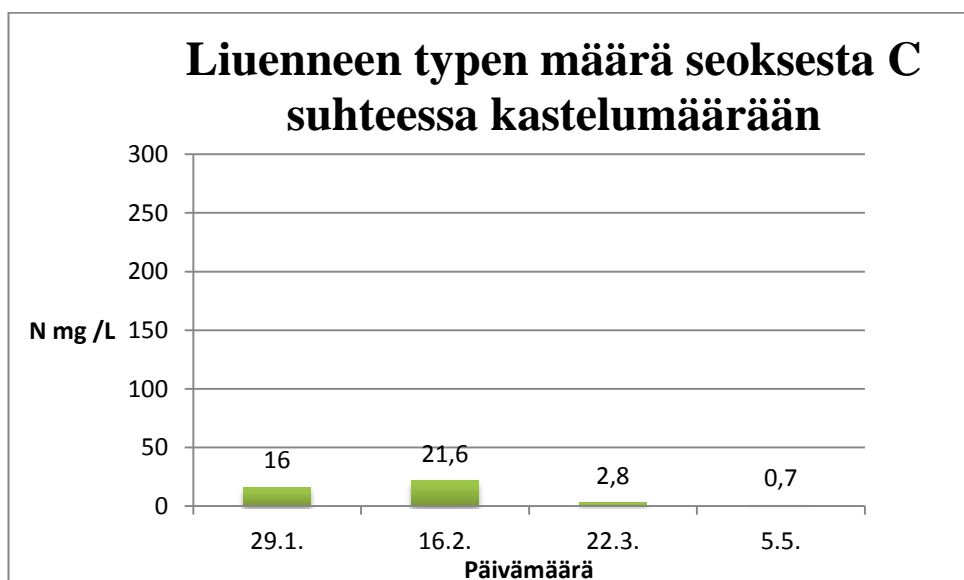
#### 6.3.1 Typpi

Käsittelyn C ainesosassa ei tuoteselosteen mukaan ole yhtään typpeä. Kuitenkin kuvion 21 mukaan typpeä on liuennut seoksesta 74,9 mg.



KUVIO 21 Kokonaistypen määrä (käsittelyssä C) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta

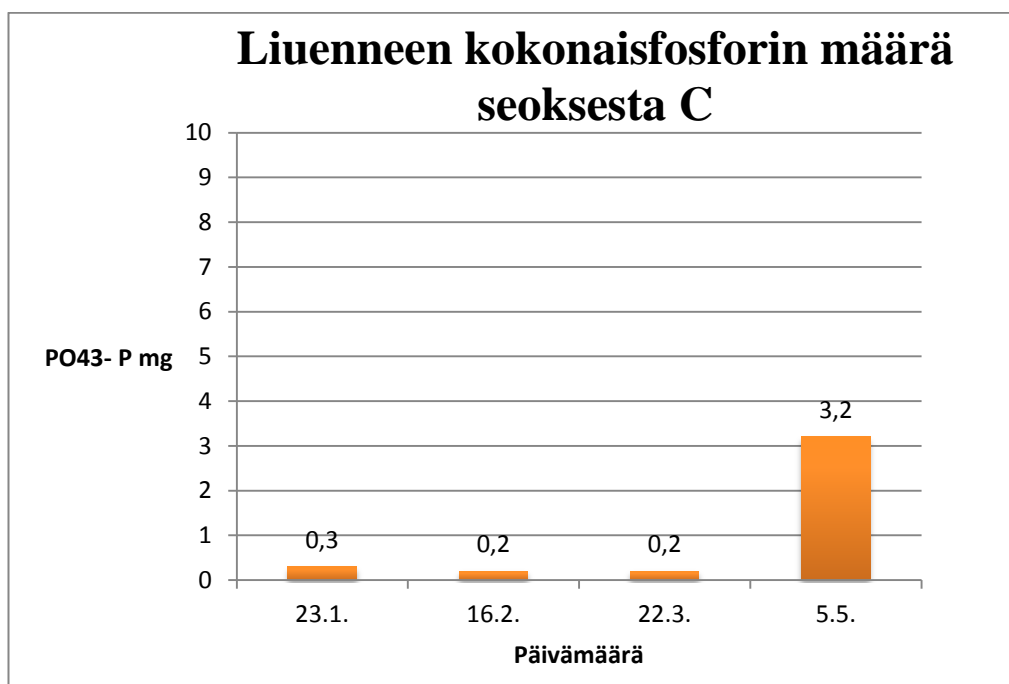
Kuviossa 22 nähdään typen liennut määrä suhteessa kastelumäärään. Eniten typpeä on liennut helmikuun näytteenotossa 21,6 mg ja vähiten viimeiseen näytteenottoon toukokuussa 0,7 mg. Tämä tarkoittaa sitä, että lannoitteessa saattaa olla typpeä, mutta se liukenee pois niin nopeasti, ettei sitä ole ehkä tarpeellista eikä mahdollista merkitä lannoitteen sisältöön.



KUVIO 22 Kokonaistypen määrä suotonesteessä (käsittelyssä C) suhteutettuna kastelumäärään

