



Aalto-yliopisto
Insinööritieteiden
korkeakoulu

Matias Napari

Pääkaupunkiseudun energiantuotannon tuhkien korroosiovaikutus

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 7.3.2016

Valvoja: Professori Leena Korkiala-Tanttu

Ohjaaja: DI Taavi Dettenborn, DI Juha Forsman

Tekijä Matias Napari

Työn nimi Pääkaupunkiseudun energiantuotannon tuhkien korroosiovaikutus

Koulutusohjelma Rakenne- ja rakennustuotantotekniikka

Pääaine Pohja- ja kalliorakentaminen**Koodi** Rak-50

Työn valvoja Professori Leena Korkiala-Tanttu

Työn ohjaajat DI Taavi Dettenborn, DI Juha Forsman

Päivämäärä 7.3.2016**Sivumäärä** 108 + 11**Kieli** Suomi

Tiivistelmä

Energiantuotannon tuhkillä voidaan paikallisesti korvata merkittäviä määriä luonnon kiviaineksia tai jalostaa heikkolaatuisia maa-aineksia. Vaikka tuhkia on hyödynnetty maa- ja infrarakentamisessa jo useita vuosikymmeniä, hyödyntämistä voidaan lisätä käytön esteitä purkamalla. Tämänhetkinen ohjeistus on hyvin varovainen tuhkien aiheuttaman korroosioriskin osalta, ja on herännyt epäilyjä, että ohjeistus on ylivarovainen. Tämän työn tavoitteena on luoda kattava, tutkimuksiin perustuva selvitys tuhkien todellisista korroosiovaikutuksista myöhemmin laadittavaa uusiomateriaaliohjetta sekä mahdollisesti suoritettavaa korroosiokenttäkoetta varten. Työn tutkimusosion tavoitteena on todentaa aikaisemmassa tutkimuksessa esiin tullut näkemys kivihiilen lentotuhkan jäännöshiilen vaikutuksesta sähköiseen ominaisvastukseen, jota käytetään yleisesti kuvaamaan maaperän aggressiivisuutta.

Työssä tarkastellaan pääkaupunkiseudun energiantuotannossa syntyvien tuhkien geoteknisiä sekä korroosioon vaikuttavia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, joiden perusteella arvioidaan tuhkien korroosiovaikutusta maaperässä käytettäviin metallimateriaaleihin. Työssä esitellään kattavasti korroosion ilmenemismuotoja, maaperässä tapahtuvan korroosioon vaikuttavia tekijöitä sekä eri metallimateriaalien tyypillisiä syöpymismekanismeja maaperän ja tuhkamateriaalien luomassa korroosioympäristössä.

Nykyään syntyvät tuhkat ovat pääsääntöisesti korroosioympäristöön vaikuttavilta ominaisuuksiltaan parempilaatuisia aikaisempien vuosikymmenien tuhkiin verrattuna. Tehostuneet polttotekniikat sekä päästörajoitusten myötä vähärikkisemmän kivihiilen käyttöönnotto ovat vähentäneet kivihiilen tuhkien liukoisten suolojen määrää sekä palamatta jääneen hiilen osuutta. Kirjallisuustutkimuksen perusteella liukoiset suolat lisäävät selvästi tuhkien sähkönjohtavuutta nopeuttaen metallien syöpymistä. Lisäksi suolojen aggressiiviset anionit, etenkin kloridit, aiheuttavat osalla metalleilla, kuten ruostumattomilla teräksillä, alumiinilla ja sinkillä, paikallista syöpymää. Polttoprosessissa palamatta jäänyt hiili on mahdollisesti merkittävä tekijä tuhkien aiheuttaman korroosioriskin kannalta, sillä jalona materiaalina se voi aikaansaada voimakkaan korroosiokennon syövyttäen epäjalvoja metalleja, kuten terästä, alumiinia ja sinkkiä.

Työn tutkimustulokset kumoavat alkuperäisen hypoteesin, jonka perusteella lentotuhkan ominaisvastuksen arvoon vaikuttaisi lentotuhkan jäännöshiilen osuus. Tutkimuksessa matalamman jäännöshiilipitoisuuden lentotuhkalla oli pääsääntöisesti matalampi ominaisvastus. Tulos vahvistaa käsitystä siitä, että tuhkat on tarkasteltava voimalaitoskohtaisesti erikseen. Ilman kattavaa korroosiokenttäkoetta on tuhkien aiheuttaman todellisen korroosioriskin arviointi vaikeaa.

Avainsanat lentotuhka, kivihiili, korroosio, ominaisvastus, hehkutushäviö

Author Matias Napari

Title of thesis Corrosion by ashes from the energy production in Helsinki metropolitan area

Degree programme Structural Engineering and Building Technology

Major Foundation and Rock Engineering**Code** Rak-50

Thesis supervisor Professor of Practice Leena Korkiala-Tanttu

Thesis advisors M.Sc (Tech.) Taavi Dettenborn, M.Sc (Tech.) Juha Forsman

Date 7.3.2016**Number of pages** 108 + 11**Language** Finnish

Abstract

Ashes from energy production may be utilized locally to replace significant amounts of natural aggregates or to improve low-grade soils. Although ashes have been utilized in earth and infrastructural construction for several decades, utilization can be increased by dismantling obstacles for use. Current specification is extremely cautious concerning corrosion by ashes and concerns have risen suggesting that the specification is over-conservative. The aim of this thesis is to create a comprehensive research-based analysis of the actual corrosion effects of ashes, which serves as a preliminary study for both a manual for recovered material as well as for corrosion field test possibly conducted later on. The aim of the empirical part of the study is to confirm an impression from a previous study that the residual carbon in coal combustion fly ashes affects the electrical resistivity, which is the most commonly used indicator of soil aggressiveness.

This thesis examines geotechnical and the essential physical and chemical properties influencing corrosion, which are further used to examine the corrosive behaviour of energy industrial ashes formed in metropolitan area on the most commonly used metals in earth constructions. This thesis extensively presents different forms of corrosion, factors affecting corrosion by soil and typical corrosion mechanisms on different metallic materials in both soil and ash environment.

The properties affecting the corrosiveness of an environment are generally of better quality in ashes nowadays than in those generated in the past decades. More efficient combustion techniques combined with burning of low-sulphur coal due to more restrict emission control have reduced the soluble salt and the unburned carbon content of coal combustion ashes. The literature review clearly shows that the soluble salt content increases the conductivity of ashes thus increasing the corrosion rate of metals. Furthermore, the aggressive anions of salts, especially chlorides, induce localized forms of corrosion for metals, such as, stainless steel, aluminium and zinc. The unburned carbon may also prove to be a significant factor determining corrosion risk by ashes, since being an electropositive material it may form strong corrosion cell on the surface of electronegative metals, such as, steel, aluminium and zinc.

The results of the empirical study refute the initial hypothesis that the amount of residual carbon would affect to the electrical resistivity of fly ash. According to the study, the fly ash with lower carbon content had lower resistivity. The result substantiates the idea that each ash type from different power plants should be evaluated separately. In conclusion, it is difficult to assess the corrosiveness of ashes without a comprehensive field test.

Keywords fly ash, coal, corrosion, resistivity, loss on ignition

Alkusanat

Tämä diplomityö on rahoitettu Aalto-yliopiston tekniikan tukisäätiön myöntämällä apurahalla. Työ toteutui yhteistyössä Ympäristögeotekniikan forumin (YGOFORUM), Fortum Power and Heat Oy:n, Helen Oy:n, Vantaan Energia Oy:n, Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän (HSY), Helsingin kaupungin rakennusviraston (HKR), Ramboll Finland Oy:n ja Aalto-yliopiston kanssa.

Tämän diplomityön aihe kehitettiin YGOFORUMin toimesta. Työn kokeellinen osio suoritettiin Aalto-yliopiston insinöritieteiden korkeakoulun pohjarakennuksen ja maamekaniikan laboratoriossa Otaniemessä. Tutkimustulosten käsittely ja kirjoitustyö kokonaisuudessaan tehtiin Ramboll Finland Oy:n tiloissa Espoon Säterissä. Työn ohjaamiseen osallistui ohjausryhmä, johon kuuluivat:

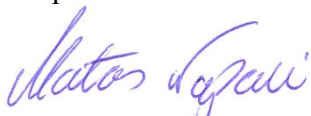
Ari Seppänen, Ympäristöministeriö (YGOFORUM)
Ria Kiuru, Fortum Power and Heat Oy
Kyösti Oasmaa, Helen Oy
Marko Lommi, Vantaan Energia Oy
Hanna Tukiainen, Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä (HSY)
Mikko Suominen, Helsingin kaupungin rakennusvirasto
Leena Korkiala-Tanttu, Aalto-yliopisto
Juha Forsman, Ramboll Finland Oy
Taavi Dettenborn, Ramboll Finland Oy

Haluan kiittää koko ohjausryhmää asiantuntevista kommentteista, kyselyihin vastaamisesta ja kokouksiin osallistumisesta. Erityiskiitos kuuluu YGOFORUMille aiheen ideoimisesta ja diplomityön mahdollistamisesta sekä Aalto-yliopiston henkilökunnalle mielenkiinnosta ja avustuksesta työn kokeellisessa osiossa. Lisäksi haluan kiittää valvojana toiminutta professori Leena Korkiala-Tanttua (Aalto-yliopisto) sekä työn ohjaajia diplomi-insinööri Taavi Dettenbornia ja diplomi-insinööri Juha Forsmania (Ramboll Finland Oy) asiantuntevasta ohjauksesta, työn kommentoimisesta, kirjallisuuden tarjoamisesta sekä neuvoista diplomityön kirjoituksen aikana.

Lisäksi haluan kiittää työhön haastateltuja ja työtä kommentoineita henkilöitä erityisesti Jari Aromaata (Aalto-yliopisto) sekä Jorma Havukaista (Ramboll Finland Oy). Haluan lisäksi kiittää kaikkia Espoon Säterin työkavereita tuesta ja neuvoista diplomityön kirjoitusurakan aikana.

Lopuksi haluan esittää erityiskiitoksen avopuolisolleni Annikalle, perheelleni sekä ystävilleni tarjoamastanne tuesta ja kannustuksesta tämän työn ja opiskelujeni aikana.

Espoossa 7.3.2016



Matias Napari

Sisällysluettelo

| | |
|--|----|
| Tiivistelmä | |
| Abstract | |
| Alkusanat | |
| Sisällysluettelo | 1 |
| Merkinnät ja lyhenteet | 3 |
| 1 Johdanto | 4 |
| 1.1 Työn tausta..... | 4 |
| 1.2 Työn tavoitteet ja rajaukset..... | 5 |
| 1.3 Työn toteutustapa | 6 |
| 2 Energiantuotannon tuhkat | 7 |
| 2.1 Tuhkalaatujen määrittäminen | 7 |
| 2.2 Tuhkalajit ja niiden syntyperä..... | 9 |
| 2.2.1 Kivihiilenpolton tuhkat..... | 9 |
| 2.2.2 Puun- ja turpeenpolton tuhkat (biotuhkat, biomassatuhkat)..... | 10 |
| 2.2.3 Yhdyskuntajätteenpolton tuhkat | 11 |
| 2.2.4 Muut sivutuotteet | 12 |
| 2.3 Polttotekniikat | 13 |
| 2.4 Tuhkien syntymäärä Suomessa..... | 16 |
| 2.4.1 Kivihiilenpolton tuhkat ja rikinpoiston lopputuote..... | 16 |
| 2.4.2 Puun- ja turpeenpolton tuhkat (biotuhkat, biomassatuhkat)..... | 18 |
| 2.4.3 Yhdyskuntajätteenpolton tuhkat | 19 |
| 2.4.4 Pääkaupunkiseudun energiantuotannon tuhkat..... | 20 |
| 3 Tuhkien ominaisuudet..... | 21 |
| 3.1 Tuhkien ulkoiset ominaisuudet | 21 |
| 3.2 Geotekniset indeksiominaisuudet | 21 |
| 3.3 Hehkutushäviön vaikutus resistiivisyyteen | 27 |
| 3.4 Kemialliset ominaisuudet | 28 |
| 4 Tuhkarakentaminen Suomessa..... | 34 |
| 4.1 Tuhkien hyödyntämisen historia | 34 |
| 4.2 Käyttöä rajoittavat tekijät | 35 |
| 4.3 Tuhkien hyödyntäminen nykyään | 36 |
| 4.4 Tuhkien käyttö massiivirakenteissa | 37 |
| 4.5 Tuhkastabiloidut rakennekerrokset | 39 |
| 4.6 Tuhkasideaineella massastabiloitu savi..... | 39 |
| 5 Tuhkarakenteiden uusiokäyttömahdollisuudet ja käytöstä poisto..... | 41 |
| 5.1 Rakenteesta kaivetun tuhkan käsittely ja hyödyntäminen..... | 41 |
| 5.2 Käytöstä poistetun tuhkan käsittely | 41 |
| 6 Korroosio | 43 |
| 6.1 Korroosionmuodot | 43 |
| 6.2 Tasainen korroosio (Uniform Corrosion)..... | 44 |
| 6.3 Paikallinen korroosio (Localized Corrosion)..... | 46 |
| 6.3.1 Galvaaninen korroosio (Galvanic Corrosion)..... | 46 |
| 6.3.2 Pistekorroosio, kuoppakorroosio (Pitting)..... | 50 |
| 6.3.3 Piilo- eli rakokorroosio (Crevice Corrosion)..... | 51 |
| 6.3.4 Raerajakorroosio (Intergranular Corrosion) | 52 |
| 6.3.5 Eroosikorroosio (Erosion Corrosion) | 53 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 6.3.6 | Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking) | 53 |
| 6.3.7 | Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue) | 54 |
| 6.3.8 | Valikoiva liukeneminen (Selective Leaching) | 54 |
| 6.3.9 | Mikrobiologinen korroosio (Microbiologically Influenced Corrosion) | 55 |
| 6.3.10 | Hajavirtakorroosio (Stray Current Corrosion) | 57 |
| 6.4 | Korroosio maaperässä | 58 |
| 6.4.1 | Maaperän korroosiomekanismi | 58 |
| 6.4.2 | Maaperän syövyttävyys | 59 |
| 6.5 | Putki- ja pinnoitemateriaalien korroosio | 68 |
| 6.5.1 | Seostamaton teräs | 68 |
| 6.5.2 | Valurauta | 69 |
| 6.5.3 | Ruostumaton teräs | 69 |
| 6.5.4 | Kupari | 70 |
| 6.5.5 | Alumiini | 71 |
| 6.5.6 | Sinkki | 73 |
| 6.5.7 | Polymeerit | 74 |
| 7 | Jäännöshiilen vaikutus kivihiilen lentotuhkan ominaisvastukseen | 76 |
| 7.1 | Aikaisemmat tuhkien korroosioselvitykset | 76 |
| 7.2 | Laboratoriotutkimus | 79 |
| 7.3 | Suoritettut tutkimukset | 80 |
| 7.3.1 | Sähköinen ominaisvastus | 80 |
| 7.3.2 | Vesipitoisuus | 82 |
| 7.3.3 | Hehkutushäviö | 82 |
| 7.3.4 | Muut laboratoriotutkimukset | 83 |
| 7.4 | Tulokset ja niiden analysointi | 84 |
| 7.4.1 | Tutkimuksissa käytetyt näytteet | 84 |
| 7.4.2 | Sähköinen ominaisvastus | 88 |
| 7.4.3 | Lisätutkimukset | 89 |
| 7.4.4 | Tulosten analysointi | 91 |
| 8 | Johtopäätelmät ja jatkotoimenpiteet | 93 |
| | Lähdeluettelo | 95 |
| | Liiteluettelo | 108 |
| | Liitteet | |

Merkinnät ja lyhenteet

| | | |
|-----------------|--------------------|---|
| A | [cm ²] | kappaleen pään pinta-ala |
| L | [cm] | kappaleen pituus |
| LOI | [%] | hehkutushäviö (engl. loss on ignition) |
| R | [Ω] | resistanssi |
| a | [cm] | elektrodien välinen etäisyys |
| b | [cm] | elektrodien upotussyvyys |
| d | [mm] | raekoko |
| d ₅₀ | [mm] | keskimääräinen raekoko |
| m _f | [g] | näytteen palamatta jääneen aineksen massa |
| m _i | [g] | näytteen kuiva-aineksen massa alussa |
| m _s | [g] | näytteen kuiva-aineksen massa |
| m _w | [g] | näytteen veden massa |
| n | [-] | a:sta ja b:sta riippuva vakio |
| w | [%] | vesipitoisuus |
| ρ | [Ωcm] | maan ominaisvastus |
| APC | | savukaasujen puhdistus (engl. air pollution control) |
| Cu | | kuparin kemiallinen merkki, tutkimuksissa kuparikaapeli |
| EU | | Euroopan Unioni |
| Fe | | raudan kemiallinen merkki, tutkimuksissa hiiliterästanko |
| GJS | | valurauta |
| GRP | | valurauta |
| HKR | | Helsingin kaupungin rakennusvirasto |
| HSY | | Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä |
| HT | | haponkestävä teräs |
| JäPK | | Jätteenpolton pohjakuona |
| KH | | kivihiili |
| LT | | lentotuhka |
| LT1 | | lentotuhkan käyttöluokka 1, tutkimuksessa lentotuhkanäyte 1 |
| LT2 | | lentotuhkan käyttöluokka 2, tutkimuksessa lentotuhkanäyte 2 |
| LT3 | | lentotuhkan käyttöluokka 3 |
| LT4 | | lentotuhkan käyttöluokka 4 |
| PT | | pohjatuhka |
| PT1 | | pohjatuhkan käyttöluokka 1 |
| PT2 | | pohjatuhkan käyttöluokka 2 |
| REACH | | kemikaaliasetus (EY 1907/2006) |
| RGRB | | pintaa hieman naarmutettu valurauta |
| RPT | | rikinpoiston lopputuote |
| SCE | | kalomelielektrodi (engl. saturated calomel electrode) |
| SFS | | Suomen standardoimisliitto |
| SHE | | standardivetyelektrodi (engl. standard hydrogen electrode) |
| SVT | | Suomen virallinen tilasto |
| UUMA2 | | Uusiomateriaalit maarakentamisessa –ohjelma |
| YGOFORUM | | Ympäristögeotekniikan yhteistyöforum |

1 Johdanto

1.1 Työn tausta

Suomessa käytetään rakentamiseen ja olemassa olevien rakenteiden ylläpitoon vuosittain noin 80–120 miljoonaa tonnia kiviainesta. Tästä määrästä noin 70–80 % otetaan maaineslain mukaisilta ottamisalueilta ja loput 20–30 % saadaan rakentamisen yhteydessä. Kiviainesten käyttö on keskittynyt kasvukeskuksiin infrastruktuurin rakentamiseen ja ylläpitoon. Nykyisillä kiviainesten käyttömäärillä ja noin 6 000 maanottamisalueen kattamat kiviainekset riittävät 15–25 vuodeksi. Vuosina 2007–2013 Suomessa on myönnetty keskimäärin 800 uutta maa-ainesten ottamislupaa vuodessa. Myönnettyistä luvista yhä enemmän on myönnetty kalliokiviaineksen ottamiselle. (Lonka & Loukola-Ruskeeniemi 2015).

Pääkaupunkiseudulla rakentamiseen tarvittavien kiviainesten määrä on noin 17 miljoonaa tonnia vuodessa, joista noin puolet syntyy rakentamisen yhteydessä ja loput tuodaan maanottamiseen tarkoitetuilta alueilta (Suominen 2014). Pääkaupunkiseudun voimalaitoksissa syntyy vuosittain sivutuotteena yhteensä noin 265 000 tonnia lento- ja pohjatuhkia, jätteenpolton kuonia ja tuhkia sekä rikinpoiston lopputuotetta (LT, PT, JäPK, RPT). Näistä arviolta yli kaksi kolmasosaa sopisi teknisiltä ominaisuuksiltaan sellaisenaan käytettäväksi maarakentamisessa luonnon kiviaineksia korvaavana materiaalina. Tuhkien keveydestä ja hyvästä lämmöneristävytydestä johtuen niiden suhteellinen tarve maarakentamisessa on huomattavasti vähäisempi luonnon kiviaineksiin verrattuna, joka edesauttaa tuhkamateriaalien hyödyntämisen merkittävyyttä pääkaupunkiseudulla. Yhdellä tuhkamateriaalitonnilla voidaan parhaimmassa tapauksessa korvata yli kaksi tonnia luonnon kiviaineksia. (Finergy 2000). Tuhkien hyödyntäminen paikallisesti edellyttää järkevää massojen koordinoitua sekä materiaalitehokkuuden ensisijaista tavoittelua.

Materiaalitehokkuuden ja siihen liittyvän tuotannon jäte- ja sivuvirtojen hyödyntämisen painoarvo on edelleen kasvavassa roolissa sekä EU:n että kansallisissa strategioissa, säädöksissä ja lupamenettelyissä. Suomessa syntyy runsaasti maarakentamiseen soveltuvia uusiomateriaaleja, kuten teollisuuden jättemateriaaleja, sivutuotteita, vanhojen maarakenteiden materiaaleja ja ylijäämämaita. Vaikka näitä materiaaleja on hyödynnetty jo vuosikymmenien ajan maarakentamisessa, käyttöä voitaisiin edelleen lisätä merkittävästi hyödyntämisen esteitä purkamalla. Luonnon harju- ja kalliokiviainesta korvaavien materiaalien käytön hallinnollisiksi ja taloudellisiksi esteiksi on Suomessa tunnistettu:

- harju- ja kalliokiviainesten edullisuus ja helppo saatavuus suhteessa sitä korvaaviin materiaaleihin
- suunnittelu- ja kilpailutuskäytännöt, jotka eivät ota huomioon harju- ja kalliokiviaineksia korvaavia materiaaleja
- informatiiviset esteet, kuten tiedon ja tietämyksen puute, asenteet ja tottumukset
- harju- ja kalliokiviaineksia korvaavien materiaalien käyttöä koskevat säädökset ja niiden vaihtelevat tulkinnat.

Pääkaupunkiseudulla on alueen ominaispiirteistä johtuen todettu edellä mainittujen asioiden lisäksi muita sivutuotteiden ja jätteiden maarakennushyödyntämistä hankaloittavia tekijöitä:

- epätietoisuus uusiomateriaalien vaikutuksista ympäröiville rakenteille, kuten putkien korrosio, salaojien tukkeutuminen ym.
- epätietoisuus lujittuvien materiaalien aukikaivettavuudesta

- epätietoisuus rakenteesta kaivettujen uusiomateriaalien soveltuvuudesta uudelleen hyödynnettäväksi esimerkiksi putkikaivantojen täytöissä tai muissa rakenteissa
- epätietoisuus uusiomateriaalien ja siihen sekoittuneen kiviaineksen hyödyntämismahdollisuuksista
- rajoitukset uusiomateriaalien sijoittamisessa maankaatopaikoille
- epätietoisuus ylöskaivettujen uusiomateriaalien aiheuttamista kustannuksista.

Tarkastelemalla tuhkien aiheuttamaa korroosiovaikutusta metalleilla, tuhkien lujittu-
misominaisuuksia sekä ympäristöllisiä vaikutuksia, voidaan varmistua oikeanlaisesta hyö-
dyntämisestä, jolla taataan tuhkien hyödyntämisen jatkuminen tulevaisuudessa. Tuhkien
aiheuttamaa korroosiota on aikaisemmin tutkittu Suomessa. Näiden tutkimusten tuloksia
on haastavaa yksiselitteisesti hyödyntää nykyaikana Suomessa poltettaville vähärikkisten
kivihiilten tuhkillle. Tämän vuoksi on syytä tarkastella nykyään syntyvien tuhkien pitkäai-
kaisvaikutuksia eri putkimateriaaleille.

Energiantuotannon tuhkamateriaalien hyödyntämistä hankaloittaviin tekijöihin voidaan
vaikuttaa täydentävällä tutkimuksella, ohjeistuksen ja ohjeistettujen menettelytapojen ke-
hittämisellä sekä yhteisten pelisääntöjen laatimisella. Tämä työ toimii esiselvityksenä
mahdolliselle pääkaupunkiseudun uusiomateriaaliohjeelle.

1.2 Työn tavoitteet ja rajaukset

Tämän diplomityön tavoitteena on parantaa energiantuotannon tuhkien hyödyntämisen
edellytyksiä tuottamalla päätöksentekijöille, rakennuttajille, urakoitsijoille, materiaalitoi-
mittajille, verkostojen omistajille sekä muille asianosaisille tietoa, jolla käytön esteitä voi-
daan poistaa ja aikaansaada yhteisiä pelisääntöjä. Tavoitteena on luoda kattava, tutkimuk-
siin perustuva selvitys tuhkien korroosiovaikutuksista myöhemmin laadittavaa uusiomate-
riaaliohjetta sekä mahdollisesti suoritettavaa korroosiokenttäkoetta varten. Työn tutkimus-
osion tavoitteena on todentaa aikaisemmassa tutkimuksessa esiin tullut näkemys kivihiilen
lentotuhkan jäännöshiilen mahdollisesta vaikutuksesta sähköiseen ominaisvastukseen, jota
käytetään yleisesti kuvaamaan maaperän aggressiivisuutta. Lisäksi työn tavoitteena on ava-
ta ja tarkastella tuhkarakentamiseen kohdistuvia ennakkoluuloja sekä niiden syntyperiä.

Työssä kootaan ja analysoidaan olemassa olevaa raportoitua tietoa tuhkien ja maa-ainesten
luomaan korroosioympäristöön vaikuttavista tekijöistä. Kootun tiedon pohjalta tarkastel-
laan maa-ainesten ja tuhkien eroja korroosion aiheuttajana, niiden luomien erilaisten kor-
roosioympäristöjen toimintaa sekä kunnallistekniikan verkostoissa käytettävien materiaali-
en toimintaa kyseisissä ympäristöissä.

Työssä käsitellään ohjausryhmään kuuluvien voimalaitosyhtiöiden pääkaupunkiseudulla ja
sen läheisyydessä sijaitsevien voimalaitosten energiantuotannossa syntyvien kiinteiden
polttoaineiden, pääasiassa kivihiilen mutta myös biopolttoaineiden, tuhkia sekä vähäisem-
mässä määrin yhdyskuntajätteenpolton kuonia. Lisäksi työssä tarkastellaan kivihiilenpolton
rikinpoiston lopputuotetta, sen ominaisuuksia ja vaikutuksia korroosioympäristöön.

Tämän työn yhteydessä ei käsitellä ympäristökelpoisuuteen liittyviä haasteita, lainsäädän-
töä eikä tarkastella energiantuotannon tuhkia lukuun ottamatta muita uusiomateriaaleja.
Ympäristöllisiä ominaisuuksia ja ympäristölainsäädäntöä käsitellään kattavasti useissa
muissa teoksissa (Mäkelä et al. 1995; Mäkelä et al. 1999; Korpijärvi 2009; Lindroos 2015).

1.3 Työn toteutustapa

Tämä diplomityö toteutettiin Ympäristögeotekniikan yhteistyöforumin (YGOFORUM) kehittämänä opinnäytetyönä yhteistyössä pääkaupunkiseudun energiayhtiöiden Fortum Power and Heat Oy:n, Helen Oy:n ja Vantaan Energia Oy:n sekä Helsingin seudun ympäristöpalvelut –kuntayhtymän (HSY), Helsingin kaupungin rakennusviraston (HKR), Ramboll Finland Oy:n ja Aalto-yliopiston kanssa.

Tutkimusmenetelminä työssä käytettiin kirjallisuusselvitystä, asiantuntijahaastatteluja, kyselyjä sekä laboratoriossa suoritettavia materiaalitutkimuksia. Kirjallisuusselvityksellä ja asiantuntijahaastattelujen perusteella tarkasteltiin energiantuotannon tuhkien teknisiä ja kemiallisia ominaisuuksia, niiden luoman korroosioympäristön vaikutuksia sekä koottiin yhteen aikaisempia käyttökokemuksia, tutkimuksia ja menettelytapoja.

Tämä työ koostuu laajasta kirjallisuusselvityksestä ja tutkimusosioista. Kirjallisuusselvityksessä käsitellään pääkaupunkiseudun energiantuotannossa syntyviä tuhkia eri polttoaineet ja -tekniikat huomioon ottaen. Seuraavaksi käsitellään tuhkien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia sekä hehkutushäviön ja resistiivisyyden välistä yhteyttä. Luvussa neljä käsitellään tuhkarakentamisen historiaa, käytön aikana ilmenneitä haasteita sekä tarkastellaan tuhkien tämän hetkisiä teknisiä käyttösovellutuksia maa- ja infrarakentamisessa. Luku viisi käsittelee rakenteesta kaivetun tuhkan uusiokäyttömahdollisuuksia sekä käytöstä poistettavan tuhkan tämän hetkisiä sijoitusvaihtoehtoja.

Kuudes luku muodostaa tämän työn kolmannen suuren kokonaisuuden, jossa käsitellään korroosion teoriaa materiaalikemian kannalta. Luvun alussa esitellään korroosion syitä, sen ilmenemismuotoja sekä sen ennaltaehkäisemistä. Tämän jälkeen esitellään kirjallisuuteen perustuvaa teoriaa maaperässä tapahtuvasta korroosiosta sekä verrataan tuhkamateriaalien ominaisuuksia maamateriaaleille tunnistettuihin korroosioympäristöön vaikuttaviin ominaisuuksiin. Lopuksi käsitellään mahdollisimman havainnollistavasti erilaisten putki- ja pinnoitemateriaalien korroosion ilmenemistä erilaisissa ympäristöissä, niiden ennalta ehkäisemistä sekä arvioidaan aikaisempiin tutkimuksiin perustuen näiden materiaalien pitkäaikaistoimivuutta tuhkamateriaaleissa.

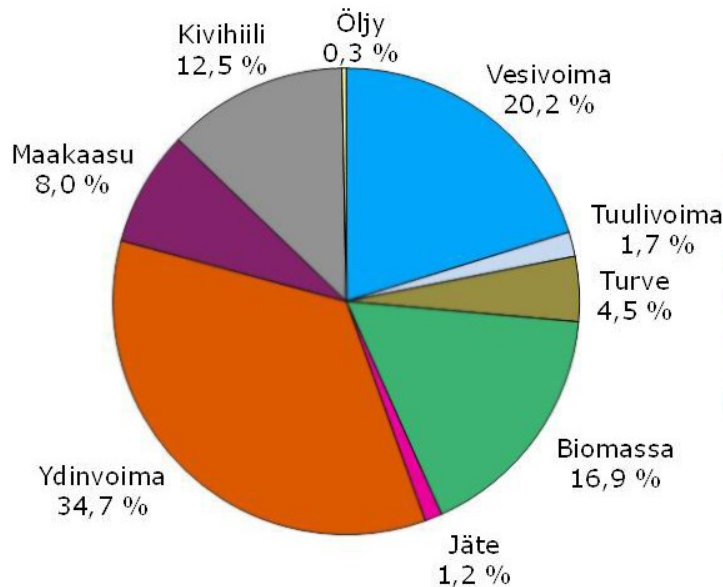
Työn aikana laadittiin tutkimusehdotus uuden korroosiokoekentän rakentamiseksi edellisen tuhoutuneen kentän tilalle. Koekentän sijainnille ei työn aikana löytynyt soveliaista paikkaa, joten sitä ei toteutettu. Tämän vuoksi työn tutkimusosioiksi valittiin kirjallisuusselvityksessä esiin tullut näkemys tuhkien jäännöshiilen mahdollisesta vaikutuksesta korroosionopeutta määrittävään ominaisuuteen. Tämä palamatta jäänyt hiili on aikaisemmissa tutkimuksissa tarkasteltu vain tuhkan teknisiin ominaisuuksiin vaikuttavana tekijänä, eikä sen vaikutusta korroosioon ole aikaisemmin Suomessa tutkittu.

Työssä tutkittiin laboratorio-olosuhteissa kahden eri jäännöshiilipitoisen kivihiilen lentotuhkan sähköistä ominaisvastusta koelaatikosta mittaamalla. Lisäksi tutkimuksessa tarkasteltiin keinoitekoisesti lisätyn jäännöshiilipitoisuuden vaikutusta ominaisvastuksen arvoon. Tutkimusosion alussa esitellään aikaisemmat Suomessa tehdyt tuhkien korroosioselvitykset 1980- ja 1990-luvuilta, perustellaan lisätutkimustarve ja esitetään tutkimustuloksen hypoteesi. Seuraavassa osiossa on esitellään tutkimuksessa käytetyt tutkimusmenetelmät, tutkimustulokset sekä niiden tulkinta. Lopuksi esitetään diplomityön johtopäätökset sekä jatkotutkimusehdotukset ja -tarpeet.

2 Energiantuotannon tuhkat

2.1 Tuhkalaatujen määrittäminen

Suomen kokonaisenergiankulutuksesta noin 70 % ja voimalaitossähkön kokonaistuotannosta yli 40 % tuotetaan polttamalla erilaisia orgaanisia polttoaineita kuten kivihiihtä, öljyä, puuta, turvetta sekä maakaasua. Jätteen energiahyödyntämisellä tuotetaan tällä hetkellä hieman yli yksi prosentti Suomen voimalaitossähkön kokonaistuotannosta. (Energiateollisuus 2015a; SVT 2015a). Kuvassa 2.1 on esitetty vuoden 2014 sähköntuotanto energialähteittäin.



Kuva 2. 1 Sähköntuotanto energialähteittäin Suomessa vuonna 2014 (Energiateollisuus 2015a).

Polttoprosesseissa käytetty polttoaine reagoi hapen kanssa muodostaen erilaisia palamis-kaasuja, kuten hiilen-, typen- ja rikinoksideja sekä vesihöyryä. Polttoprosessissa käytetyt polttoaineet maakaasua lukuun ottamatta eivät pala puhtaasti, vaan palamaton aines, tuhka, kerääntyy palotilan pohjalle tai kerätään talteen savukaasuista. Palotilan pohjalle kerääntyvää karkeajakoisempaa tuhkua kutsutaan polttotekniikasta riippuen joko pohjatuhkaksi (PT) tai pohjahiekaksi (jäteluettelossa "leijupetihiekka"). Kevyemmät partikkelit kulkeutuvat kaasujen mukana, joista ne erotetaan mekaanisesti tai sähkösuotimien avulla. Tätä hienojakoista tuhkua kutsutaan yleisemmin lentotuhkaksi (LT). Tuhkan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet riippuvat jossain määrin käytetyn polttoaineen lisäksi polttoprosessista sekä tuhkanerotustekniikasta. (Kiviniemi et al. 2012).

Polttoainekoostumuksen perusteella voidaan eri tuhkalajeja jakaa tavanomaisten polttoaineiden (kivihiihen, biomassan ja turpeen) tuhkiin. Tämän lisäksi puhuttaessa seospolton tuhista tarkoitetaan tavanomaisten polttoaineiden seosten palamisesta syntyviä tuhkia. Rinnakkaispoltoilla tarkoitetaan yhdyskuntajätteen ja tavanomaisten polttoaineiden rinnakkaisesta polttamisesta samassa polttoprosessissa, jolloin puhutaan rinnakkaispolton tuhista. Yhdyskuntajätettä hyödynnetään myös sellaisenaan jätevoimalaitoksissa, jolloin sen tuhkat luokitellaan muiden polttoaineiden tavoin pohjalta kerättäväksi jakeeksi sekä savukaasuista eroteltavaksi lentotuhkaksi. Yhdyskuntajätteenpoltoissa kattilan pohjalta kerättä-

västä tuhkejakeesta käytetään nimitystä jätteenpolton pohjakuona (JäPK). Käytetty polttoaine vaikuttaa pääasiassa tuhkan kemialliseen koostumukseen mutta myös palamatta jääneen aineksen, eli tuhkan, syntymäärään. (Mäkelä & Höynälä 2000; Laine-Ylijoki et al. 2005; Kiviniemi et al. 2012).

Polttoaineiden polttoprosessissa syntyvät palamattomat ainekset muodostavat erilaisia tuhkalajituja. Suomessa yleisesti käytetään tuhkalajien luokitteluun keräyspaikan ja polttoainekoostumuksen mukaista määrittelyä. Keräyspaikan perusteella tuhkalajit määritellään kattilan pohjalle kerääntyväksi pohjatuhkaksi, leijupetipolton yhteydessä poistettavaksi pohjahiekaksi sekä savukaasuista erotettavaksi lentotuhkaksi. Taulukkoon 2.1 on koottu Suomessa yleisesti käytettävät tuhkien luokittelumäärittelyt. Taulukko perustuu Tuhkarakentamisen käsikirjan (Kiviniemi et al. 2012) määrittelemään luokitteluun. Taulukkoon on lisätty omina nimikkeinä leijupetipolton pohjahiekka sekä biomassatuhkat sekä yhdyskuntajätteenpolton tuhkat, jotka on ehdotettu UUMA2-hankkeen verkkosivustolla. (UUMA2 2015).