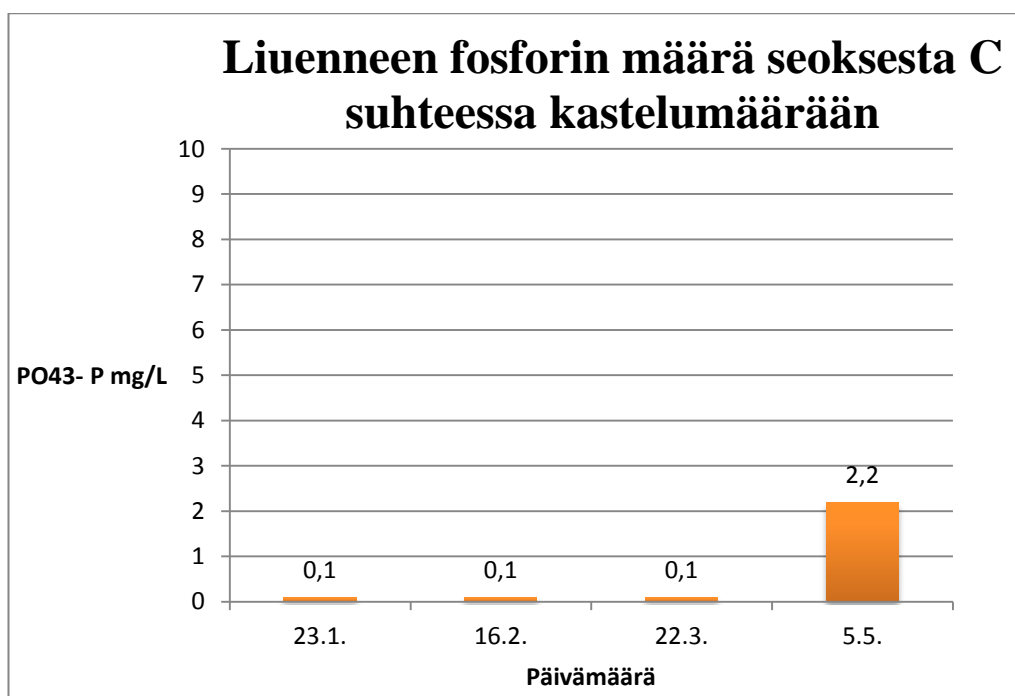
### 6.3.2 Fosfori

Käsittelyn C ainesosassa on tuoteselosteen mukaan 6 % fosforia painosta. Tämä tarkoittaa sitä, että seoksessa olisi ollut alun perin fosforia 27,6 grammaa. Fosforin liennut kokonaismäärä on koeasetelman aikana ollut kuvion 23 mukaan 3,88 milligrammaa eli jäljelle on jäänyt 27,59 grammaa.



KUVIO 23 Kokonaisfosforin määrä (käsittelyssä C) suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta tammikuussa, yhdestä helmikuussa ja kahdesta maaliskuis- ja toukokuussa

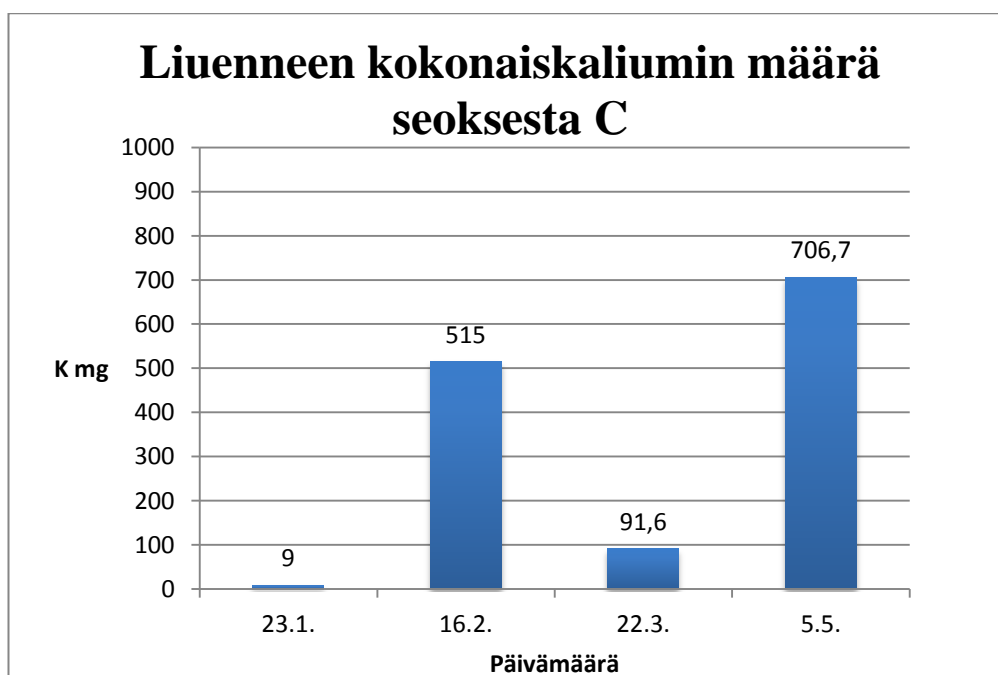
Kuviosta 24 nähdään fosforin tasainen liukeneminen kolmessa ensimmäisessä näytteenotossa. Fosfori on tämän perusteella alkanut liueta vasta viimeisessä näytteenotossa, jopa 10-kertaisesti.



KUVIO 24 Kokonaisfosforin määrä suotonesteessä (käsittelyssä C) suhteutettuna kastelumäärään

### 6.3.3 Kalium

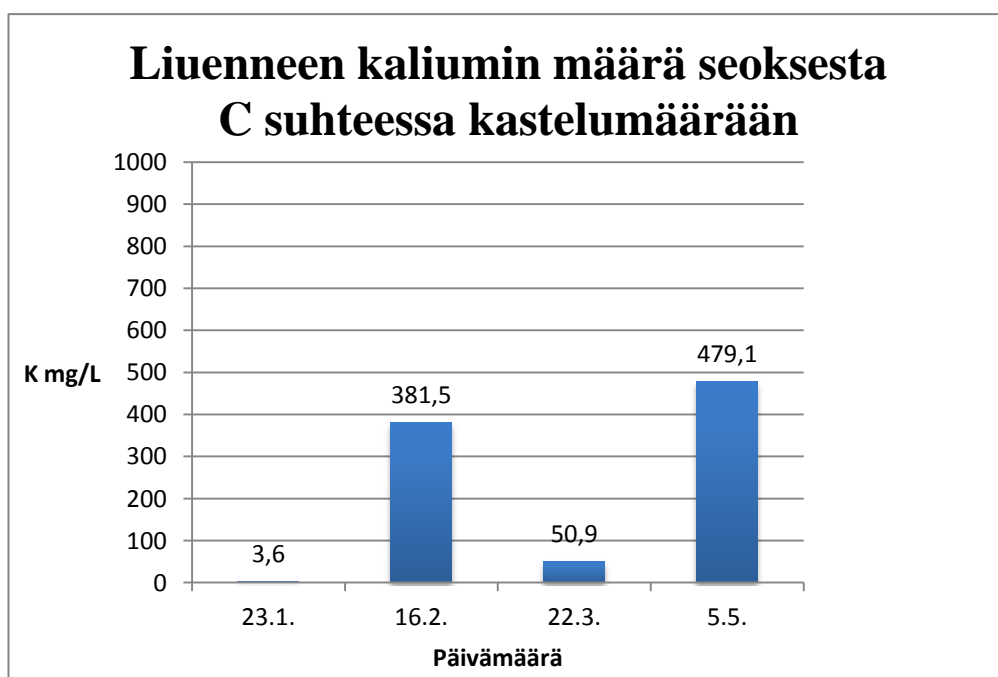
Käsittelyn C ainesosassa on yhteensä 9 % kaliumia painosta. Tämä tarkoittaa sitä, että 0,460 kilossa ainesosaa on 41,4 grammaa kaliumia, joka vastaa koko seoksen kaliumpitoisuutta. Kuvioista 25 nähdään, että kaliumia on liuennut yhteensä 1,5 grammaa, joten seokseen on jäänyt koeasetelman jälkeen 39,9 grammaa kaliumia.



KUVIO 25 Kokonaiskaliumin määrä (käsittelyssä C) suotonesteessä eri näytteenotto-kerroilla keskiarvona kahdesta näyteastiasta tammikuussa ja helmikuussa sekä kolmesta näyteastiasta maaliskuu- ja toukokuussa.

.

Kuviosta 26 nähdään liuenneen kaliumin määrä suhteessa kastelumäärään. Tästä kuviosta voidaan myös todeta, että toisessa ja viimeisessä näytteenotossa on liennut kaliumia eniten.



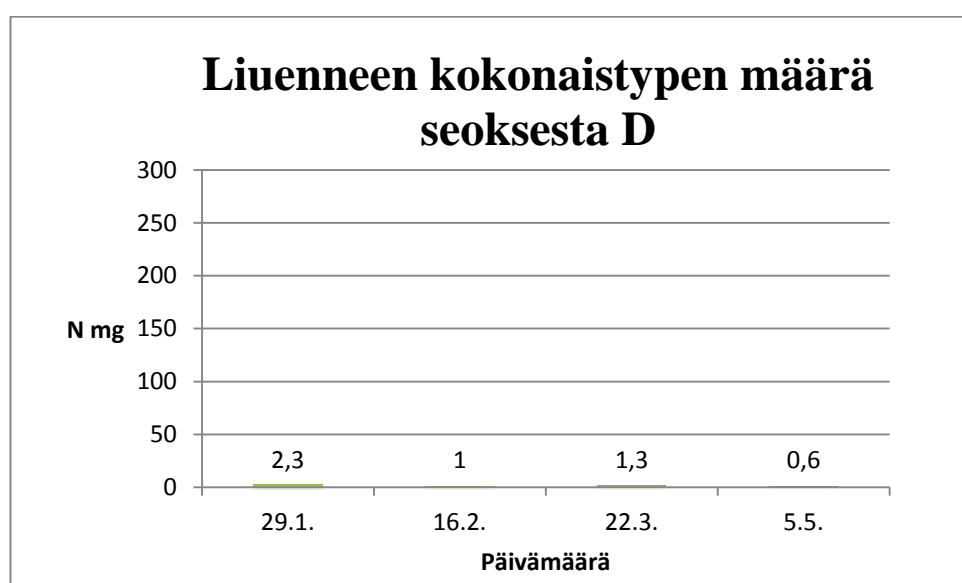
KUVIO 26 Kokonaiskaliumin määrä suotonesteessä (käsittelyssä C) suhteutettuna kastelumäärään

## 6.4 Käsittely D

Käsittelyssä D oletusarvona tutkimuksen alkaessa oli, ettei se sisällä lainkaan ravinteita.

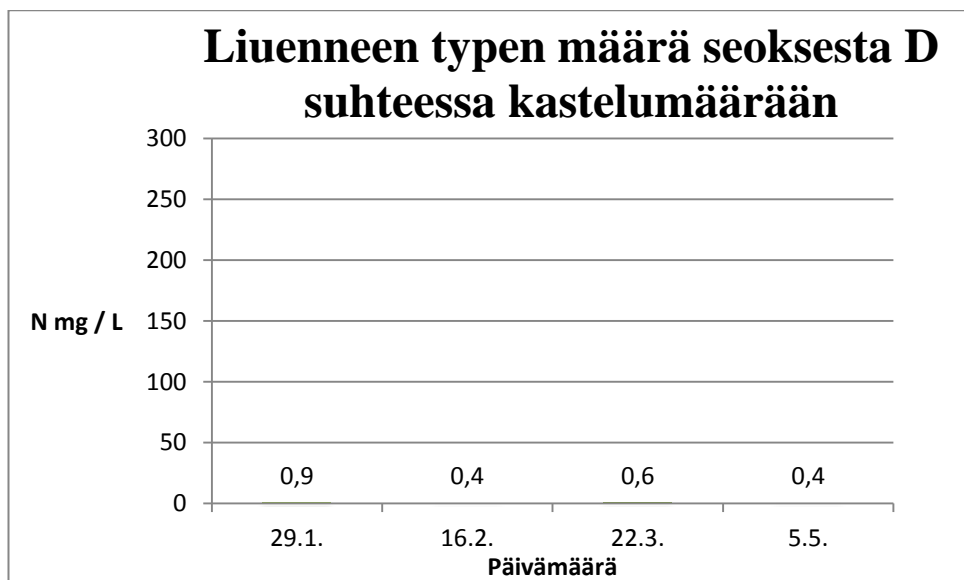
### 6.4.1 Typpi

Kuviosta 26 nähdään, että typen määrä suotautuneessa aineessa on yhteensä 5 milligramman luokkaa.