Taulukko 2. 1 Suomessa tuhkien luokitteluun käytetyt määrittelyt (muokattu lähteistä Kiviniemi et al. 2012; UUMA2 2015).

| Nimike | Määrittely |
|---|--|
| Keräyspaikka | |
| Pohjatuhka | Kattilan pohjalle kerääntyvä tuhkejake |
| Pohjahiekka | Leijupetipolton yhteydessä poistettava hiekkapitoinen tuhkejake (leijupetihiiekka) |
| Lentotuhka | Savukaasuista erotettava tuhkejake |
| Polttoainekoostumus | |
| Kivihiilituhkat | Kivihiilenpoltossa syntyvät tuhkejakeet |
| Biomassatuhkat ¹ | Puun, turpeen ja niiden seosten ² poltossa sekä biokaasutuksessa syntyvät tuhkejakeet |
| Yhdyskuntajätteenpolton tuhkat ¹ | Yhdyskuntajätteen arinapolton lentotuhka ja pohjakuona |
| Seospolton tuhkat | Tavanomaisten polttoaineiden seospoltossa syntyvät tuhkejakeet |
| Rinnakkaispolton tuhkat | Jätteiden ja tavanomaisten polttoaineiden rinnakkaispoltossa syntyvät tuhkejakeet |

1) UUMA2-hankeessa esitetyt nimikkeet

2) puun ja turpeen seosten polton tuhkat luokitellaan myös seospolton tuhkeiksi

Eurooppalaisen toissijaisten kiviainesten standardi CEN/TC 154/WG 12 luokittelee tuhkalajit hieman toisella tavalla. Luokitteluperusteena standardissa käytetään tuhkien alkuperäistä lähdettä: yhdyskuntajätteenpolton tuhkat, kivihiilenpolton tuhkat sekä muiden poltettavien materiaalien tuottamat sivuainetuhkat, kuten paperilietteenpolton tuhka, vedenkäsittelyjätteenpolton tuhka sekä biomassatuhka. (Kiviniemi et al. 2012). Tässä työssä käytetään taulukon 2.1 mukaista määrittelyä tuhkalajeille. Jatkossa puhuttaessa lento- tai pohjatuhkista viitataan tällä yleisesti kaikkien polttoaineiden ja polttotekniikoiden lento- tai pohjatuhkiin. Painotettaessa polttoainetta käytetään tarkempaa nimitystä, kuten kivihiilenpolton lentotuhka tai yhdyskuntajätteenpolton pohjakuona. Polttotekniikan vaikutusta tuhkalatuun korostetaan käyttämällä esimerkiksi muotoa kivihiilen pölypolton lentotuhka, joka määrittelee yksityiskohtaisesti kyseessä olevan tuhkalajin ja -laadun.

2.2 Tuhkalajit ja niiden syntyperä

2.2.1 Kivihiilenpolton tuhkat

Suomessa syntyvistä voimalaitostuhkista noin kolmannes syntyy kivihiilenpoltossa. Kivihiilen käyttö alkoi yleistyä kotitalouksissa jo 1500-luvulla ja energiantuotannon polttoaineena kivihiiltä on käytetty yleisesti jo yli kahden vuosisadan ajan. Kivihiili oli ensimmäinen ihmisen hyödyntämä fossiilinen polttoaine. 1900-luvun alussa kivihiilen osuus maailman primäärienergiasta oli jopa 95 %. Kivihiili on tällä hetkellä maailman toiseksi tärkein energianlähde öljyn jälkeen. Maailmanlaajuisesti noin 40 % käytetystä sähköstä ja noin neljännes tuotetusta kokonaisenergiasta tuotetaan kivihiilellä. (Klemola 2014). Vuonna 2014 kivihiilen osuus Suomessa tuotetusta primäärienergiasta oli yli 10 %. (Energiateollisuus 2015b).

Kivihiili ovat sedimenttikiveä ja sitä esiintyy maaperässä runsaasti. Sitä on syntynyt satojen miljoonien vuosien aikana maakerrosten väliin puristukseen jääneestä kasvillisuudesta. Suurin osa kivihiilestä on peräisin hiiliajalta 360–286 miljoonaa vuotta sitten. Runsaan esiintyvyyden vuoksi kivihiili on myös edullinen materiaali käytettäväksi energiantuotantoon. Kasvavan energiantarpeen vuoksi houkutus kivihiilen lisääntyvään käyttöön kasvaa. Nykyisellä käytöllä maailman tunnetut kivihiilivarannot riittäisivät vielä 200 vuodeksi. Suomeen kivihiiltä tuodaan pääasiassa Venäjältä ja Puolasta. Lisäksi pienempiä määriä on tuotu myös muista valtioista, kuten Indonesiasta ja Etelä-Afrikasta. Kivihiilen hintaan vaikuttaa oleellisesti rahtikustannukset. Energiantuotannossa hyödynnettävä kivihiili on niin sanottua höyryhiiltä, jota Suomessa kutsutaan myös voimalaitoshiileksi. (Alakangas 2000; Klemola 2014; Energiateollisuus 2015b).

Kivihiili koostuu pääasiassa hiilestä, jonka allotrooppista muotoa kutsutaan amorfiseksi hiileksi. Allotropia on alkuaineiden kyky esiintyä samassa paineessa ja lämpötilassa erilaisissa kemiallisissa muodoissa. Hiilen allotrooppisia muotoja ovat esimerkiksi, grafiitti, grafeeni, fullereeni ja timantti. Eri allotrooppiset muodot poikkeavat toisistaan muun muassa ulkonäön, kovuuden ja sähkönjohtavuuden perusteella. (Gupta 2012). Kivihiili sisältää hiilen lisäksi vaihtelevan määrän erilaisia alkuaineita ja yhdisteitä. Kivihiili koostuu pääasiassa viidestä alkuaineesta: hiilestä, vedystä, hapestä, rikistä ja timestä (Alakangas 2000; Klemola 2014). Rikki esiintyy kivihiilessä pääasiassa pyriitti-, sulfiitti- ja sulfaattirikkinä sekä yhtyneenä orgaanisiin yhdisteisiin. Orgaanisten yhdisteiden osuus voi olla jopa yli 20 % kivihiilen painosta. (Alakangas 2000). Orgaanisiksi yhdisteiksi ei luokitella alkuainehiiliä, kuten timanttia, grafiittia ja amorfista hiiltä, vaan nämä luokitellaan osaksi epäorgaanista kemiaa.

Kivihiilen koostumuksessa on paljon eroja. Tärkein kivihiilen ominaisuuksiin vaikuttava tekijä on hiiltyneisyysaste. Hiiltyneisyysasteen perusteella voidaan tarkastella kivihiilen muodostumista turpeesta lähtien. Kivihiilen muodostumisketjussa kasviaines muuttuu hapettomassa olosuhteessa hiljalleen tiiviimpään muotoon. Kasviaineksen muuttumisvaiheista voidaan tunnistaa eri hiiltyneisyysasteen ja lämpöarvon hiiliä. Muuttumisvaiheet voidaan ilmaista ketjuna kasvavan hiiltyneisyysasteen perusteella: turve – ligniitti (ruskahiili) – puolibituminen hiili – bituminen kivihiili – antrasiitti.

Kivihiililaatua luokitellaan pääsääntöisesti niiden haihtuvien aineiden ja lämpöarvon perusteella. Kivihiilen lämpöarvo kasvaa hiilipitoisuuden noustessa mutta myös haihtuvien aineiden osuuden vähentyessä. Ligniitin hiilipitoisuus kuiva-aineksesta on tavallisesti 50–

75 %. Johtuen kuitenkin ligniitin korkeasta vesipitoisuudesta, jää todellinen lämpöarvo hyvin pieneksi (8,3–17,4 MJ/kg). Ligniitti kattaa noin 17 % tunnetuista kivihiilivarannoista. Hiiltyneisyysasteen kasvaessa ligniitti muuttuu miljoonien vuosien kuluessa lämpötilan ja paineen vaikutuksesta puolibitumiseksi hiileksi, edelleen bitumiseksi kivihiileksi ja lopuksi antrasiitiksi. (Moilanen & Äijälä 1984; Ritonummi et al. 2004; Klemola 2014).

Puolibitumisen hiilen ja bitumisen kivihiilen lämpöarvot ovat jo huomattavasti parempia (tavallisesti 17,4–26 MJ/kg), johtuen kasvaneesta hiilipitoisuudesta (75–85 % kuivapainosta) sekä vähentyneestä kosteuspitoisuudesta. Puolibituminen hiili kattaa noin 30 % ja bituminen kivihiili noin 52 % tunnetuista kivihiilivarannoista. Jäljelle jäävä yksi prosentti koostuu erittäin korkean hiilipitoisuuden (>90 % kuivapainosta) omaavasta antrasiitista, jonka lämpöarvo (jopa 34 MJ/kg) vastaa puhtaasti hiilen lämpöarvoa. (Moilanen & Äijälä 1984; Alakangas 2000; Ritonummi et al. 2004; Klemola 2014). Kivihiilien luokitteluun vaikuttaa hiilipitoisuuden lisäksi kosteuspitoisuus, haihtuvien aineiden osuus ja lämpöarvo. Tämän vuoksi ei voida suoraan ilmoittaa tietyn hiilipitoisen kivihiilen kuuluvan johonkin tiettyyn ryhmään. Lisäksi tehokkaaksi luokittelumääritelmäksi on havaittu vitriniitin valonheijastuskerroin eli reflektanssi. (Moilanen & Äijälä 1984).

Suomessa käytetään pääasiassa nimitystä "kivihiili" vain sellaiselle orgaaniselle fossiiliselle polttoainehiilelle, jonka tehollinen lämpöarvo on yli 24 MJ/kg tuhkatomassa aineessa, mutta joka ei saavuta antrasiitin määritelmää. Antrasiitin määritelmän mukaan sen sisältämien haihtuvien aineiden määrä on alhainen (<10 %) ja lämpöarvo on suuri noin 33 MJ/kg. (Alakangas 2000). Muiksi hiililaaduksi Suomessa luokitellaan ruskohiili, eli ligniitti sekä puolibituminen hiili. Näiden lämpöarvo on alle 24 MJ/kg. Lisäksi nämä hiililaadut sisältävät huomattavat määrät haihtuvia aineksia, kuten vetyä ja happea sekä kosteutta. (SVT 2015c). Tässä diplomityössä käytetään pääasiassa yleisesti maailmalla käytettävää määrittystä kivihiilelle, jolloin kivihiiliksi kutsutaan kaikkia eri hiiltyneisyysasteen kivihiiliä ligniitistä bitumiseen kivihiileen. Antrasiittia ei käytetä voimalaitoksissa Suomessa eikä maailmalla, joten sitä ei käsitellä tämän työn yhteydessä. Puhuttaessa Suomessa käytettävistä kivihiilistä tarkoitetaan tällä vain bitumista kivihiiiltä.

Kivihiilen tuhkat ovat pääasiassa puhtaampia ja koostumukseltaan tasalaatuisempia muihin polttoainetuhkiin verrattuna ja niiden hyödyntämiselle on todettu useita käytännön soveltuvuuksia useilla eri rakentamisen aloilla (Laine-Ylijoki et al. 2002; Kiviniemi et al. 2012). Tällä hetkellä suuri osa kivihiilen polton tuhista hyödynnetään sellaisenaan maarakentamisessa, sementin valmistuksessa sementtiteollisuudessa, sementtiä korvaavana lisäaineena betonteollisuudessa ja asfaltin fillerimateriaalina. Kivihiilen lentotuhkia voidaan myös käyttää stabiloivana sideaineena pehmeille tai pilaantuneille maille. (Havukainen 2000; Kiviniemi et al. 2012). Kivihiilenpolton tuhkien hyötykäyttöprosentti on suhteellisen korkea Suomessa (>60 %) (Lillman et al. 2009). Hyödyntämistä on mahdollista lisätä käytön esteitä purkamalla. Energiantuotannon tuhkien hyödyntäminen vaatii lisäksi välivarastointia, sillä tuotanto keskittyy pääasiassa talvikaudelle ja käyttö maarakentamisessa kesäkaudelle.

2.2.2 Puun- ja turpeenpolton tuhkat (biotuhkat, biomassatuhkat)

Kivihiilen lisäksi puun- ja turpeenpoltoista muodostuu vuosittain merkittävät määrät biomassatuhkaa. Näitä tuhkejakeita kutsutaan tämän työn yhteydessä yleisemmin biotuhkiksi. Puun kasvuvaiheessa sekä turpeiden muodostumisen yhteydessä niihin on sitoutunut useita maaperän alkuaineita. palaessaan puun ja turpeen orgaaninen aines hajoaa hiilidioksidiksi

ja vesihöyryksi. Palamaton epäorgaaninen aines muodostaa jäljelle jäävän tuhkan. Tuhka koostuu pääasiassa eri metallien oksideista, karbonaateista, silikaateista, klorideista ja sulfaateista. Suurin osa tuhkapartikkeleista kulkeutuu hienojakoisena pölynä savukaasujen mukana ja erotetaan omana jakeenaan, lentotuhkana. Biomassatuhkat muodostavat noin kolmasosan Suomessa syntyvästä tuhkamäärästä.

Tällä hetkellä suurin osa biotuhkista hyödynnetään maarakentamisessa sekä metsälannoitteena. Maarakentamisessa seospolton tuhkien hyödyntäminen on epätasalaatuisuuden vuoksi haastavampaa kivihiilituhkiin verrattuna. Alempiarvoisissa käyttökohteissa, kuten metsäteissä, on seostuhkien käyttö yleistä. Metsälannoitekäytössä puuaineksen ravinteet kiertävät takaisin luontoon. Lisäksi biotuhkien korkea pH edesauttaa myös metsien maaperän neutralointia. Metsälannoitekäytön kannalta suurimmat haasteet ovat puunpoltossa rikastuneet raskasmetallipitoisuudet. Osa puu- ja turvetuhkista joudutaan edelleen sijoittamaan kaatopaikoille tai teollisuuden läjitysalueille. Turvetuhkien hyödyntämisessä tulee lisäksi huomioida niiden mahdollinen radioaktiivisuus, joka vaihtelee turpeen alkuperän mukaan. (Energiateollisuus 2015c). Radioaktiivisuus johtuu pääasiassa radioaktiivisesta cesium-137:stä, joka on peräisin Tshernobylin ydinvoimalaitoksen onnettomuudesta vuodelta 1986 (Huotari 2012; Pekkala 2012).

Energiapolitiikan vaikutuksesta biopolttoaineiden käyttö tulee lisääntymään tulevaisuudessa. Puunpoltto on energiapolitiikassa määritelty kasvihuonekaasuneutraaliksi, sillä poltosta aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen ei katsota lisäävän ilmakehän hiilidioksidikuormitusta, mikäli huolehditaan metsien uudelleen kasvamisesta. Suomessa metsää kasvaa reilusti enemmän kuin sitä kaadetaan. Puunpolton kasvun lisääntyessä myös puuperäisten sekä seospolton tuhkien määrät tulevat lisääntymään. Seospoltoa on pyritty lisäämään useilla kivihiiltä pääasiassa polttavissa voimalaitoksissa. Puun- ja turpeenpolton tuhkat ovat pääsääntöisesti kuitenkin haastavampia hyödyntää maarakentamisessa johtuen niiden korkeammasta raskasmetallipitoisuudesta, biotuhkien radioaktiivisuudesta sekä geoteknisten ominaisuuksien ja kemiallisen koostumuksen suuresta vaihtelusta. (Mäkelä & Höynälä 2000; Energiateollisuus 2015c). Seostuhkien kemiallinen koostumus ja siten myös lujittu- misominaisuudet vaihtelevat käytettyjen polttoainekoostumusten perusteella, jonka vuoksi seostuhkien käyttökohteet tulee tarkastella kullekin materiaalille erikseen. Lisäksi jo lyhyt- aikaisen varastoinnin on todettu merkittävästi heikentäen reaktiivisen seostuhkan lujittu- mista (Laine-Ylijoki 2002).

2.2.3 Yhdyskuntajätteenpolton tuhkat

Suomessa, kuten useissa muissakin valtioissa, hyödynnetään yhdyskuntajätteen sisältämä energia jätevoimalaitoksissa tavanomaisen kaatopaikkasijoittamisen sijaan. Yhdyskuntajätettä ovat kotitalouksissa syntyneet jätteet sekä kotitalousjätteisiin verrattavat tuotannossa, erityisesti palvelualoilla, kertyneet jätteet. Kotitalousjätettä on aikoinaan hyödynnetty talojen lämmityksessä, jolloin voitiin säästää jätemaksuissa ja saatiin pienennettyä lämmityskuluja. Yhdyskuntajätettä on hyödynnetty energiantuotannossa pitkään rinnakkaispoltona tavanomaisten polttoaineita käyttävien voimalaitosten yhteydessä. Suomessa tuotettiin vuonna 2005 noin 2,4 miljoonaa tonnia yhdyskuntajätettä, josta noin 9 % hyödynnettiin energiantuotannossa. Vain 2 % yhdyskuntajätteen kokonaismäärästä poltettiin erillisissä jätteenpolto- ja ongelmajätelaitoksissa. Vuoden 2005 lopulla voimaan tulleessa jätteenpoltoa käsittelevässä asetuksessa säädettiin tiukat päästörajat, jolloin osa rinnakkaispoltoa hyödyntävät laitokset lopettivat jätteen hyödyntämisen tuotannossaan. (Koivunen 2007). Vuodesta 2006 lähtien yhdyskuntajätteiden käsittely polttamalla on yli nelinkertaistunut.

Tässä ajassa yhdyskuntajätteen syntymäärät ovat kasvaneet maltillisesti, vain noin 10 %. (SVT 2015b).