KUVIO 27 Kokonaistypen määrä käsittelyn D suotonesteessä eri näytteenotto-kerroilla, keskiarvona kolmesta näyteastiasta tammi-, maalisi- ja toukokuussa, ja kahdesta näyteastiasta helmikuussa.

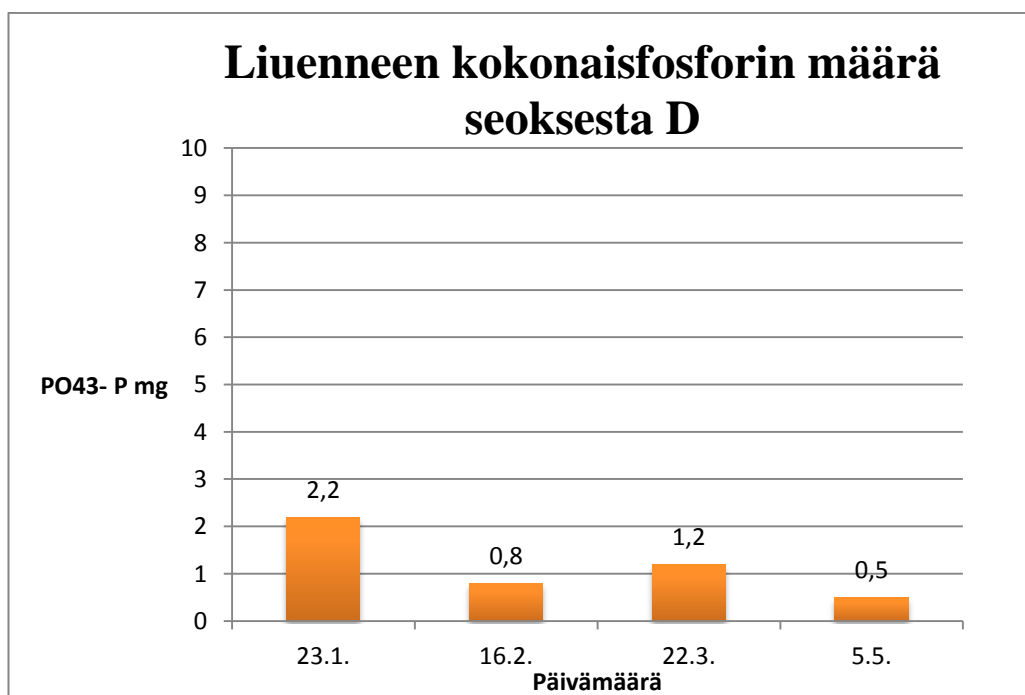
Kuviosta 27 nähdään, että suhteessa kasteluun typpeä on liuennut jokaisessa näytteenotossa alle milligramma litraa kohden. Typpeä ei ole seoksessa D nimeksikään.



KUVIO 28 Kokonaistypen määrä suotonesteessä (käsittelyssä D) suhteutettuna kastelumäärään

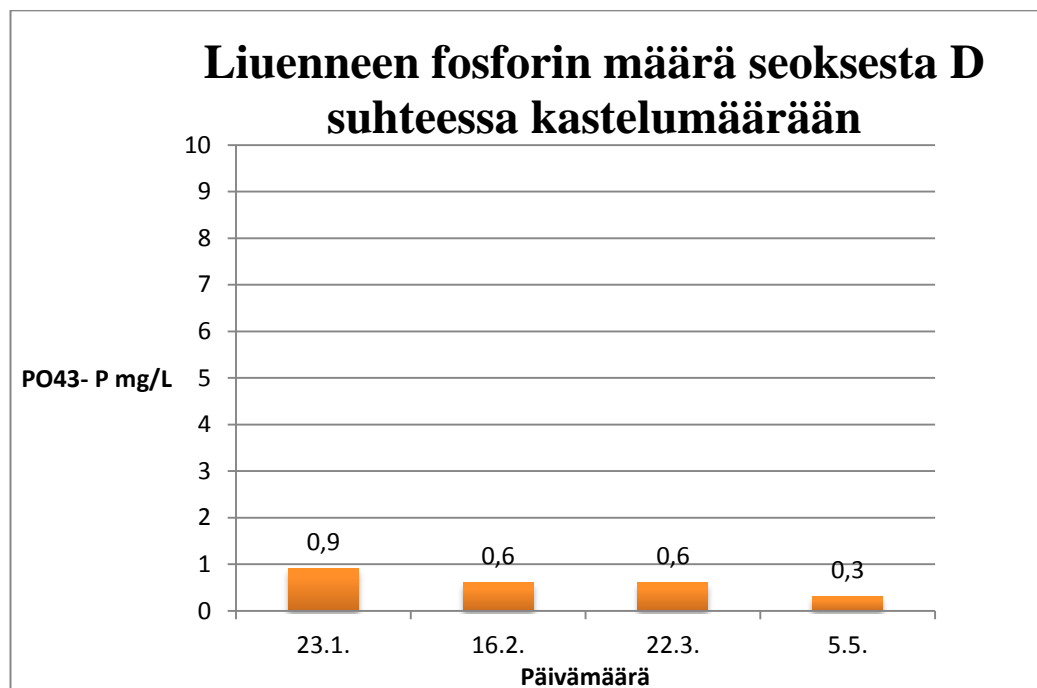
#### 6.4.2 Fosfori

Seoksessa D ei oletettu olevan ollenkaan fosforia. Kuviosta 28 kuitenkin nähdään, että kokonaisfosforin liuenut määrä on 4,74 mg/l. Tämä tarkoittaa sitä, että fosforin pitoisuus näytteessä on 0,237 %.



KUVIO 29 Kokonaisfosforin määrä (käsittelyssä D) tuhkan suotonesteessä eri näytteenotto-kerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta

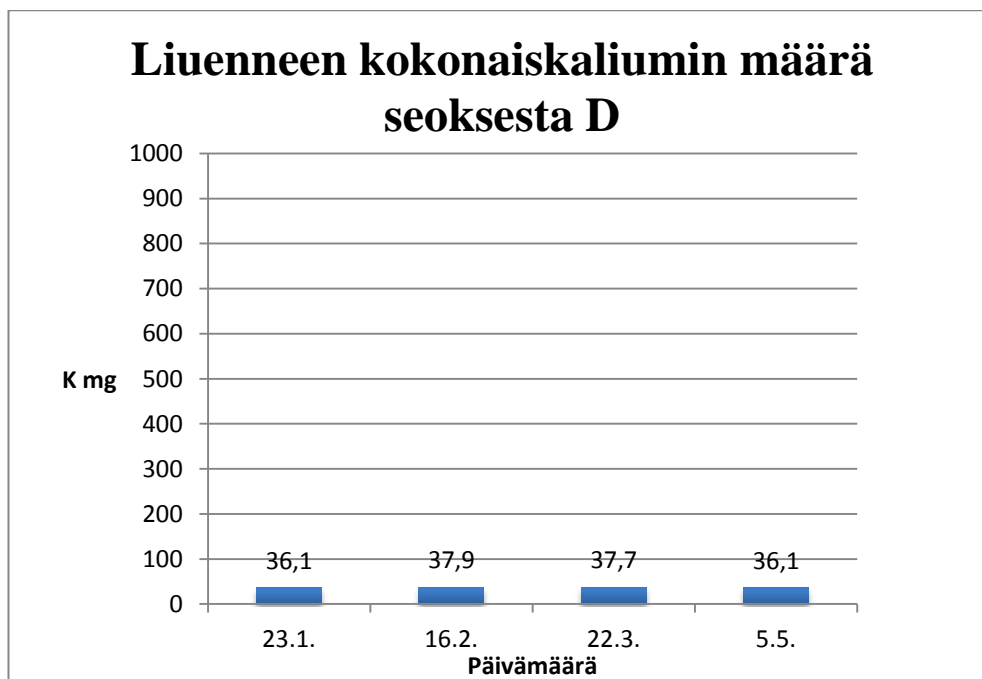
Fosforin liukeneminen on ollut tasaisesti laskevaa ensimmäisestä näytteenotosta viimeiseen (kuvio 29). Liuenneen fosforin määrä on vähentynyt viimeisellä näytteenottokerralla, mikä kertoo siitä, ettei tuhkassa ole enää kovinkaan paljon fosforia jäljellä.



KUVIO 30 Kokonaisfosforin määrä suotonesteessä (käsittelyssä D) suhteutettuna kastelumäärään

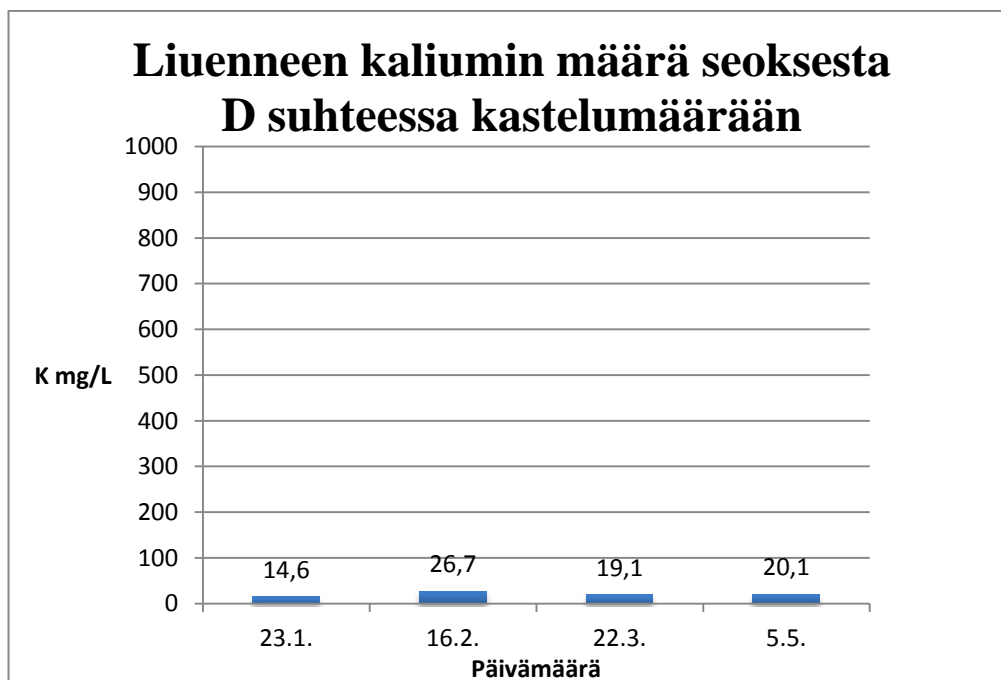
### 6.4.3 Kalium

Alkuoletuksena oli se, ettei käsittelyssä D ole kaliumia. Yhteensä kuvion 30 mukaan kaliumia on liuennut käsittelystä D kuitenkin 0,15 g/l, joten kaliumia on ollut käsittelyssä erittäin pieniä määriä.



KUVIO 31 Kokonaiskaliumin määrä käsittelyn D suotonesteessä eri näytteenottokerroilla keskiarvona kolmesta näyteastiasta

Liuenneen kaliumin määrä suhteessa kasteluun (kuvio 31) on ollut melko tasaista 14,6-26,7 milligramman välillä litraa kohden.



KUVIO 32 Kokonaiskaliumin määrä suotonesteessä (käsittelyssä D) suhteutettuna kastelumäärään

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Työn tarkoituksena oli tutkia, onko Hämeenkyrön Voima Oy:n biovoimalaitoksella syntyvää tuhkaa mahdollista lisääaineistaa siten, että ravinteet eivät huuhtoudu seoksesta pois sadeveden mukana. Koeasetelmassa oli yhteensä kolme ainesosaa sekä tuhkaa sellaisenaan. Jokaisesta käsittelystä (A - D) oli kolmet rinnakkaiset näytteet siten, että lopullisia tuloksia laskettaessa käytettiin näiden kolmen kokeen keskiarvoja tai muuta tekstissä mainittua määrää.