Nykyään yhdyskuntajätettä syntyy vuosittain noin 2,5–2,8 miljoonaa tonnia. Syntyvästä määrästä tällä hetkellä noin kolmannes kierrätetään, kolmannes sijoitetaan kaatopaikoille ja kolmannes hyödynnetään energiana. Vuonna 2012 energiana hyödynnettiin noin 925 000 tonnia yhdyskuntajätettä. (SVT 2015b). Tällä hetkellä jätevoimaloiden kokonaiskapasiteetti sekajätteen polttamiselle on noin miljoona tonnia vuodessa. Jätelaitosyhdistys (2014) on arvioinut energiana hyödynnettävän yhdyskuntajättemäärän kasvavan hieman tulevaisuudessa uusien jätevoimalaitosten myötä. Vuonna 2014 Suomessa toimi seitsemän jätevoimalaitosta, joka on neljä enemmän kuin vuonna 2011.

Jätteenpolton on ennustettu kasvavan Euroopassa voimakkaasti tiukentuneiden kaatopaikkasijoittamisen rajoitusten ja jätteen sisältämän uusiutuvan energian hyödyntämismahdollisuuksien vuoksi. Euroopan valtioista moni käsittelee yhdyskuntajätteensä pääasiassa polttamalla. Kaatopaikoille päätyy kuitenkin useissa valtioissa edelleen valtaosa jätteestä. (Vesanto 2006).

Jätteenpolton tuhkat, etenkin hienojakoinen lentotuhka sekä savukaasujen puhdistamisesta (engl. *air pollution control*) syntyvä APC-jäte sisältävät runsaasti haitta-aineita verrattuna perinteisten polttoaineiden poltossa syntyviin tuhkiin. Korkeiden haitta-ainepitoisuuksien vuoksi jätteenpolton tuhkia ei voida aina sijoittaa sellaisenaan edes kaatopaikoille. Tuhkien ympäristöominaisuuksia voidaan parantaa käsittelyllä, jolla pyritään pienentämään haitta-aineiden liukoisuuksia. Korkeat haitta-ainepitoisuudet ja niiden liukoisuudet aiheuttavat ongelmia maarakentamisen kannalta. (Koivunen 2007) Yhdyskuntajätteenpolton pohjakuonia voidaan hyödyntää maarakentamisessa ympäristöluvan varaisesti. Lentotuhkat ja kattilatuhkat sijoitetaan pääasiassa kaatopaikoille.

2.2.4 Muut sivutuotteet

Kivihiili sisältää jonkin verran rikkiä, joka polttoprosessissa reagoi ilman hapen kanssa muodostaen rikin oksideja, rikkidioksidia (SO_2) ja rikkitrioksidia (SO_3). Rikin oksidit kulkeutuvat lentotuhkan tavoin savukaasujen mukana. Rikinpoistotekniikan avulla savukaasuista erotetaan rikkipitoiset kaasut. Reaktiossa rikin oksidit reagoivat kalsiumpohjaisen alkalien kanssa muodostaen pääasiassa kalsiumsulfaattia ja -sulfiittia. Rikinpoistomenetelmät voidaan jakaa niiden toimintaperiaatteen mukaan kolmeen eri pääluokkaan: kuiva, puolikuiva ja märkä menetelmä.

Kuivamenetelmä

Kuivissa menetelmissä kalsiumpohjainen alkali, kalsiumoksidi (CaO), injektoidaan polttilan jälkeiseen savukaasukanavaan ennen pölynerotuslaitetta. Rikinerotustehokkuutta parannetaan käyttämällä reaktoria, esimerkiksi letkusuodatinta, jonka avulla alkalilla on tarpeeksi aikaa reagoida savukaasujen kanssa. Rikinpoistotehokkuutta voidaan parantaa myös nostamalla savukaasujen suhteellista kosteutta. (Bonn et al. 2011).

Puolikuivamenetelmä

Puolikuivamenetelmässä kalsiumpohjainen alkali, kalsiumoksidi, sekoitetaan veden kanssa, jolloin reaktiossa muodostuu kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2). Seos injektoidaan reaktoriin tai savukaasukanavaan. Seos kuivuu kuumien savukaasujen vaikutuksesta, jolloin myös rikki sitoutuu kalsiumhydroksidiin. Kosteuspitoisuuden ollessa korkea sitoutuminen

on tehokkaampaa. Rikin sitoutumisen jälkeen sähkö- tai letkusuotimet erottavat syntyneen seoksen savukaasuista. Puolikuivamenetelmä sitoo myös tehokkaasti halogeeniyhdisteitä, kuten fluorin ja kloorin yhdisteitä. (Bonn et al. 2011). Puolikuivamenetelmä on käytössä lähinnä pääkaupunkiseudun suurissa kivihii- livoimalalaitosyksiköissä (Vehmas 1995).

Puolikuivamenetelmän rikinpoistosta saadaan rikinpoiston lopputuotetta (RPT). Rikinpoiston lopputuotetta ei voida sellaisenaan hyödyntää maarakentamisessa johtuen korkeista kloridi- ja sulfaattipitoisuuksista, vaan se tulee aina seostaa muiden materiaalien, kuten lentotuhkan kanssa. Lentotuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen seoksen on todettu lujittuvan tietyissä suhteissa paremmin kuin pelkän lentotuhkan. (Mäkelä et al. 1999).

Rikinpoiston lopputuote koostuu lähinnä kalsiumsulfaatista ja -sulfiitista, kalsiumhydroksidista, reagoimattomasta kalkista sekä lentotuhkasta. Näiden lisäksi rikinpoiston lopputuote sisältää usein muita yhdisteitä, kuten kalsiumkarbonaattia ja -kloridia, sekä alkuaineita, kuten alkuainerikkiä ja jonkin verran raskasmetalleja. (Ranta et al. 1987; Mäkelä & Höynälä 2000). Kloridipitoisuus kasvaa huomattavasti käytettäessä merivettä rikinpoistoprosessissa (Kallio-Könnö 2014).

Rikinpoiston lopputuotteen laatu vaihtelee voimakkaasti, sillä voimalaitoksen rikinpoiston tavoitteena on puhdistaa savukaasut tehokkaasti – ei laadullisesti tasalaatuisen rikinpoistotuotteen valmistaminen. Epätasalaatuisuus on ongelmallista sekä rikinpoiston lopputuotteen hyödyntämisen että tuotteistamisen kannalta. Lisäksi hyödyntämistä hankaloittaa rikinpoiston lopputuotteen välivarastoiminen, sillä se vaikuttaa sen mahdollisesti lujittaviin ominaisuuksiin. Voimalaitoksilla rikinpoiston lopputuotteen siilovarastoiminen on haastavaa, sillä tuotesiiloa on tyhjennettävä holvautumisriskin vuoksi sitä mukaan, kun rikinpoiston lopputuotetta sinne kerääntyy. Rikinpoiston lopputuotteen epätasalaatuisuudesta johtuen sille ei tällä hetkellä löydy kaupallisia sovellutuksia, jonka vuoksi sen soveltuvuutta käytettäväksi yhdessä muiden materiaalien kanssa tulee aina tutkia erikseen laboratoriossa.

Märkämenetelmä

Märkämenetelmällä tarkoitetaan prosessia, jossa savukaasut pestään runsaalla vesimäärällä, jolloin savukaasujen kiintoainehiukkaset ja happamat kaasukomponentit siirtyvät kaasusta nesteeseen. Neutralointialkalina käytetään yleisesti kalsiumoksidia ja kalsiumhydroksidia mutta myös isommissa laitoksissa kalkkikiveä. (Bonn et al. 2011). Märkämenetelmän rikinpoistosta saadaan kalsiumsulfaattihydraattia, eli kipsiä. Mikäli kipsi on laadultaan tarpeeksi hyvää, on se mahdollista hyödyntää esimerkiksi rakennuslevyteollisuudessa.

2.3 Polttotekniikat

Syntyvien tuhkien jakautumiseen eri tuhkalajeiksi, sekä niiden ominaisuuksiin vaikuttaa oleellisesti voimalaitoksen käyttämä polttotekniikka. Yleisimmät Suomessa käytetyt polttotekniikat ovat pölypolttotekniikka, leijupetipolttotekniikka (myös leijukerros- ja leijupolttotekniikka) sekä arinapolttotekniikka. Kivihii- len pölypoltto on Suomessa yleisin polttotekniikka kivihii- liltä hyödyntävässä energiantuotannossa. Esimerkiksi vuonna 2001 yli 90 % energiantuotantoon käytetystä kivihii- lestä poltettiin pölypolttoa hyödyntävissä voimalaitoksissa. Noin 6 % hyödynnettiin leijupetipoltossa ja loput noin 2 % arinakattiloissa (Rittonummi et al. 2004). Suomessa arinapolttoa käytetään tavallisesti kiinteiden jätteen, kuten yhdyskuntajätteen ja biopolttoaineiden poltossa sekä pienemmissä (<5 MW) kivihii- livoimalaitoksissa. Suuremmissa kivihii- len arinapolttoyksiköissä modernimmat polttotek-

niikat, kuten leijupetipoltto, ovat syrjäyttäneet arinapolttotekniikkaa 1980-luvulta lähtien Suomessa. (Ohlström 1998).

Pölypoltto

Pölypoltossa (engl. *pulverized fuel firing*) polttoaine, tavallisesti kivihiili, jauhetaan hienojakoiseksi pölyksi (halkaisija 40–80 µm) ennen polttimeen puhaltamista (Flagan & Seinfeld 1988). Kivihiili palaa pölypoltossa erittäin puhtaasti, sillä palamattoman aineksen osuus, heikutushäviö, hiukkasten kiintoaineesta on yleensä alle 5 %. Pölypolton korkeasta lämpötilasta (1 500–1 700 °C) johtuen osa alkali- ja raskasmetalleista höyrystyvät polttokattilassa ja reagoivat pienhiukkasten ja kaasuuntumattomien mineraaliaineksen kanssa. Savukaasujen lämpötilan laskiessa yhdisteet tiivistyvät pienten vaikeasti höyrystyvien oksidien (SiO₂, MgO, CaO ja FeO) pinnalle. Tiivistyminen johtaa lentotuhkien raskasmetalli- ja alkalikomponenttien rikastumiseen (Ohlström 1998).

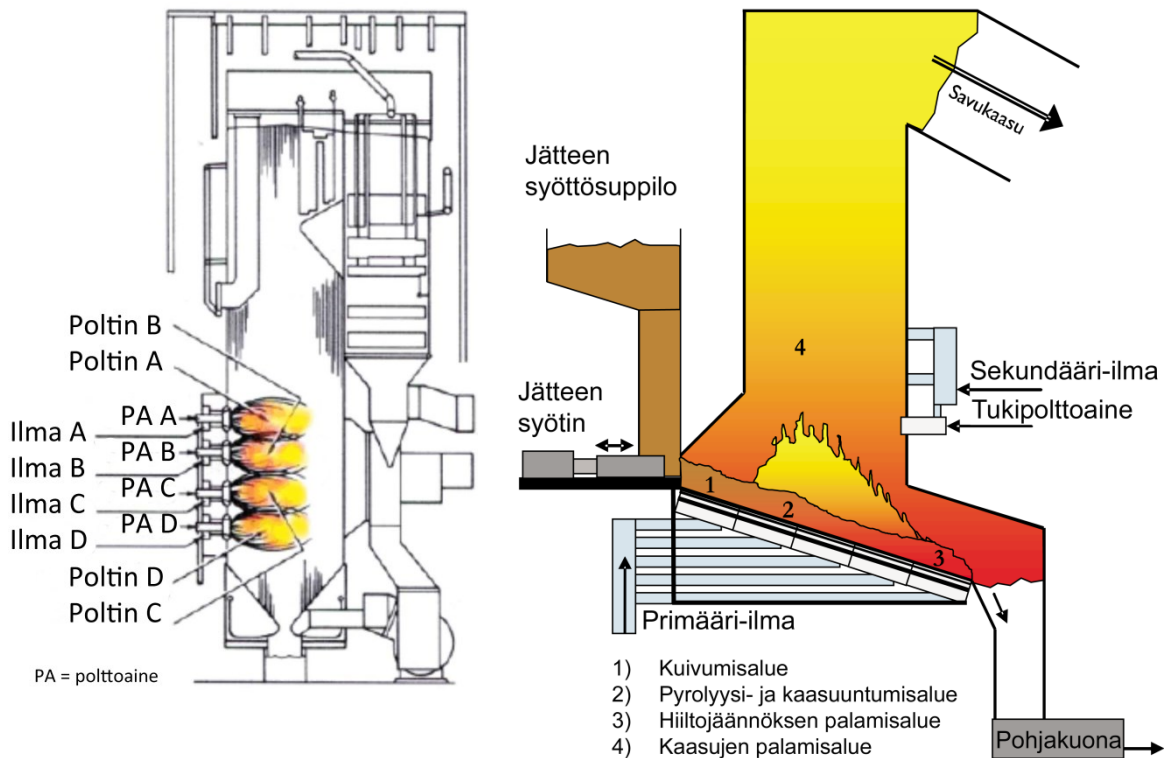
Pölypoltossa syntyy suurimmaksi osaksi (>80 %) savukaasuista eroteltavaa lentotuhkaa sekä vähäisemmässä määrin hiilipölykattilan pohjalta kerättävää pohjatuhkaa (Mäkelä & Höynälä 2000). Pölypolttokattiloissa voidaan käyttää pieniä määriä muita polttoaineita kivihiilipölyyn seostettuna, kuten puupellettejä ja –purua. Pääkaupunkiseudulla sijaitsevis- sa kivihiilivoimalaitoksissa käytetään pääasiassa kivihiilen pölypolttotekniikkaa. Pölypol- ton periaate on esitetty kuvassa 2.2 vasemmalla.

Arinapoltto

Arinapoltoksi kutsutaan polttotekniikkaa, jossa kattilan pohjalla sijoitetun polttolaitteen päällä poltetaan joko paikallaan pysyvänä tai hitaasti liikkuvana kerroksena polttoainetta. Arinapoltto on vanhin kiinteiden polttoaineiden polttotekniikka energiantuotannossa. Se on myös yleisin polttotekniikka pienimuotoisessa kiinteän polttoaineen poltossa. (Hulkkonen 2015).

Palamisprosessi arinalla tapahtuu kolmessa vaiheessa. Aluksi arinalle syötetystä polttoai- neesta poistuu kosteus ja polttoaineen lämpötila nousee, jonka jälkeen pyrolyysireaktiossa polttoaine ja siitä vapautuvat kaasut palavat. Lopuksi jäännöshiili palaa. (Hulkkonen 2015). Palamattomat ainekset muodostavat tuhkan ja putoavat arinan läpi kattilan pohjalle tai erilliseen sammutuskaukalo, jossa tuhka jäähdytetään veden avulla. Nämä tuhkat muodostavat pohjatuhkan. Savukaasujen mukana nouseva tuhka erotetaan suotimien avulla lentotuhkaksi.

Suomessa suuret arinakattilat on korvattu pääasiassa leijukerrostekniikkaa hyödyntävillä kattiloilla (Hulkkonen 2015). Vaikka arinapolttotekniikka on laskenut suosiotaan kivihiilen ja biopolton yhteydessä, on arinapoltto edelleen yleisimmin käytetty polttotekniikka yh- dyskuntajätteenpoltossa. Yhdyskuntajätteen arinapolton yhteydessä lentotuhkaa muodostuu 5–40 % lopun ollessa pohjatuhkaa. Kuvassa 2.2 oikealla on esitetty jätevoimalaitoksen arinatulipesän toimintaperiaate.



Kuva 2. 2 Pölypolttolaitoksen (vas.) ja arinalaitoksen (oik.) toimintaperiaate (muokattu lähteistä Teir 2002; Vesanto 2006).

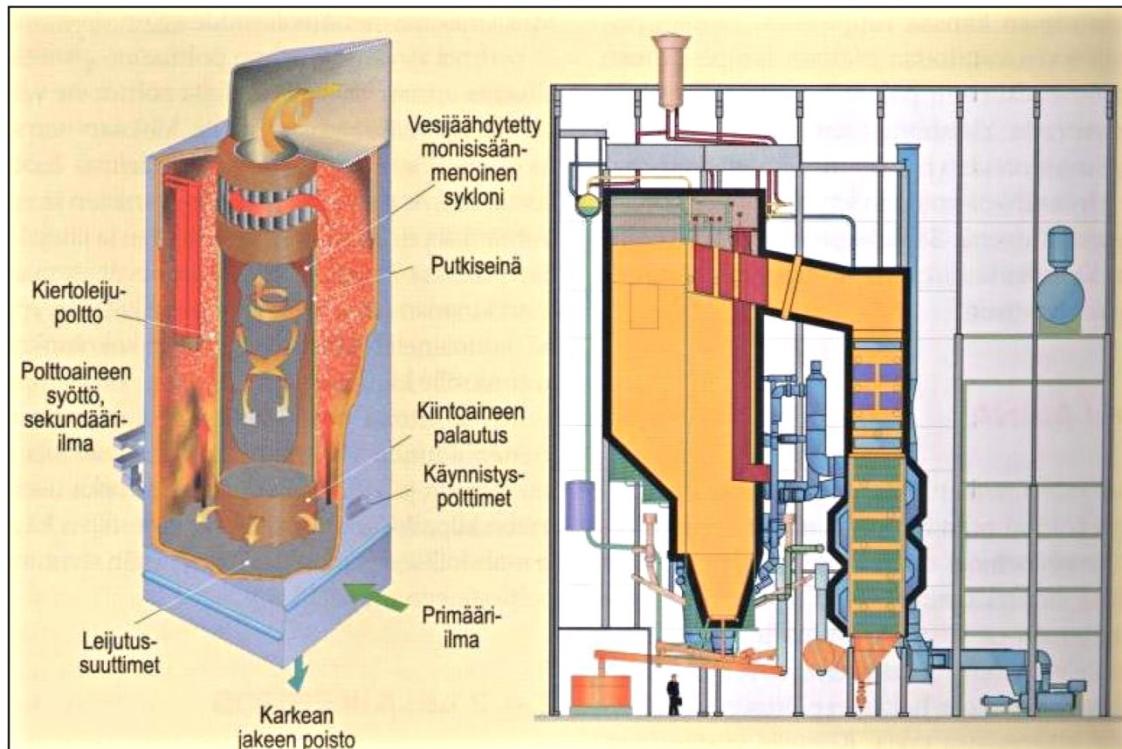
Leijupetipolttu

Leijupetipoltossa (engl. *fluidized bed combustion, FBC*) polttosäiliön pohjalla on rakeisesta aineesta, kuten hiekasta, tuhkasta ja kalkkikivestä, koostuva patja. Patjan alapuolelta puhalletaan palamisilmaa saaden patjan materiaalit kuplimaan tai leijumaan. Puhallusnopeuden kasvaessa tukiaines nousee savukaasujen mukana kiertämään kattilan yläosaan, josta se palautuu syklonivirran avulla takaisin leijupetikerrokseen. (Oka 2004, 9). Leijuva hiekka pysyy polttoaineen palamisen vuoksi tulipesässä tyypillisesti 700–950 °C lämpötilassa. Kuuma leijuva, nesteenkaltainen hiekka kykenee sytyttämään joukkoon pudotettavan polttoaineen nopeasti. (Leinikka 2013).