Näytteitä otettaessa ja niitä analysoitaessa käytettiin myös samaa keskiarvoperiaatetta. Joistain näyteastioista saatiin näytteet, mutta jostain syystä keskinäiset tulokset olivat kovin erilaisia tai sitten näytettä ei pystytty analysoimaan. Muutamissa analyysseissä näytettä oli liian vähän tai näyte meni pilalle analysointivaiheessa. Näitä tapauksia ei sattunut kuin muutama. (liite 5 luottamuksellinen)

### 7.1 Käsittely A

Tehtyjen analyysien perusteella käsittelyssä A on hyvin pieniä määriä typpeä sekä fosforia. Koska käsittelyn A ainesosan tuoteselosteesta tämä jo tiedettiin, oli päätarkoituksena tutkia kaliumin säilymistä käsittelyssä. Kaikista näytteistä ei saatu edustavia tuloksia, koska näytteitä piti laimentaa odottamattoman paljon. Osaa näytteistä, joissa oli suurimpia pitoisuuksia, piti laimentaa jopa 1000-kertaiseksi alkuperäisestä näytteestä, ja muutaman näytteen analysointia ei pystytty suorittamaan määräajassa.

Käsittelyn A kokonaisnäytemäärää, 1,23 litraa kohden, on liennut 1,72 grammaa kaliumia. Näin ollen alkuperäisestä kokonaiskaliumin määrästä, 40 grammasta, on jäänyt jäljelle seokseen 38,28 grammaa, eli 1,91 % painosta 20 viikon ajalta. Vuodessa kaliumia liukenisi 4,47 grammaa kokonaisnäytemäärää kohden, mikä vastaa noin 0,22 % kokonaismäärästä 2 %. Tämä tarkoittaa, että vuoden ulkosäilytyksen ajalta käsittelyn A kaliumpitoisuus olisi 1,78 %. Aineen pitoisuus olisi puolittunut yhteen prosenttiin noin 4,5 vuoden aikana, jos liukeneminen pysyisi vakiona vuodesta toiseen.

Käsittely A pidatti itsessään hyvin vettä, eikä kaikki kalium huuhtoutunut koeasetelman aikana pois. Tutkimuksen seuraavassa vaiheessa voitaisiin selvittää, onko käsittely A taloudellisesti kannattavaa.

## 7.2 Käsittely B

Käsittelyn B ainesosassa on paljon potentiaalia lannoitteeksi. Ainetta pitäisi kuitenkin rikastaa enemmän esimerkiksi kuivaamalla, jotta sen sisältämät ravinnepitoisuudet olisivat suurempia. Aineen etuna on myös se, että sitä on saatavilla runsaasti ja sen hyötykäyttö on myös erittäin suositeltavaa.

Ainesosassa oli suurempi pitoisuus fosforia kuin kaliumia, ja fosfori näytti olevan melko hidasliukoista. Kaliumin määrä jäi alhaiseksi, mikä ei ollut koeasetelman kannalta toivottu tulos. Työssä oli nimenomaan tarkoitus saada kaliumin osuus lannoitteesta 2 %:iin painosta, ja näitä vaatimuksia ei käsittely B onnistunut täyttämään.

Typeä orgaanisissa aineissa on yleensä runsaammin, mutta myös seoksesta B sen määrä näytti laskevan tasaisesti tammikuusta toukokuuhun (kuvio 15 - 16).

## 7.3 Käsittely C

Käsittelyssä C oleva aine sisälsi 9 % kaliumia. Tästä 9 %:ta luvattiin hidasliukoista kaliumia olevan tuotteessa 2 % painosta (liite 4 luottamuksellinen).

Käsittelyssä C oli typeä, mitä kummassakaan ainesosassa ei alkuoletuksena pitänyt olla. Typpi kuitenkin liukeni heti alkuun pois (kuvio 21 - 22). Pitoisuus oli vähäinen viimeisessä näytteessä, joka otettiin toukokuussa.

Fosforia lannoitteessa oli 6 % painosta, joka tässä tapauksessa oli sekoituksessa 27,6 grammaa. Fosforia oli liuenneena fosfaattina liuennut seoksesta 3,88 milligrammaa, eli sitä on näiden tulosten jälkeen jäänyt vielä keskimäärin 27,59 grammaa koeastiaan. Fosfori näyttää olevan melko hidasliukoisessa muodossa käsittelyssä C.

Käsittelyn C alkuperäinen kaliumin määrä koeastiassa oli 41,4 grammaa. Saadusta kokonaisnäyttemäärästä, 1,1 litrasta, on liennut kaliumia 20 viikon ajalta 1,65 grammaa. Jäljelle jääneen kaliumin määrä astiaan oli 39.75 grammaa eli 1,92 %.

#### 7.4 Käsittely D

Alkuoletuksena oli se, ettei käsittelyssä D olisi ravinteita lainkaan. Näin saatiin lasketua lisättyjen aineiden avulla tarvittavat pitoisuudet eri seoksille. Käsittelyissä A - D on alkuoletuksien pitoisuuksista näin hieman korkeammat pitoisuudet, mikäli käsittelyssä D olisi ollut paljon ravinteita.

Tuloksiksi käsittelylle D saatiin typen liuenneeksi kokonaismääräksi alle 5 %. Kokonaisuudessaan fosforia liuenneessa näytteessä oli yhteensä 4,74 mg/l eli 0,237 %. Liuenneen kaliumin määrä oli noin 0,15 mg/l.

#### 7.5 Pohdinta

Taulukkoon 2 on koottu kaikkien seosten suhteet tuhkaan sekä keskiarvot liuenneiden aineiden määristä koko koeasetelman ajalta.

TAULUKKO 2 Seosten määrät sekä keskiarvot liuenneista ravinnemääristä

Aine	suhde seoksessa (tuhka / lisäaine)	Typpi	Fosfori	Kalium
Käsittely A	60:40	1,1 mg /l	0,16 mg /l	528,7 mg/l
Käsittely B	13:87	68,9 mg/l	0,95 mg /l	37,0 mg/l
Käsittely C	77:23	18,8 mg/l	0,97 mg /l	330,6 mg/l
Käsittely D	1	1,3 mg/l	1,19 mg /l	89,7 mg/l

Tulosten perusteella voi sanoa, että käsittelyn B sekoitussuhde oli epäedullinen ottaen huomioon, ettei tuhkaa ollut edes 20 %:a käsittelyn kokonaismäärästä. Lisäksi lannoitevalmisteasetuksen (2011) säätämää vaadittua 2 %:a kaliumia painosta ei saada täytettyä, ainakaan ilman rikastamista. Näiden perusteella käsittelyä B ei voida käyttää tuhkan

lisäaineena. Yksi jatkotutkimuskohde voisi olla käsittelyn B rikastaminen ja mahdollisesti kolmannen lisäaineen lisääminen käsittelyyn B.

Tuloksista voidaan myös nähdä, että käsittelyt A ja C sopisivat hyvin sekoitettaviksi tuhkan kanssa sellaisenaan. Käsittelyn A sekoitussuhde on 60:40 ja käsittelyn C ainetta tarvitsee sekoittaa vain suhteessa 77:23. Molemmissa käsittelyissä näillä sekoitussuhteilla saadaan kaliumin prosenttiosuudeksi 2 koko tuotteen painosta. Tämä riittää lannoitevalmisteasetuksen (2011) mukaan siihen, että seos voidaan tuotteistaa, jos siitä saadaan tasalaatuinen tuote. Lisätutkimuksia on hyvä tehdä, sillä koeasetelma ja tulokset ovat vain suuntaa-antavia. Eräänä lisätutkimuskohteena voisi olla käsittelyiden A ja C yhdistäminen siten, että molempien käsittelyiden hyvät ominaisuudet saataisiin esille, hitaammin liukeneva kalium sekä käsittelyssä C ollut fosfori.

Jos tuote saadaan lannoitusvalmistusasetuksen (2011) mukaisesti lannoitteeksi, on syytä laskea onko se kannattavaa tehdä. Jos tämän hetkiset kustannukset ovat kaatopaikalle viemisen aiheuttama 50 euroa tonnia kohden, tulee hinnaksi vuosittain 11 000 tonnille tuhkaa 550 000 euroa.

Käsittelyn A ainesosan verollinen hinta on noin 30 euroa tonnilta. Jos sitä sekoitetaan tuhkan kanssa suhteessa 60:40, niin tonnille valmista tuotetta kuluu 12 euroa lisäaineen osalta. Käsittelyn A koko vuoden määrälle 11 000 tonnille tulisi lisäaineen kustannukseksi 132 000 euroa, sekä lisäksi sekoitus-, työ- ja rahtikulut.

Käsittelyn C ainesosan verollinen hinta on noin 600 euroa tonnilta. Jos sitä sekoitetaan suhteessa 77:23 niin, tonnille valmista tuotetta kuluu 138 euroa lisäaineen osalta. Käsittelyn C koko vuoden määrälle 11 000 tonnille tulisi lisäaineen kustannukseksi 1 518 000 euroa, sekä lisäksi sekoitus-, työ- ja rahtikulut.

Edellä esitettyjen tutkimustuloksien ja kustannuslaskelmien perusteella käsittely A vaikuttaa parhaimmalta vaihtoehdolta lisätutkimuksille. Tuotteen saaminen myyntituotteeksi vaatii kuitenkin paljon valmistelutyötä. Vaaditaan kokonaiskustannusten laskeamista, johon vaikuttaa muun muassa sekoituksen lisätestaus, kuljetuskustannukset sekä mahdollisesti kustannukset lastauslaitteiston muuttamisesta siten, että lisäaine saadaan sekoitettua mahdollisesti jo tehtaalla poistovaiheessa tuhkaan. Toinen vaihtoehto on sekoittaa lisäaine tuhkaan välivarastoinnin jälkeen, ennen kuin tuote laitetaan myyntiin.

Näin ravinteet säilyvät varmemmin valmiissa tuotteessa, mutta lisäaineen ja tuhkan sekoittaminen voi vaatia erillisen yksikön jossa tuote samalla pakattaisiin. Uskoisin, että nämä kustannukset tullaan saamaan mahdollisena myyntivoittona takaisin, varsinkin jos tuhkan määrä tulee tehtailla vuosien aikana kasvamaan. Jos tuhka saadaan tuotteistettua metsälannoitteeksi, syntyy siitä yritykselle jätemaksujen sijaan myynnistä koituvaa tuottoa.

## LÄHTEET

Agrimarket. n.d. Biotiitti - monipuolinen maanparannusaine ja lannoite. Luettu 10.3.2014.

[http://www.agrimarket.fi/Maatalous\\_ja\\_Elaimet/Kasvuohjelmat/Perunat/Biotiitti -  
monipuolinen maanparannusaine ja lannoite/](http://www.agrimarket.fi/Maatalous_ja_Elaimet/Kasvuohjelmat/Perunat/Biotiitti_-_monipuolinen_maanparannusaine_ja_lannoite/)

Yara Suomi Oy. n.d. Biotiitti. Luettu 10.3.2014  
<http://www.yara.fi/lannoitus/tuotteet/other/18at-yara-biotiitti/>

Berner Oy Greencare. n.d. Eri ravintoaineiden vaikutukset kasvuun. Luettu 2.3.2014  
<http://www.greencare.fi/puutarhan-abc/eri-ravintoaineiden-vaikutukset-kasvuun>

Suomen Metsäyhdistys ry. 2013. Runsas viidennes Suomen energiasta tulee puusta. Luettu 15.2.2014  
[http://www.forest.fi/smyforest/forest.nsf/allbyid/5A63243AD47290E6C22572C800475  
AB1?Opendocument](http://www.forest.fi/smyforest/forest.nsf/allbyid/5A63243AD47290E6C22572C800475AB1?Opendocument)

Emilsson, S. 2006. International Handbook From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling. Swedish Forest Agency. Tulostettu 30.1.2014  
[http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.show  
File&rep=file&fil=Recash\\_International\\_Handbook\\_Final2006\\_EN.pdf](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=Recash_International_Handbook_Final2006_EN.pdf)

EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON ASETUS (EY) N:o 2003/2003 lannoitteista. 2003. 2 artikla.