Kuplivaa leijupetiä, eli kerrosleijupetiä kutsutaan englanniksi *bubbling fluidized bed* ja kiertävää leijupetiä, eli kierto-leijupetiä, jossa palamisen tukiaines kiertää savukaasujen mukana, kutsutaan englanniksi *circulating fluidized bed* (Oka, 2004). Yleisesti kierto-leijupetitekniikkaa käytetään kivihiilen poltossa sen paremman savukaasujen puhdistustehokkuuden ja polttoaineen palamistehokkuuden vuoksi (Oka 2004; Lind 1999). Leijupetipoltossa käytettävä kiinteä polttoaine, tavallisesti kivihiili, poltetaan leijutettavassa kerroksessa, jolloin lämmönsiirto on erittäin tehokasta kiinteän rakeisen aineksen vuoksi. Leijupetipoltossa jopa 80–100 % syntyvästä tuhkasta on lentotuhkaa. (Kiviniemi et al. 2012).

Kivihiilen palamattoman aineksen määrä jää kiertävällä leijupolttotekniikalla hyvin pieneksi, koska tuhkamateriaali kiertää useita kertoja polttokattilan läpi ennen savukaasuista erotusta. Jopa alle 2 % jäännöshiilipitoisuus on mahdollista saavuttaa. Lentotuhkan ja sen hiilijäännöksen muodostumiseen vaikuttaa oleellisesti alkuperäisen polttoaineen koostumus ja ominaisuudet. (Oka 2004, 16). Leijuvaan hiekkaan sekoittuu jonkin verran polttoaineen karkearakaisempia partikkeleita, jotka eivät nouse savukaasujen mukana ja poistu

lentotuhkana. Karkea aines ei kykene leijumaan samalla tavalla kuin puhdas leijukerrohiekkä, jolloin karkean aineen lisääntyessä kattilan toiminta heikkenee. Jotta kattilan tehonheikkenemisestä johtuvia käyttöongelmia voidaan välttää, tulee kattilan käynnin aikana poistaa pieni määrä päivittäin. Poistettava karkearakeinen aines sisältää pääasiassa leijupolton tukiaineena käytettävää hiekkaa, jolloin tästä käytetään nimitystä pohjahiekka. (Leinikka 2013). Kiertävän leijupetipolton toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.3.



Kuva 2. 3 Kiertoleijupetikattilan toimintaperiaate (Laine-Ylijoki et al. 2005).

2.4 Tuhkien syntymäärä Suomessa

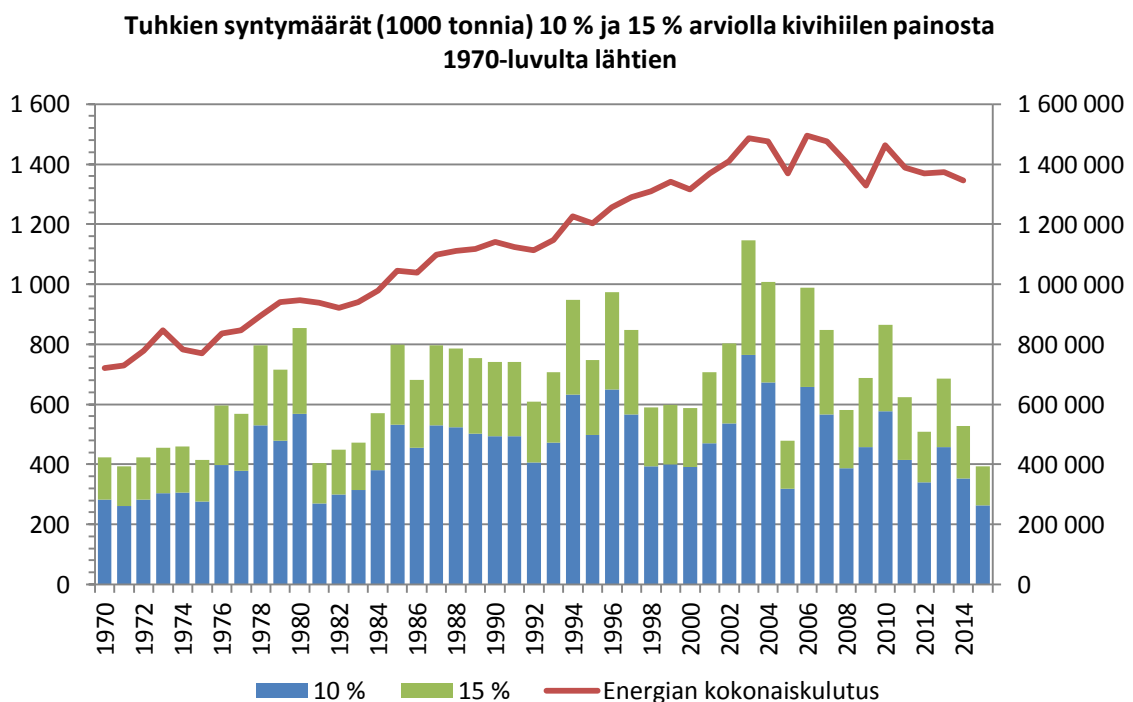
2.4.1 Kivihiilenpolton tuhkat ja rikinpoiston lopputuote

Suomessa voimalaitostuhkia muodostuu vuosittain noin 1,5 miljoonaa tonnia, joista nykyään hieman alle kolmannes muodostuu kivihiilenpoltosta. Kivihiilen palamisen sivutuotteena syntyvä tuhka vastaa yleisesti 10–15 % kivihiilen alkuperäisestä painosta (Mäkelä & Höynälä 2000). 2000-luvulla Suomessa kivihiilen käyttö on vuosittain vaihdellut 2,6–7,6 miljoonan tonnin välillä. Vaihtelu on merkittävää myös tuhkien syntymisen kannalta. Kivihiilenpolton tuhkia syntyy noin 0,33–0,95 miljoonaa tonnia vuosittain olettaen, että kivihiilen painosta 12,5 % muodostaa palamattomina sivutuotteina tuhkia. 2000-luvulla kivihiilen tuhkia on syntynyt keskimäärin vuosittain noin 600 000 tonnia. Vuonna 2014 kivihiilen tuhkia on syntynyt hieman vähemmän, noin 440 000 tonnia vuodessa. Vuoden 2015 kivihiilen kulutus jäi huomattavasti pienemmäksi edellisvuoteen verrattuna ollen noin 330 000 tonnia. (SVT 2016a). Kivihiilenpoltossa syntyvistä tuhista keskimäärin 80–85 % koostuu lentotuhkasta. Vuosina 2010–2015 Suomessa on syntynyt kivihiilen lentotuhkaa keskimäärin 380 000 tonnia sekä pohjatuhkaa ja -hiekkaa yhteensä 80 000 tonnia.

2000-luvulla kivihiiltä käytettiin useina vuosina poikkeuksellisen paljon. Vuonna 2003 kivihiilen tuhkia muodostui hieman vajaa miljoona tonnia johtuen osaksi pohjoismaiden

vähäisistä sadannoista, jolloin vesivoimalla tuotettu energiamäärä jäi pieneksi (Ojala 2010; Energiateollisuus 2015b). Päästökaupan ja kiristyneen tuontipolttoaineisiin kohdistuvan valmisteverotuksen seurauksena kivihiilen käyttö on keskimäärin laskenut viime vuosina. Aikaisemmin kivihiilen käyttöä säätelivät voimakkaasti paperiteollisuudesta ja ilmastollisista syistä johtuva korkea energiantarve. Tavallista kylmemmät talvet sekä vähäisten sadantojen vaikutuksesta vajaatuotantoinen vesivoima johtivat lisäenergiantarpeeseen, joka katettiin kivihiili- ja öljylaitosten tuottamalla energialla. Nykyään kivihiilen käyttöön vaikuttaa oleellisesti kuuluminen Nord Pool -sähköpörssiin, jossa sähkön hintaa säätelee kysynnän ja tarjonnan laki. Sähkøyhtiöt tarjoavat pörssiin tuotantoaan tietyllä hinnalla, jonka kysynnän perusteella sähköntuotanto määräytyy. Pörssissä hinta määräytyy kalleimman kysyntää kattamaan tarvittavan tuotantomuodon mukaan. Primäärienergiantarve on kylmällä ilmalla suurempi, mikä lisää kysyntää sähköpörssissä.

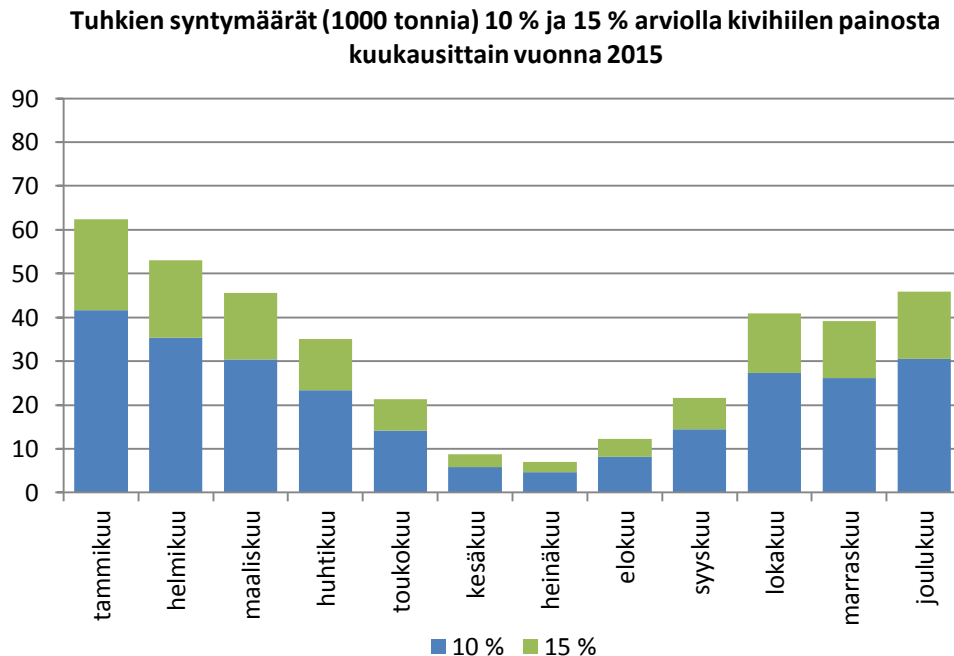
Kuvassa 2.4 on esitetty sähkön- ja lämmöntuotantoon käytetyn kivihiilen kulutuksen perusteella arvioidut tuhkien syntymäärät vuosittain 1970-luvulta saakka (10 % ja 15 % kivihiilen alkuperäisestä painosta). Vihreä väri kuvastaa arvojen arvioitua vaihteluväliä, johon todellinen syntymäärä todennäköisesti sijoittuu. Suomi liittyi Nord Pool -sähköpörssiin vuonna 1998, jonka jälkeen kivihiilen käyttö on keskimäärin hieman laskenut edellisestä kymmenestä vuodesta, vaikka keskimääräinen energiantarve on selvästi lisääntynyt. Lisäksi vuosittainen vaihtelu on ollut voimakkaampaa kuin aikaisemmin. Tähän oletettavasti on syynä sähköpörssin toimintaperiaate sekä muutamat erityisen kylmät talvet.



Kuva 2. 4 Sähkön- ja lämmöntuotantoon käytetyn kivihiilen kulutuksesta arvioidut syntyneet tuhkamäärät. Vihreä väri kuvaa arvojen arvioitua vaihteluväliä (vuoden 2015 tieto on ennakoarvio). (SVT 2016b).

Kuukausittain tarkasteltaessa tuhkien syntymäärään vaikuttavat lämpötilan kausittaiset vaihtelut vuodenaikojen välillä. Suomessa kylmät talvet nostavat energian- ja lämmönkulutusta, jolloin myös energian kysyntä kasvaa. Kivihiilen käyttö talvipakkasilla usein lisään-

tyy, mutta viimekädessä määräytyy Nord Pool -sähköpörssissä. Kivihiilen tuhkia muodostuu talviaikana yleensä enemmän kuin kesäaikana. Kuvassa 2.5 on esitetty vuonna 2015 kuukausikohtaiset sähkön- ja lämmöntuotantoon käytetyn kivihiilen kulutuksesta laskettuna tuhkien arvioidut syntymäärät (10 % ja 15 % kivihiilen alkuperäisestä painosta) (SVT 2016a). Kuvaajasta huomaa, että kivihiilen kulutus on selkeästi vähäisempää kesäkuukausien aikana.



Kuva 2. 5 Kivihiilituhkien syntymäärät kuukausittain vuonna 2015. Vihreä väri kuvaa arvojen arvioitua vaihteluväliä (tiedot ovat ennakkoarvioita). (SVT 2016a).

Rikinpoiston lopputuotetta syntyy polttoaineen koostumuksen mukaisesti hyvin vaihtelevat määrät vuosittain. Keskimäärin on laskettu rikinpoistosta muodostuvan noin 10 % kivihiilituhkien määrästä puolikuivamenetelmän rikinpoistotuotetta. Märkämenetelmän rikinpoistotuotetta syntyy puolestaan 15–20 % muodostuvien tuhkien määrästä. Näin ollen, on viime vuosina muodostunut noin 50 000 tonnia puolikuivan menetelmän rikinpoistotuotetta ja noin 80 000 tonnia rikinpoistokipsiä. Esitetyt määrät perustuvat Suomen virallisen tilaston (SVT 2016b) tilastoihin kivihiilen käytöstä sekä Energia-alan keskusliitto ry Finergy:n (2000) julkaisemaan Tuhkarakentamisohjeessa tie-, katu- ja kenttärakenteisiin esitettyihin tuhka- ja kipsijakeiden syntymääriin.

2.4.2 Puun- ja turpeenpolton tuhkat (biotuhkat, biomassatuhkat)

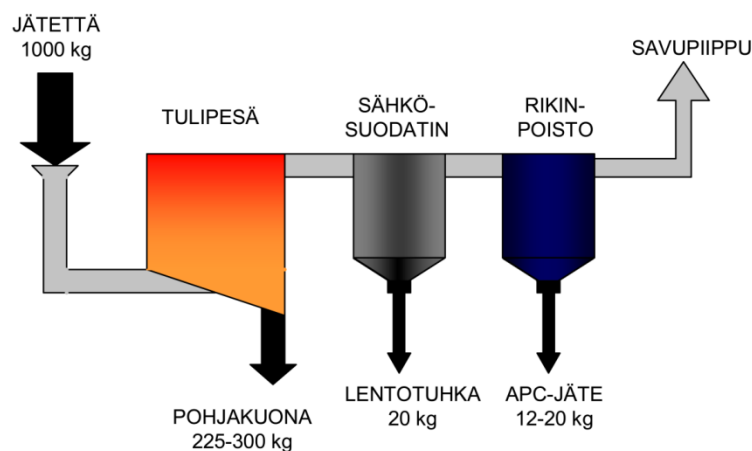
Puuperäisten polttoaineiden sekä turpeen poltto on lisääntynyt viime vuosina merkittävästi energiapolitiikan ja biotalouden kasvutavoitteiden vuoksi, mikä vaikuttaa myös näiden tuottamien tuhkien määrään (Energiateollisuus 2015c). Huotari (2012) on esittänyt puun- ja turpeenpolton tuhkia, eli biotuhkia, muodostuvan vuosittain yhteensä noin 600 000 tonnia. Tästä määrästä yli puolet, eli noin 350 000 tonnia muodostuu puun ja turpeen seosta polttavissa voimalaitoksissa. Sekatuhkien lisäksi noin 150 000–200 000 tonnia on peräisin puhtaasti puuperäisiä polttoaineita polttavista voimalaitoksista. (Moilanen 2009). Lisäksi on arvioitu vuosittain muodostuvan noin 50 000 tonnia turvetuhkaa pääpolttoaineenaan turvetta polttavissa voimalaitoksissa (Korpjärvi et al. 2009).

Moilanen (2009) on esittänyt turvetta hyödynnettävän yhä useammin seospolttoaineena puuperäisten polttoaineiden kanssa, joten turve- ja puutuhkien määrä on vähentynyt ja sekatumkien osuus kasvanut viime vuosina. Lisäksi syntyvien sekatumkien määrä tulee tulevaisuudessa kasvamaan edelleen puuperäisten polttoaineiden hyödyntämisen lisäämisen seurauksena.

Puuperäisten polttoaineiden ja turpeen poltossa muodostuu pääasiassa lentotuhkaa. Yleisimmät polttomenetelmät ovat suuremmissa voimalaitoksissa pöly- ja leijupetipoltto. Puun ja turpeen seospoltosta valtaosa tapahtuu leijupetipolttoa hyödyntävissä voimalaitoksissa (Korpijärvi et al. 2009), joissa lentotuhkan lisäksi syntyy pohjahiiekkaa. Biopolttoaineiden käytön lisääntyminen vaikuttaa samalla myös seospolton lisääntymiseen, kun biomassan, kuten puupellettien, käyttö yhdessä muiden tavanomaisten polttoaineiden, kuten kivihiilen, kanssa lisääntyy.

2.4.3 Yhdyskuntajätteenpolton tuhkat

Valtaosa energiana hyödynnettävästä yhdyskuntajätteestä poltetaan nykyään jätevoimalaitoksissa arinakattiloissa. Yhdyskuntajätteen poltossa syntyy tuhkaa ja kuonaa (engl. municipal solid waste incineration ash, MSWI ash) yhteensä noin 5–15 % jätteen alkuperäisestä tilavuudesta ja noin 20–32 % jätteen alkuperäisestä painosta. (Vehlow 2002; Koivunen 2007; Soini 2015; Tang et al. 2015). Sekajätteen massapolttolaitoksissa jätteenpolttoprosessissa muodostuu pääasiassa pohjakuonaa, noin 85–90 % kaikista tuhista. Loput 10–15 % on pääasiassa savukaasuista erotettua lentotuhkaa sekä savukaasujen puhdistusjätettä, APC-jätettä. Kuvassa 2.6 on esitetty yhdyskuntajätteen poltossa sivutuotteena muodostuvat jätteet.



Kuva 2. 6 Yhdyskuntajätteen massapolttolaitoksissa syntyvä pohjakuona, lentotuhka ja APC-jäte (Koivunen 2007).

Yhdyskuntajätteen käsittelyä koskevien tilastojen (SVT 2015b) perusteella voidaan arvioida jätteenpolton pohjakuonia muodostuvan nykyään noin 240 000 tonnia vuosittain. Sormunen (2015) on arvioinut jätteenpolton kuonia syntyvän 300 000 tonnia vuonna 2016. Pohjakuonan lisäksi yhdyskuntajätteenpoltossa muodostuu lentotuhkaa, jota voidaan arvioida syntyvän noin 34 000 tonnia vuosittain (Koivunen 2007). Lentotuhkan määrään vaikuttaa oleellisesti kaasutuksen ja leijupetikattiloiden hyödyntämisen tuottamat lentotuhkamäärät.

Pohjakuona sisältää usein paljon palamatonta yhdyskuntajätettä, kuten lasia, keramiikkaa, metalleja ja mineraaleja, joita voidaan käsittelyn avulla erottaa pohjatuhkasta. Näiden osuus syntyvästä pohjakuonasta on jopa 7–10 % (Koivunen 2007; Soini 2015). Esimerkiksi Vantaan Energian jätevoimalaitoksen pohjatuhka sisältää noin 2 % rautaa, joka kerätään talteen magneettierottimella. Yhdyskuntajätteen hyödyntäminen energiana on selvästi noussut viime vuosina ja sen odotetaan lisääntyvän tulevaisuudessa, joten myös jätteenpolton tuhkia muodostuu tulevaisuudessa enemmän.

Yhdyskuntajätteen ja tavanomaisten polttoaineiden rinnakkaispoltoissa syntyy lisäksi noin 130 000 tonnia rinnakkaispolton tuhkia (Energiateollisuus 2015c). Rinnakkaispolton osuus vähenee edelleen tulevaisuudessa puhtaasti yhdyskuntajätettä polttavien jätevoimalaitosten osuuden kasvaessa.

2.4.4 Pääkaupunkiseudun energiantuotannon tuhkat

Suomessa vuosittain muodostuvasta 1,5 miljoonan tonnin tuhkamäärästä noin 16–20 % eli 240 000–290 000 tonnia syntyy työn ohjaukseen osallistuneiden energiayhtiöiden voimalaitoksissa pääkaupunkiseudulla. Kivihiilenpolton tuhkat kattavat tästä määrästä lähes kaksi kolmasosaa, noin 167 000 tonnia. Pääkaupunkiseudun kivihiiltä pääpolttoaineenaan käyttävät laitokset ovat toimintaperiaatteeltaan joko pölypoltto- tai leijupetitekniikkaa hyödyntäviä voimalaitoksia. Näin ollen suurin osa pääkaupunkiseudulla syntyvistä kivihiilen tuhista on lentotuhkaa, jota molemmissa polttotekniikkatyypeissä pääasiassa syntyy. Kivihiilenpolton lentotuhkaa syntyy pääkaupunkiseudulla hieman yli 140 000 tonnia vuodessa. Lentotuhkan lisäksi pölypolttolaitoksista syntyy noin 23 000 tonnia pohjatuhkaa. Suomenojan voimalaitoksen leijupetikattilassa syntyy pohjahiekkaa noin 3 000 tonnia vuodessa. (Kiuru 2015; Lommi 2015; Oasmaa 2015).

Pääkaupunkiseudun läheisyydessä Järvenpään biovoimalaitoksessa syntyy vuosittain noin 2 000–2 500 tonnia biopolton lentotuhkaa sekä 400–600 tonnia pohjahiekkaa. (Kiuru 2015). Järvenpään biovoimalaitoksessa poltetaan pääasiassa metsätähdehaketta ja metsäteollisuuden sivutuotteita (Fortum 2015). Fortumin Kivenlahden voimalaitoksessa aloittaa vuoden 2016 alkupuolella toimintansa puupellettiä polttava lämpökattila, jonka arvioitu biotuhkan syntymäärä on 500 tonnia vuodessa (Kiuru 2016). Biomassasta valmistettujen pellettien polttoa on pyritty lisäämään myös Helen Oy:n Hanasaaren ja Salmisaaren voimalaitoksissa (Helen 2016).

Kivihiilen, maakaasun ja biopolton lisäksi pääkaupunkiseudulla toimii Vantaan Energian jätevoimalaitos, jossa syntyy sivutuotteena jätteenpolton pohjakuonaa 68 000 tonnia ja lentotuhkaa noin 4 300 tonnia vuodessa (Lommi 2015). Pääkaupunkiseudulle ei ole suunniteltu rakennettavaksi lisää jätevoimalaitoksia. Pääkaupunkiseudulla syntyvät yhdyskuntajätteenpolton tuhkat vastaavat noin neljäsosaa Suomessa syntyvistä jätteenpoltontuhkista.

3 Tuhkien ominaisuudet

3.1 Tuhkien ulkoiset ominaisuudet

Kivihiiilen muodostumisprosessin aikana siihen on sitoutunut monia eri alkuaineita maaperän puristukseen joutuneesta kasvillisuudesta ja pohjavedestä. Kivihiiilen tuhkien ominaisuudet riippuvat suurelta osin alkuperäisen polttoaineen alkuainejakaumasta. Sitoutuneet alkuaineet määrittelevät myös palamattomien aineiden osuuden kivihiiilestä, jotka lopulta muodostavat tuhkan. Eri alueilla esiintyvillä kivihiihillä voi olla suuriakin eroja alkuainejakaumassa, mutta myös samassa esiintymässä voi olla koostumuseroja muodostumiskauden mukaisista vaihteluista. Tavallisimmin kivihiiilenpolton tuhkat koostuvat piin, alumiinin ja raudan oksideista. Näiden lisäksi kalsiumin ja magnesiumin oksidit ovat tavallisia tuhkissa esiintyviä ainesosia. Kivihiiilen tuhkissa esiintyvät yhdisteet ovat myös maaperässä yleisimpinä esiintyviä yhdisteitä. Pienempinä pitoisuuksina kivihiiilessä esiintyy raskasmetalleja, joita on kivihiiilen ja sen tuhkien käytön kannalta pidetty haitallisena.

Pohjatuhkan ja -hiekan muodostavat karkeammat ja heikommin höyrystyvät ainekset. Hienojakoiset ja kevyet partikkelit kulkeutuvat savukaasujen mukana, joista ne erotetaan suotimilla lentotuhkaksi. Polttoprosessin palamislämpötilalla ja polton tehokkuudella on merkittävä vaikutus alkuaineiden jakautumiseen eri tuhkalajikkeisiin. (Mäkelä et al. 1999). Samasta polttoaineesta peräisin olevien tuhkien ulkonäkö voi vaihdella palamisprosessin sekä tuhkanmuodostumisolosuhteiden vuoksi.

Tarkasteltaessa tuhkien ominaisuuksia ja käyttöä maarakennuksessa tulee tarkastella sekä niiden ysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia että niiden lujittumisominaisuuksia. Fysikaalisia ominaisuuksia ja geoteknisiä indeksiominaisuuksia voidaan usein verrata luonnon kiviainesten vastaaviin arvoihin. Tuhkamateriaalien geotekniset indeksiominaisuudet voidaan määrittää vastaavilla menetelmillä kuin luonnon kiviaineksille. Tuhkien kemialliset ominaisuudet vaikuttavat pääasiassa niiden reagoimiskykyyn muiden aineiden kanssa. Tämä on etenkin metallien korroosion kannalta merkittävä osa-alue. Lentotuhkien lujittumisominaisuudet vaikuttavat oleellisesti lopullisen rakenteen tekniseen laatutasoon. Pohjatuhkilla lujittumisominaisuuksia esiintyy hyvin vähän, jonka vuoksi niiden lujittumista ei huomioida rakenteita suunniteltaessa. (Kiviniemi et al. 2012).

Lento- ja pohjatuhkien sekä pohjahiekkojen lisäksi tässä kohdassa tarkastellaan rikinpoiston lopputuotteen ominaisuuksia tarvittavassa laajuudessa. Rikinpoiston lopputuotteen tekniset ominaisuudet ovat lujuus- ja lujittumisominaisuuksia lukuun ottamatta samankaltaisia kuin lentotuhkilla. Sen sijaan kemiallisten ominaisuuksien vuoksi rikinpoiston lopputuotteen hyödyntäminen on haastavaa.

3.2 Geotekniset indeksiominaisuudet

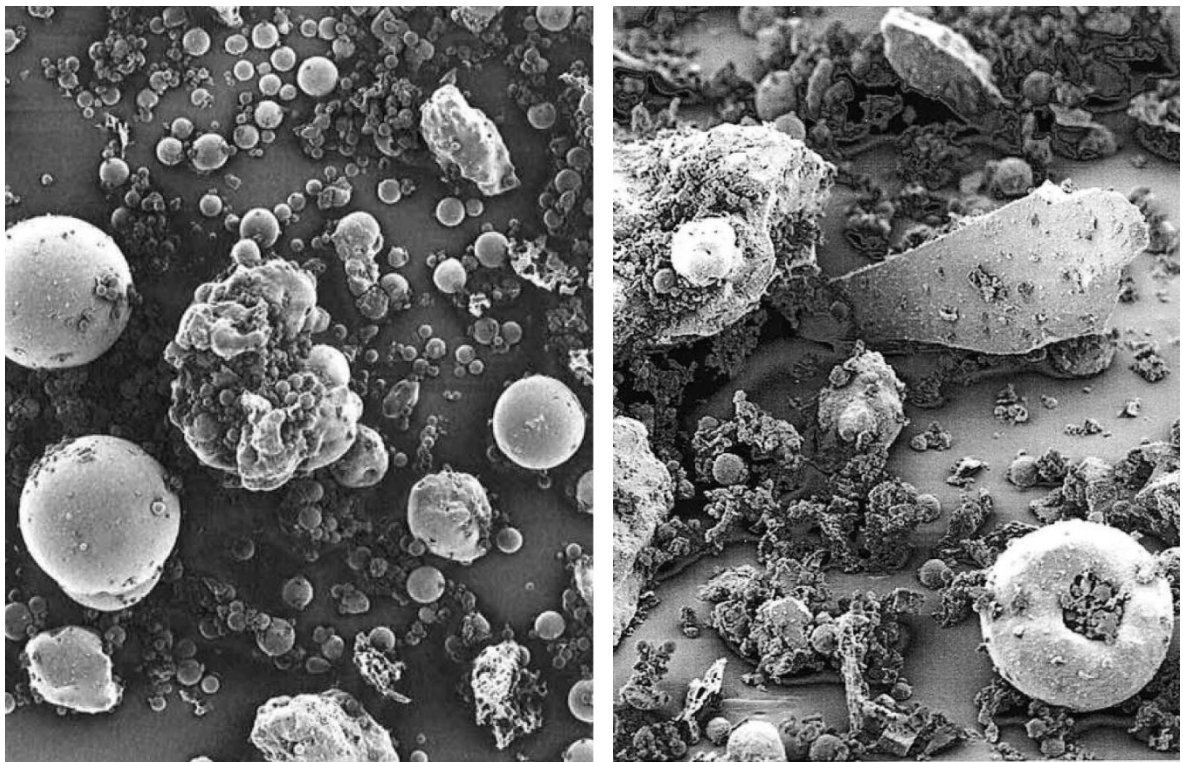
Energiantuotannon tuhkat ovat tyypillisesti harmaan eri sävyistä tai ruskeanharmaata hienojakoisen siltin tai karkean hiekan tapaista materiaalia. Lentotuhkat ovat hienojakoisempia ja muistuttavat lähinnä portlandsementtiä. Pohjatuhkat ovat selkeästi lentotuhkia karkeajakoisempia ja partikkelit ovat pinnasta usein huokoisia. (Electric Power Research Institute 2009).

Tarkasteltaessa lentotuhkien raemuotoja voidaan havaita niiden vaihtelevat pääasiassa pyöreistä lasimaisista tai amorfisista rakeista neulasmaisiin kiteisiin ja monikulmisiin rakei-

siin. Bitumisen kivihiilen lentotuhka muodostuu pääasiassa pienistä pyöreistä lasimaisista alumosilikaateista, joita muodostuu kuumissa olosuhteissa poltetun polttoaineen savukaasujen äkillisen jäähtymisen vaikutuksesta. Lentotuhkan kiteiset partikkelit ovat peräisin alkuperäisestä kivihiilestä tai ovat muodostuneet korkeassa lämpötilassa kiteytymällä. (Electric Power Research Institute 2009).

Pohjatuhkan rakeet muodostuvat hitaasti korkeassa lämpötilassa kattilan pohjalla. Pohjatuhka koostuu pääasiassa yhteensulaneista polttoaineen sisältämistä mineraaleista peräisin olevista amorfisista tai lasimaisista alumosilikaateista (Electric Power Research Institute 2009).

Kivihiilen lentotuhka sisältää usein enemmän pyöreitä lasimaisia partikkeleita ja rinnakkais- ja seospolton tuhkat enemmän kulmikkaita ja säikeisiä partikkeleita. Kuvassa 3.1 on esitetty elektronipyyhkäisymikroskooppikuvat kivihiilen ja seospolton lentotuhkien partikkeleista.



50 μm

Kuva 3. 1 Kivihiilenpolton (vas.) ja seospolton (oik.) lentotuhkaa kuvattuna pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla (kuvat Ria Kiuru 2013) (Tarkkio 2014).

Käytetty polttoaine sekä palamatta jääneen aineksen osuus vaikuttavat muun muassa tuhkan värisävyyn. Bitumisen kivihiilen korkean jäännöshiilen lentotuhkat ovat usein tummempia verrattuna muiden polttoaineiden tuhkiin. Kivihiilituhkien sisältämä palamaton aines koostuu lähinnä hiilestä, joka värjää tuhkan sävyä tummemmaksi (Chesner et al. 1998). Nykyaikaisilla polttotekniikoilla palamattoman aineen osuus on aikaisempaa pienempi. Palamattoman aineksen vaikutuksesta tuhkan ominaisuuksiin on käsitelty laajemmin heikutushäviötä käsittelevän kappaleen (3.3) yhteydessä.

Seospolton tuhkat voivat olla myös ruskeanpunertavan sävyisiä johtuen puuperäisten polttoainoiden tuhkan ruskeanpunaisesta sävystä. Mäkelä ja Höynälä (2000) ovat esittäneet turvetuhkien ruskean sävyn johtuvat tuhkan rautapitoisuudesta. Turvetuhkien rautapitoisuus voikin olla huomattavan korkea, jopa yli kolmasosan tuhkan painosta.

Tuhkien geotekniset indeksiominaisuudet on esitetty taulukossa 3.1. Taulukon pohjana on käytetty Tuhkarakentamisen käsikirjassa (Kiviniemi et al. 2012) esitettyä taulukkoa tuhkien geoteknisten indeksiominaisuuksien tyypillisistä ominaisarvoista.

Taulukko 3.1 Tuhkien geoteknisten indeksiominaisuuksien tyypillisiä ominaisarvoja (muokattu lähteestä Kiviniemi et al. 2012).

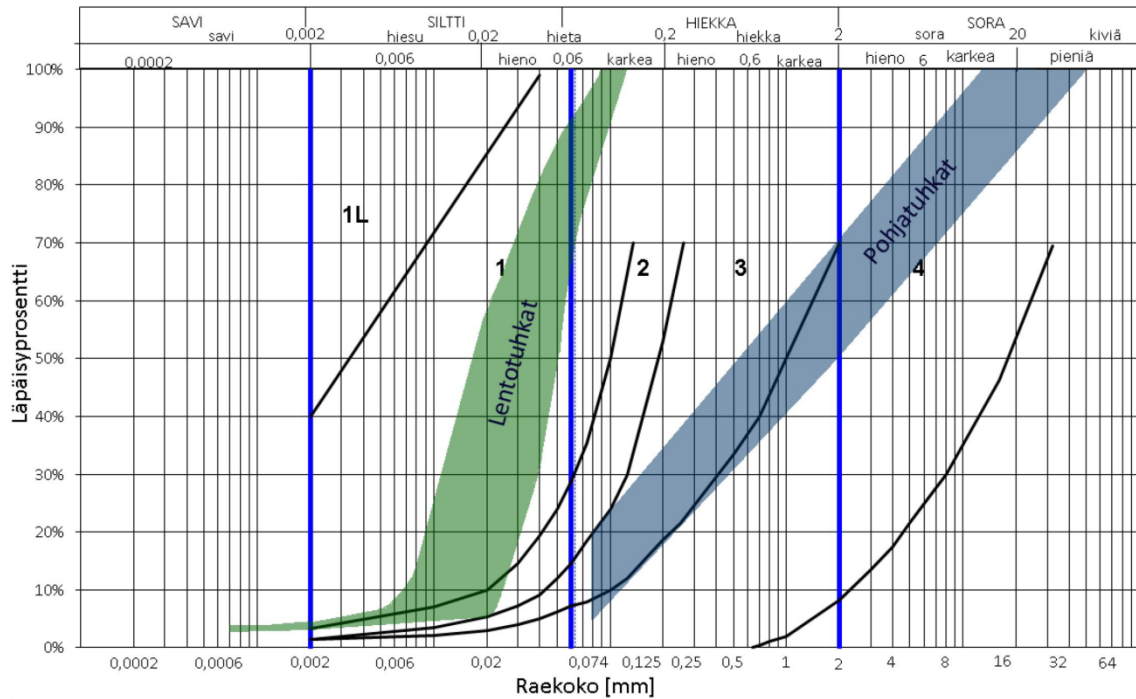
| Ominaisuus | Olosuhde | Lentotuhka | Pohjatuuhka |
|---|----------------------------|--|---|
| Rakeisuus [mm] | | 0,002–0,1 (siltti) | 0,002–16 (hiekk) |
| Optimivesipitoisuus [%] | | 20–50 | 16–24 |
| Maksimikuivairtoteiheys [kg/m ³] | | 1100–1400 | 1000–1500 |
| Märkäirtoteiheys tiivistettynä [kg/m ³] | | 1300–1500 | 1250–1800 |
| Kitkakulma [°] | lujittumaton lujittunut | 28–36 49–77 | 39–53 – |
| Koheesio [kPa] | lujittumaton lujittunut | 23–47 64–490 | 10–30 – |
| Vedenläpäisevyys [m/s] | lujittumaton lujittunut | 10 ⁻⁷ –10 ⁻⁶ 10 ⁻⁸ –10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵ – |
| Hehcutushäviö [%] | | 1–15 | 0,0–1* |
| Lämmönjohtavuus [W/mK] | sula jäätynyt | 0,4–0,6 0,8 | 0,7–1,0 – |
| Segregaatiopotentiaali [mm ² /Kh] | | 0,05–5 | <0,2 |

*Havukainen et al. 1987

Rakeisuus

Rakeisuus on luonnon maamateriaalien tärkein ominaisuus, joka määrittelee useita muita geoteknisiä indeksiominaisuuksia. Kuvassa 3.2 on esitetty lentotuhkan ja pohjatuuhkan tyypilliset rakeisuusjakaumat. Lentotuhkan rakeisuus geoteknisen maalajiluokituksen mukaan vaihtelee siltin ja hiekkaisen siltin välillä. Lentotuhkan hienoainespitoisuus ($d \leq 0,06$ mm) vaihtelee 65–90 % välillä ja keskimääräinen raekoko d_{50} on noin 0,02–0,05 mm. Pohjatuuhka on selvästi rakeisuudeltaan karkeampaa, vaikka se sisältää jonkin verran hienoainesta. Pohjatuuhkan rakeisuus vaihtelee geoteknisen maalajiluokituksen hienon hiekan ja hienon soran välillä. Pohjatuuhkan keskimääräinen raekoko d_{50} on noin 0,5–2,0 mm. (Kiviniemi et al. 2012). Rikinpoiston lopputuotteen rakeisuus vastaa lentotuhkan rakeisuutta.