Maa- ja Metsätalousministeriö. 2013. Hakkuutähteistä ja metsäteollisuuden sivutuotteista saadaan energiaa. Luettu 15.2.2014  
[http://www.mmm.fi/fi/index/etusivu/metsat/ilmasto\\_energia/puun\\_energiakaytto.html](http://www.mmm.fi/fi/index/etusivu/metsat/ilmasto_energia/puun_energiakaytto.html)

Hisinger, P. 2006. Encyclopedia of Soil Science. Second edition. Volume 2. New York: Taylor & Francis Group, LLC

Huotari, N. 2012. Tuhkan käyttö metsälannoitteena. 2. painos. Vammala: Vammalan kirjapaino Oy.

Jäteverolaki 17.12.2010/1126

Lehtovaara, O. Kehitysinsinööri. 2013. Metsä Group. Haastattelu 2013. Haastattelija Alho, P. Tampere ja Hämeenkyrö.

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11. 2011. 1A7 Tuhkalannoitteet. Tulostettu 28.1.2014.  
[http://www.mmm.fi/attachments/elo/newfolder/lannoiteaineet/61fA18BFZ/MMMMa\\_2  
4\\_11\\_lannoitevalmisteista\\_FI.PDF](http://www.mmm.fi/attachments/elo/newfolder/lannoiteaineet/61fA18BFZ/MMMMa_24_11_lannoitevalmisteista_FI.PDF)

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 7/13. 2013. 11a Jätevesilietteen käyttö maataloudessa.

Mengel, D. & Rehm, G. 2012. Handbook of soil sciences. Resource management and environmental impacts. Second edition. Taylor & Francis Group, LLC

YARA Suomi Oy. Metsälannoitusopas.[Pdf]. Kirjapaino Kari. Tulostettu 25.1.2014  
[http://www.yara.fi/images/YARAMetsalannoitusopas2012LoRes\\_tcm431-119664.pdf](http://www.yara.fi/images/YARAMetsalannoitusopas2012LoRes_tcm431-119664.pdf)

Moilanen, M., Saarsalmi, A., Kukkola, M., Issakainen, J. 2012 Effects of stabilized wood ash on nutrient status and growth of Scots pine – Comparison between uplands and peatland. Elsevier. Forest Ecology and Management..

Moilanen, M. 2011. Suometsien kaliumlannoitus. Leipä leveämmäksi 1/2011. Helsinki: PunaMusta Oy. Luettu 10.3.2014  
[http://www.ruutupaperi.fi/Yara\\_Suomi/Leipa\\_leveammaksi\\_12011/index.php?sivu=22](http://www.ruutupaperi.fi/Yara_Suomi/Leipa_leveammaksi_12011/index.php?sivu=22)

Moilanen, M. 2009. Metsätuhkan ravinteet takaisin metsään. 12/2009. Motiva Oy. Helsinki: Lönnberg Print. Tulostettu 30.1.2014.  
[http://www.motiva.fi/files/3014/Metsatuhkan\\_ravinteet\\_takaisin\\_metsaan.pdf](http://www.motiva.fi/files/3014/Metsatuhkan_ravinteet_takaisin_metsaan.pdf)

Kansallinen energia- ja ilmastostrategia. Valtioneuvoston selonteko eduskunnalle 20.3.2013. VNS 2/2013 vp. Työ- ja Elinkeinoministeriö. 2013. Tulostettu 3.4.2014  
[http://www.tem.fi/files/36221/TEMjul\\_8\\_2013\\_web\\_20032013.pdf](http://www.tem.fi/files/36221/TEMjul_8_2013_web_20032013.pdf)

Kouki, J. & Siltanen, T. 2012. HVO-esittely. Hämeenkyrön Voima Oy:n biokattilahanke. Pohjolan Voima.

Länsi-Suomen ympäristölupavirasto. Lupapäätös Nro 31/2007/1. Dnro LSY-2006-Y-383.2007. Tampereen Vesi. Jätevedenpuhdistamon ympäristölupa. Tulostettu. 22.4.2014.  
[http://www.tampere.fi/material/attachments/l/6KDEjoLOW/LSY\\_paatos\\_Viinikanlahti\\_2007.pdf](http://www.tampere.fi/material/attachments/l/6KDEjoLOW/LSY_paatos_Viinikanlahti_2007.pdf)

Sadetta ja poutaa. Ilmatieteenlaitos. Luettu 15.1.2014. <http://ilmatieteenlaitos.fi/sade>

Sear, L. 2001. Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product. Thomas Telford Publishing.

Tampereen Vesi. Tilastotiedot 2013. Taulukko 2.10. Puhdistamolietteen ravinne- ja raskasmetallipitoisuudet. 30. Tulostettu 17.5.2014.  
[http://www.tampere.fi/material/attachments/t/WWxvh4iDM/TampereenVesi\\_tilastotiedot\\_2013\\_150dpi.pdf](http://www.tampere.fi/material/attachments/t/WWxvh4iDM/TampereenVesi_tilastotiedot_2013_150dpi.pdf)

Metsäntutkimuslaitos. 2013. Tuhkan rakeistus Pohjois-Pohjanmaalla. Luettu 3.4.2014.  
<http://www.metla.fi/hanke/7464/>

Tucker, M. R. 1999. Essential plant nutrients: their presence in North Carolina soils and role in plant nutrition. Tulostettu 2.3.2014  
<http://www.ncagr.gov/agronomi/pdf/essnutr.pdf>

Ylihalla, M. 2011. Lannoitus pitää yllä maan fosforivarantoa. Leipä leveämmäksi 1/2011. Helsinki: PunaMusta Oy. Luettu 10.3.2014.  
[http://www.ruutupaperi.fi/Yara\\_Suomi/Leipa\\_leveammaksi\\_12011/index.php?sivu=20](http://www.ruutupaperi.fi/Yara_Suomi/Leipa_leveammaksi_12011/index.php?sivu=20)