Varastoituna suurina kasoina ja rakenteissa tiivistyessään lentotuhkalla on tapana paakkuuntua ja muodostaa suurempia rakeita, jolloin myös rakeisuusjakauma painottuu lähemmäksi hiekan rajaa. Tiivistymisestä johtuvat suuremmat rakeet voidaan kuitenkin hienontaa mekaanisella käsittelyllä, kuten aumasekoituksen avulla. Tuoret tuhkat sisältävät huomattavasti enemmän hienoainesta, jolloin niiden rakeisuuskäyrä sijoittuu lähemmäksi vasenta reunaa. (Kiviniemi et al. 2012).



Kuva 3. 2 Lento- ja pohjatuhkien rakeisuuksien tyypilliset vaihtelualueet. Kuvassa alueet 1L–4 ovat maalajien yleiset routivuusrajat. (Kiviniemi et al. 2012).

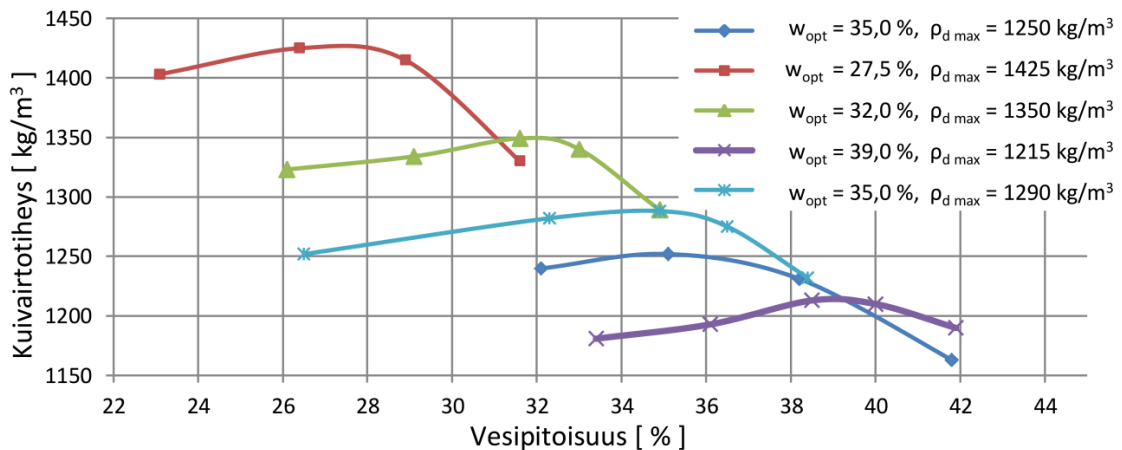
Kuvassa 3.2 on tuhkien rakeisuuksien vaihtelualueiden lisäksi esitetty maalajien yleiset routivuusrajat. Alueelle 1 sijoittuvat maa-ainekset luokitellaan tavallisesti voimakkaasti routiviksi. Alueilla 1L sekä 2–4 sijaitsevat materiaalin eivät yleisesti ottaen ole routivia, ellei rakeisuuskäyrän alaosa ulotu alueelle 1. Hyvin lujittuvat lentotuhkat ovat usein kuitenkin routimattomia, vaikka materiaalin rakeisuus viittaa routivuuteen. Pohjatuhkat eivät yleisesti ottaen ole routivia. (Kiviniemi et al. 2012).

Optimivesipitoisuus

Maa-aineksille on määritettävissä kullekin ominainen optimivesipitoisuus ja kuivairtotiheyden maksimi. Optimivesipitoisuudella tarkoitetaan vesipitoisuutta, jossa materiaali tiivistyy saavuttaen suurimman mahdollisen kuivairtotilavuuspainon arvon. Tuhkien optimivesipitoisuudet ovat suhteellisen korkeita verrattu luonnon kiviaineksiin. Lentotuhkien optimivesipitoisuudet vaihtelevat merkittävästi ja pääsääntöisesti ovat rakeisuudeltaan vastaavia maamateriaaleja huomattavasti korkeampia. Yleisesti ottaen voidaan arvioida lentotuhkien optimivesipitoisuuden tyypillisesti olevan 20–50 % välillä ja pohjatuhkien 15–25 % välillä. (Kiviniemi et al. 2012). Nämä eivät ole tuhkien absoluuttisia vaihteluvälejä vaan tuhkien ominaisuudet on lähes poikkeuksetta tutkittava erikseen. Optimivesipitoisuuteen vaikuttaa oleellisesti käytetty polttoaine. Kivihien lentotuhkien optimivesipitoisuudet ovat tavallisesti pienempiä kuin seospolton lentotuhkien.

Optimivesipitoisuuden suuresta vaihtelusta johtuen tuhkien käyttö maarakentamisessa edellyttää yleensä tarkempaa laboratoriotutkimusta ominaisuuksien selvittämiseksi. Liian suurella vesimäärällä tiivistystyö ei onnistu, vaan tuhkamateriaali liettyy ja työ keskeytyy. Erään voimalaitoksen lentotuhkien optimivesipitoisuuksia on esitetty kuvassa 3.3. Kuvasta ilmenee selvästi lentotuhkien optimivesipitoisuuksien laajat vaihtelut laitoksen sisälläkin sekä optimivesipitoisuuden ja kuivairtotiheyden tyypillinen korrelaatio. Optimivesipitoisuuden kasvaessa tyypillisesti kuivairtotiheyden maksimi pienenee.

Lentotuhkien optimivesipitoisuuteen vaikuttaa merkittävästi polttoprosessissa käytetty polttoaine sekä tuhkan ikä. Yleisesti ottaen tuhkan optimivesipitoisuus on korkeampi hienojakoisilla tuhilla kuin kasavarastoiduilla tuhilla. Kasavarastoituna lentotuhkan paakkuuntuminen vaikuttaa optimivesipitoisuuteen sitä laskevasti. Tuhkarakentamisen käsikirjassa (Kiviniemi et al. 2012) esitetään tuoreilla tuhilla olevan pienempi optimivesipitoisuus kuin vanhoilla kasavarastoiduilla tuhilla. Tämä on mahdollisesti virheellisesti esitetty, sillä aikaisemmin on esitetty pohjatuhkien, jotka ovat rakeisuudeltaan karkeajakoisempaa, optimivesipitoisuudeksi 15–25 %, jonka perusteella optimivesipitoisuus tulisi olla korkeampi hienojakoisemmilla, toisin sanoen myös tuoreemmilla, tuhilla.



Kuva 3. 3 Erään voimalaitoksen lentotuhkien optimivesipitoisuuksia (Kiviniemi et al. 2012).

Tiheys

Tuhkien tiheydet ovat yleisesti ottaen huomattavasti pienempiä luonnon kiviaineksiin verrattuna. Tämä johtuu tuhkien raerakenteen korkeasta huokoisuudesta. Korkea optimivesipitoisuus kuitenkin tasoittaa hieman tuhkien ja luonnon kiviainesten välistä tiheyseroa. Kasavarastoiduilla, tiivistyneillä ja karkearakeisemmilla lentotuhilla kiintotiheys on tuoreita ja hienorakeisia lentotuhkia korkeampi. Matalasta kuivairtitiheydestä on hyötyä etenkin logistiikan kannalta, sillä lentotuhkan keskimääräinen paino kuljetuksessa on 800–1100 kg/m³. Optimivesipitoisuudessa lentotuhkien märkäirtitiheys tiivistettynä on 1300–1500 kg/m³ ja pohjatuhilla vastaavasti 1250–1800 kg/m³. Kuivairtitiheyden maksimi lentotuhilla on 1100–1400 kg/m³ ja pohjatuhilla 1000–1500 kg/m³. Pohjahiekan maksimi kuivairtitiheys on noin 1500 kg/m³. (Kiviniemi et al. 2012; Tarkkio 2014).

Kitkakulma ja koheesio

Kitkakulma (leikkauskestävyyskulma) ja koheesio ovat maamateriaaleille yleisimpiä määritettyjä geoteknisiä parametreja. Lentotuhkat vastaavat välimaalajeja, joiden leikkauslujuus perustuu koheesioon ja kitkaan. Lujittumisen vuoksi lentotuhkan kitkakulma ja koheesio kasvavat lujittumisasteen perusteella. Kitkakulman tyypillinen vaihteluväli lujittumattomalla rakenteella on 28–36° ja lujittuneella rakenteella huomattavasti korkeampi: 49–77°. Vastaavasti koheesio tyypillisiä arvoja lujittumattomalla lentotuhkalla ovat 23–47 kPa ja lujittuneella rakenteella 64–490 kPa. (Kiviniemi et al. 2012) Näitä lukuja tulkittaessa tulee kuitenkin huomioda niiden edustavan erillisiä koetuloksia, eikä absoluuttisia raja-arvoja kaikille tuhille. Tuhkamateriaalien kitkakulman ja koheesio arvot sekä lujittumisominaisuudet tulee aina tutkia erikseen. Tuhkarakentamisen käsikirjassa (Kiviniemi et al. 2012) suositellaan taulukoitujen arvojen käyttöä vain viitteellisenä informaationa.

Pohjatuhka vastaa rakeisuudeltaan hiekkaa tai hienoa soraa, jonka vuoksi tälle ominainen leikkauslujuuteen vaikuttava parametri on kitkakulma. Koheesion vaikutus on vähäinen. Kitkakulman arvo pohjatuhkilla vaihtelee tyypillisesti välillä 39–53° ja koheesio välillä 10–30 kPa. Pohjatuhkien vähäisen lujittumisen vuoksi ei ole tarpeellista määrittää erikseen leikkauskestävyyden arvoja pidempään rakenteessa oleville pohjatuhkille. (Kiviniemi et al. 2012).

Vedenläpäisevyys

Lentotuhkien vedenläpäisevyys on tyypillisesti 10^{-8} – 10^{-7} m/s tiivistettynä optimivesipitoisuuteen. Vedenläpäisevyyden arvo vastaa maamateriaaleilla lähinnä savisen siltin tai siltin vedenläpäisevyyden arvoja. Pohjatuhkan vedenläpäisevyys on pääasiassa suurempi ja vastaa melko tarkasti rakeisuudeltaan vastaavia maalajeja. Tyypillisesti vedenläpäisevyyden arvot pohjatuhkille ovat 10^{-6} – 10^{-5} m/s. Tuhkarakenteita suunniteltaessa tulee kiinnittää erityistä huomiota tuhkamateriaalien pieneen vedenläpäisevyyteen ja kapillaarinsuun sekä näiden aiheuttamaan routivuusrisktiin. (Kiviniemi et al. 2012).

Routivuus ja lujudenkehitys

Pieni vedenläpäisevyys yhdistetään usein routivuuteen. Vedenläpäisevyyden perusteella voidaan hyvin arvioida maamateriaalien routivuutta, mutta tuhkamateriaalien routivuuteen vaikuttaa vedenläpäisevyyden lisäksi niiden lujittumisominaisuudet. Tuhkamateriaaleille paremmin routivuutta arvioiva menetelmä on Konradin ja Morgensternin 1980-luvulla kehittämä segregatiopotentiaaliin perustuva routivuusluokitus, jossa routivuutta arvioidaan routanousukokeella. (Tieaho 2013; Kiviniemi et al. 2012). Pelkän rakeisuuskäyrän perusteella voidaan lentotuhkien arvioida olevan voimakkaasti routivia, mutta lujittumiskyvyn vuoksi lentotuhkien segregatiopotentiaali jää usein alhaisemmaksi kuin vastaavan rakeisuuden omaavien maamateriaalien (Kiviniemi et al. 2012).

Lentotuhkien routivuuden arvioinnissa jäätymis-sulamistestaus on usein merkittävä, sillä segregatiopotentiaalın perusteella routimaton lentotuhkarakenne saattaa jäätymis-sulamissyklien seurauksesta halkeilla, jolloin routanousun esiintymisriski kasvaa. Tuhkarakenteiden pitkäaikaiskestävyys edellyttääkin hyvän jäätymis-sulamiskestävyyden, jota on mahdollista parantaa sideainelisäyksellä. Sideaineena voidaan käyttää esimerkiksi yleismenttiä tai muita vastaavia materiaaleja. Sideainelisäys alentaa myös segregatiopotentiaalia. (Kiviniemi et al. 2012).

Hehkutushäviö ja resistiivisyys

Hehkutushäviö saadaan laskettua painohäviöstä, kun tuhkamateriaaleja hehkutetaan korkeassa (550–950 °C) lämpötilassa. Tavallisesti hehkutushäviö vastaa materiaalissa orgaanisen aineksen määrää, mutta tuhkamateriaaleille myös lämpötilan vaikutuksesta aiheutuvat reaktiotuotteiden muutokset vaikuttavat hehkutushäviön suuruuteen (Huttunen et al. 2005). Hehkutuskokeen voi tehdä myös käyttäen laajempaa lämpötila-aluetta, jolloin voidaan tutkia tarkemmin hehkutettavan aineksen koostumusta. Alle 450 °C lämpötilassa valtaosa orgaanisesta alkuainehiilestä hapettuu sekä useat kidevedelliset yhdisteet vapauttavat kidevetensä. Lämpötila-alueella 450–550 °C orgaanisen aineksen hapettuminen jatkuu. Lämpötilan noustessa yli 550 °C karbonaatit, kuten rautakarbonaatti (FeCO_3) ja magnesiumkarbonaatti (MgCO_3), aloittavat hajoamisensa. Lämpötila-alueella 550–950 °C loput karbonaattiyhdisteet (CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) hajoavat muodostaen alkuaineoksidia ja hiilidioksidia. Yli 950 °C lämpötilassa sulfaatit aloittavat hajoamisensa. (Marttila & Österbacka 2014).

Lentotuhkilla hehikutushäviö johtuu pääasiassa palamatta jääneestä hiilestä, joka värjää tuhkan värisävyn tummemmaksi. Kivihiilen lentotuhka voi olla hyvinkin tummaa hehikutushäviö ollessa korkea, ja hehikutushäviön ollessa pieni (<5 %), tuhkan värisävy on vaalean harmaata. Vandenberghen et al. (2010) ovat todenneet rautayhdisteiden hapettumisen vaikuttavan hieman hehikutushäviön suuruuteen. Hapettuneet yhdisteet ovat lähtömineraaleja painavampia, mikä voi näkyä jopa negatiivisina hehikutushäviön arvoina kaksivaiheisessa hehikutuskokeessa. Tutkimuksessa oli käytetty lähtömateriaalina korkean rautapitoisuuden kivihiilen lento- ja pohjatuhkaa.

Bitumisen kivihiilen lentotuhkan hehikutushäviöt ovat tyypillisesti 1–15 % välillä. Muilla kivihiililajeilla (antrasiitti, puolibituminen hiili ja ligniitti) hehikutushäviöt ovat tavallisesti keskimäärin pienempiä. Polttotekniikoiden tehokkuuden parantuessa hehikutushäviöt pienenevät. Pölypoltossa ja leijupetipoltossa syntyvien lentotuhkien hehikutushäviöt ovat tavallisesti huomattavasti pienempiä verrattuna arinatekniikalla syntyvien lentotuhkien hehikutushäviön arvoihin. Tehokkailla polttotekniikoilla hehikutushäviöt ovat tavallisesti 0–8 % välillä keskiarvon ollessa noin 2 % luokkaa. Aikaisemmin esimerkiksi Myllypuron arinatekniikalla varustetun voimalaitoksen lentotuhkan hehikutushäviö oli jopa yli 30 % (Havukainen et al. 1987, 14). Käytössä olevissa vanhoissa voimalaitoksissa voi edelleen syntyä korkean hehikutushäviön (>10 %) lentotuhkaa.

Pohjatuhkan hehikutushäviöt ovat tavallisesti huomattavasti pienempiä lentotuhkan arvoihin verrattuna. Havukainen et al. (1987, 14) ovat esittäneet esimerkiksi Hanasaaren voimalaitoksen pohjatuhkan hehikutushäviöksi 0,2–0,8 %. Matala hehikutushäviö johtuu ilmeisesti pohjatuhkan muodostumisen ja kattilasta poistamisen välisestä ajasta, jonka aikana pohjatuhkan sisältämä orgaaninen aines palaa hiljalleen kattilan pohjalla. Pienemmissä voimalaitosyksiköissä muodostuva tuhka saattaa edelleen sisältää huomattavia määriä palamatonta orgaanista ainesta.

Tuhkamateriaalien hyödyntämisen kannalta tulisi hehikutushäviö olla mahdollisimman pieni. Maarakentamiseen tarkoitetun tuhkamateriaalien hehikutushäviön voidaan katsoa olevan alhainen, kun se on <5 % ja korkea sen ollessa >10 %. (Kiviniemi et al. 2012). Matala hehikutushäviö on tärkeä, sillä palamaton hiili estää lentotuhkan lujittumisreaktiota ja vaikuttaa sekä kuivairtoteheyteen että optimivesipitoisuuteen (DiGioia Jr et al. 1979). Lisäksi palamaton hiili voi jalona materiaalina esiintyä merkittävänä tekijänä metallien korroosion yhteydessä. Yleisesti ottaen voidaan sanoa vaaleanharmaiden lentotuhkien olevan teknisesti parempilaatuisempia tummempiin lentotuhkiin verrattuna (Chesner et al. 1998). Lisäksi alhainen hehikutushäviö mahdollistaa lentotuhkan korkeampi-arvoisemman hyötykäytön, sillä palamatta jääneet ainesosat vähentävät osaltaan pozzolaanisten lasipallojen kokonaisosuutta lentotuhkasta.

3.3 Hehikutushäviön vaikutus resistiivisyyteen

Lentotuhkassa esiintyvä palamattoman hiilen allotropia on kivihiilen tavoin amorfinen. Amorfinen hiili on siitä erityinen, ettei sillä ole selkeää kiderakennetta, kuten muilla hiilen allotrooppisilla muodoilla (Gupta 2012). Amorfinen hiili on useiden muiden hiilen allotrooppisten muotojen tavoin puolijohde. Stransfield (1914, 89–91) on esittänyt amorfisen hiilen resistiivisyyden eli ominaisvastuksen arvoksi 0,003–0,005 Ωcm . Lentotuhkan mineraalisten partikkelien ominaisvastus on sen sijaan hyvin suuri. Esimerkiksi sähkösuotimien, joilla lentotuhka erotellaan savukaasuista, toimintaa ja tehokkuutta on tutkittu paljon tarkastelemalla lentotuhkan ominaisvastusta savukaasukanavassa. Laboratoriossa tehtyjen

mittausten perusteella lentotuhkan resistiivisyys vaihtelee runsaasti lämpötilan vaikutuksesta ja on yleisesti 10^6 – 10^{14} Ωcm välillä. (White 1953). Kyseiset laboratoriokokeet on tehty täysin kuivalla näytteellä vesihöyryttömässä olosuhteessa.

Vesihöyryllä ja materiaalin vesipitoisuudella sekä elektrolyyttiliuoksen muodostumisella on merkittävä vaikutus materiaalikokonaisuuden ominaisvastukseen, jonka vuoksi maaperästä mitattaessa ominaisvastus on moninkertaisesti pienempi kuin yksinomaan mineraalisen aineksen laboratorio-olosuhteissa mitattu ominaisvastus. Maaperän ominaisvastuksesta on kerrottu enemmän kappaleessa 6.4.2. Näin ollen palamatta jäänyt hiili on johtava materiaali eristeen sisällä ja sillä voi olla merkitystä massiivisen lentotuhkarakenteen ominaisvastukseen.

Bitumisen kivihiilen lentotuhkan, jonka hehikutushäviö on suuri, on todettu olevan sähköä johtavampi matalan hehikutushäviön omaavaan lentotuhkaan verrattuna (Ramme 2015). Naik et al. (2010) laajensivat tutkimustaan sähköä johtavan betonin valmistukseen, minkä perusteella hehikutushäviön suuruus korreloi ominaisvastuksen kanssa myös betonirakenteessa. Tutkimuksen tulosten perusteella korkean hiilipitoisuuden (LOI 21,2 %) omaavan lentotuhkan käyttö vähensi hiilikuitujen tarvetta lähes neljännekseen. Ilman hiilikuitulisäystä yhden päivän ikäisen korkeahiilipitoisen betoniseoksen ominaisvastus oli 466 Ωcm ja pienen hehikutushäviön (LOI 0,6 %) omaavalla lentotuhkalla valmistetun betoniseoksen ominaisvastus oli vastaavasti 1229 Ωcm . Korkea hiilipitoinen lentotuhka oli peräisin bitumisesta kivihielestä (Ramme 2015), jota Suomessakin pääasiassa hyödynnetään. Tutkimuksesta ei kuitenkaan selviä matalan hiilipitoisuuden lentotuhkan alkuperä. Huomionarvoista koejärjestelyssä on lisäksi se, että korkeahiilipitoisen lentotuhkan sulfaattipitoisuus oli 0,3 % ja tavanomaisen matalahiilipitoisen lentotuhkan 2,0 %. Maaperän ja tuhkamateriaalien ominaisvastuksen vaikutuksesta korroosioon on käsitelty laajemmin kappaleessa 6.4.2. Hehikutushäviön vaikutusta tuhkan ominaisvastukseen tutkittiin tämän diplomityön yhteydessä. Tutkimustulokset on esitetty kappaleessa 7.4.2.

Tuhkien, kuten maaperänkin, resistiivisyyden arvoon vaikuttaa useita tekijöitä, joista merkittävimpiä ovat liukoisten suolojen määrä, vesipitoisuus sekä raekoko. Massiivisten lentotuhkarakenteiden ominaisvastuksen arvot vaihtelevat paljon. 1970- ja 1980-lukujen vaihteessa Myllypuron voimalaitoksen lentotuhkan ominaisvastukseksi mitattiin 100–200 Ωcm ja Hanasaaren lentotuhkalle 500–700 Ωcm (Havukainen et al. 1987). Nämä arvot ovat korkeasta sulfaattipitoisuudesta johtuen huomattavasti matalampia kuin nykyaikana syntyvillä tuhkillä. Kim ja Prezzi (2008) määrittivät kahdessa amerikkalaisessa voimalaitoksessa syntyville lentotuhkille ominaisvastuksen arvoja. Kemialliselta koostumukseltaan lähempänä Suomessa syntyviä lentotuhkia olevan tuoreen lentotuhkan ominaisvastukseksi määritettiin 1490 Ωcm . Kyseisessä tutkimuksessa ei määritetty erikseen liukoisuusominaisuuksia.

3.4 Kemialliset ominaisuudet

Kemiallinen koostumus

Kivihiilen muodostumisprosessissa siihen on sitoutunut monia maaperän, kasvien ja pohjaveden alkuaineita. Polttoprosessissa alkuaineet reagoivat ilman hapen kanssa muodostaen erilaisia oksideja ja yhdisteitä. Tuhkien kemiallisia ominaisuuksia arvioitaessa tulee tarkastella erikseen lentotuhkan, pohjatuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen ominaisuuksia ja alkuainekoostumuksia. Tuhkien alkuainekoostumukset vaihtelevat käytettävän polttoaineen alkuainekoostumuksen lisäksi myös voimalaitoskohtaisesti johtuen voimalaitosten käyttä-

mistä eri polttomenetelmistä, tuhkien erotukseen käytettävien suodinten eroista sekä kattiloiden likaisuuseroista.

Pääasiallisesti tuhkalajit koostuvat piin, alumiinin ja raudan yhdisteistä, jotka muodostavat kivihiilen lentotuhkilla tavallisesti noin 70-90 % kokonaispainosta. Nämä ovat myös luonnon kiviaineksissa yleisimmin esiintyvät yhdisteet. Nämä alkuaineet esiintyvät lähinnä silikaatteina, kuten mulliittina ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$) ja kvartsina (SiO_2) ja oksideina, kuten hematiittina (Fe_2O_3) ja magnetiittina (Fe_3O_4). Näiden lisäksi tuhkat sisältävät kalsiumia, magnesiumia, kaliumia, natriumia, rikkiä sekä pieninä pitoisuuksina raskasmetalleja ja hivenaineita. Rikki esiintyy tuhkassa useimmiten sulfaatteina, kuten anhydriittinä (CaSO_4) ja kipsinä ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ja kalsium lähinnä oksidina, kuten kalkkina (CaO), sekä karbonaatteina, kuten kalsiittina (CaCO_3). (Heikkinen 2000).

Taulukossa 3.2 on esitetty erään voimalaitoksen kivihiilen lentotuhkan keskimääräinen kemiallinen koostumus. Tuhkan koostumus esitetään tavallisesti siten, että kaikki komponentit oletetaan täydellisesti hapettuneiksi. Tuoreen lentotuhkan kosteuspitoisuus on hyvin pieni (0,0–0,5 paino-%). Kemiallinen koostumus voi vaihdella kivihiilen alkuainepitoisuuksien perusteella. Esimerkiksi betoniteollisuudessa sementtiä korvaavana sideaineena hyödynnettävän lentotuhkan kalkkipitoisuus voi olla jopa 30 % (Gamage et al. 2011).

Taulukko 3. 2 Erään voimalaitoksen kivihiilen pölypolton lentotuhkan kemiallinen koostumus (koottu lähteistä Ojanperä 1982; Mäkelä & Höynälä 2000).*

| Kemiallinen yhdiste | kuivapaino-% | Kemiallinen yhdiste | kuivapaino-% |
|---|--------------|--------------------------------------|--------------|
| Piidioksidi, SiO_2 | 45–55 | Kaliumoksidi, K_2O | 1–3 |
| Alumiinioksidi, Al_2O_3 | 19–30 | Natriumoksidi, Na_2O | 0–2 |
| Rautaoksidi, Fe_2O_3 | 8–12 | Sulfiitti, SO_3 | 0–2 |
| Kalsiumoksidi, CaO | 4–10 | Kloridi, Cl^- | 0,03 |
| Magnesiumoksidi, MgO | 3–6 | | |

*alkuperäinen lähde Siitonen (1991)

Pohjatuhkan kemiallinen koostumus vastaa melko hyvin lentotuhkan kemiallista koostumusta sisältäen eniten piin, alumiinin ja raudan yhdisteitä. Suoraan voimalaitokselta kuljettavan pohjatuhkan vesipitoisuus on vesijäähdytyksen vuoksi korkea. Kasavarastoidun pohjatuhkan ylimääräinen vesi pääsee poistumaan materiaalista. Taulukossa 3.3 on esitetty Hanasaaren voimalaitoksen pohjatuhkan kemiallinen koostumus 1980-luvulla. (Havukainen et al. 1987). Vesijäähdytetty pohjatuhka sisältää mineraalisten yhdisteiden lisäksi noin 34,0–39,8 % kosteutta, jonka vuoksi pohja- ja lentotuhkan vertaaminen on paino-% perusteella hankalaa. Taulukossa 3.3 on lisäksi laskettu pohjatuhkan koostumus ilman vesipitoisuuden huomioimista vertailun helpottamiseksi.

Puolikuivan rikinpoiston lopputuotteen sekä märkämenetelmän rikinpoistokipsin kemialliset koostumukset ovat esitetty taulukossa 3.4. Rikinpoiston lopputuotteen vesipitoisuus on prosessissa käytetyn veden vuoksi korkea. Tavallisesti vettä esiintyy kidevedeksi sitoutuneena rikinpoiston lopputuotteen pääkomponenteissa: kalsiumsulfaatissa ja -sulfiitissa. Mikäli prosessin vetenä on käytetty merivettä, esiintyy rikinpoiston lopputuotteessa merkittävät määrät halogeeniyhdisteitä, kuten kalsiumkloridia, joka usein on hyödyntämisen kannalta ongelmallinen yhdiste.

Märkämenetelmän rikinpoistossa syntyvä lopputuote koostuu pääasiassa kidevedellisestä kalsiumsulfaatista, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eli kipsistä. Kalsiumsulfaatin määrä märkämenetelmän rikinpoistokipsissä vaihtelee hieman käytetyn absorbentin mukaan ollen noin 95–100 % kokonaispainosta. Loppuosa märkämenetelmän rikinpoistokipsistä koostuu kalsiumsulfiitista ja kalsiumkarbonaatista.

Taulukko 3. 3 Hanasaaren voimalaitoksen pohjatuhkan kemiallinen koostumus (muokattu lähteistä Havukainen et al. 1987; Mäkelä & Höynälä 2010**).*

| Kemiallinen yhdiste | paino-% | kuivapaino-% |
|---|-----------|--------------|
| Piidioksidi, SiO_2 | 32,5–35,9 | 51,5–56,9 |
| Alumiinioksidi, Al_2O_3 | 11,0–12,1 | 17,4–19,2 |
| Rautaoksidi, Fe_2O_3 | 6,8–8,5 | 10,8–13,5 |
| Kalsiumoksidi, CaO | 3,5–5,2 | 5,5–8,2 |
| Magnesiumoksidi, MgO | 2,1–3,1 | 3,3–4,9 |
| Kaliumoksidi, K_2O | 1,0–1,3 | 1,6–2,1 |
| Titaanidioksidi, TiO_2 | 0,6–0,8 | 1,0–1,3 |
| Natriumoksidi, Na_2O | 0,4–0,6 | 0,6–1,0 |
| Sulfiitti, SO_3 | 0,1–0,3 | 0,2–0,5 |
| Fosforioksidi, P_2O_5 | 0,1 | 0,2 |
| Vesipitoisuus | 34,0–39,8 | 0 |

*koostumustiedot vuosilta 1978–1981

**koostumustiedot vuodelta 1981

Taulukko 3. 4 Puolikuivamenetelmän rikinpoiston lopputuotteen (vas.) sekä märkämenetelmän rikinpoistokipsin (oik.) kemialliset koostumukset (Ranta et al. 1987; Mäkelä et al. 1999; Mäkelä & Höynälä 2010; Kallio-Könnö 2014, 17).

| Kemiallinen yhdiste | puolikuivamenetelmän RPT kuivapaino-% | märkämenetelmän rikinpoistokipsi kuivapaino-% |
|---|--|--|
| Kalsiumsulfiitti, $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 45–70 | 0–5 |
| Kalsiumsulfaatti, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 4–15 | 95–<100 |
| Kalsiumkarbonaatti, CaCO_2 | 5–25 | 0–5 |
| Kalsiumhydroksidi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 1–20 | |
| Kalsiumkloridi, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,5–11 | |
| Lentotuhka | 1–3 | |

Happamuus, pH

Vesiliuosten happamuus tai emäksisyys määritellään niiden sisältämien H^+ - ja OH^- -konsentraatioiden avulla ja ne ilmoitetaan logaritmisella pH-asteikolla niin sanottuina pH-arvoina. Positiiviset vetyionit (H^+) eivät esiinny liuoksessa vapaina vaan usein ne sitoutuvat vesimolekyylien (H_2O) kanssa muodostaen oksoniumioneja, H_3O^+ , minkä vuoksi liuosten pH-tasapaino esitetään usein H_3O^+ - ja OH^- -konsentraatioiden suhteena. Logaritmisien pH-asteikon vaihteluväli on tavallisesti 0–14, mutta voi joillain erittäin happamilla tai emäksisillä liuoksilla olla jonkin verran näiden rajojen ulkopuolella. Asteikolla pH-arvon muutos yhdellä yksiköllä tarkoittaa happamuuden tai emäksisyyden kasvua kymmenkertaiseksi. pH-asteikolla happamuus kasvaa pH-arvon laskiessa. Lukuarvoa seitsemän käy-

tään kuvaamaan neutraaleja aineita, kuten tislattua vettä, joissa on yhtä suuri konsentraatio oksoniumioneja (H_3O^+) sekä hydroksidi-ioneja (OH^-).

Robergen (2008) mukaan maaperän happamuus tyypillisesti vaihtelee 5–8 välillä. Tuhkat ovat usein huomattavasti emäksisempiä kuin niiden rakeisuutta vastaavat maa-ainekset. Polttoaineesta riippuen tuoreiden lentotuhkien pH vaihtelee tavallisesti 9,5–13 välillä. Tuoreen kivihiilen lentotuhkan vesiliuoksen pH-arvo vaihtelee 10–12,5 välillä. (Havukainen et al. 1987; Ranta et al. 1987; Wahlström et al. 1999; Lindroos 2015). Tuhkien alkalisuuteen vaikuttaa pääasiassa vapaan aktiivisen kalkin osuus tuhkassa sekä muiden emäksisten metallioksidien osuus. Tuhkien oksideista emäksisiä ovat kalsiumin, magnesiumin, kaliumin sekä natriumin oksidit. Kalsiumoksidi (CaO) muodostaa veden kanssa hydrataatioreaktiossa kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2), joka on voimakkaasti emäksinen. Alumiinin ja raudan oksidit ovat luonteeltaan amfoteerisiä, eli ne voivat ympäristöstä riippuen toimia sekä emäksisinä että happamina.

Lentotuhkan vanhetessa ja joutuessaan veden kanssa kosketuksiin esimerkiksi kasavarastoituna suojaamatta tai hyödynnettynä maarakenteissa laskee sen pH usein useita yksiköitä. Yhden pH-yksikön lasku tarkoittaa happamuuden kasvua kymmenkertaiseksi tai lentotuhkien tapauksessa alkalisuuden vähenemistä kymmenesosaan. Helsingissä on todettu lentotuhkan vesiuutteen pienenevän 15 vuoden kuluessa tasolle 8,5–9, joka tarkoittaa noin 100–10 000 kertaa vähäisempää emäksisyyttä verrattuna tuoreen lentotuhkan vesiuutteeeseen. (Wahlström et al. 1999). Laboratorio-olosuhteissa voimakkaasti uuttuneen lentotuhkan pH laskee 11,4:stä 8,4:ään (Havukainen et al. 1987).

Rikinpoiston lopputuotteessa esiintyvä kalsiumsulfaatti ja -sulfiitti ovat veteen heikosti liukenevia suoloja. Vesiliuoksessa sulfaatti-ioni (SO_4^{2-}) on heikko emäs, eikä sillä ole merkittävää vaikutusta liuoksen pH-arvoon. Rikinpoiston lopputuote sisältää lisäksi kalsiumhydroksidia ja jonkin verran lentotuhkaa, jotka ovat molemmat voimakkaasti emäksisiä. Rikinpoiston lopputuotteen vesiliuoksen pH on usein kivihiilen lentotuhkia korkeampi (12–12,8) (Ranta et al. 1987).

Liukoisuus

Tuoreet tuhkat sisältävät jonkin verran liukoisia suoloja, lähinnä sulfaatteja ja klorideja, sekä pieninä pitoisuuksina haitallisia aineita (Wahlström et al. 1999). Haitta-aineiden liukoisuuksia on tutkittu useissa teoksissa (Mäkelä et al. 1995; Mäkelä et al. 1999; Korpijärvi et al. 2009; Izquierdo & Querol 2011; Lindroos 2015). Merkittävimmiksi haitta-aineiksi on tunnistettu arseeni, barium, kromi, molybdeeni, seleeni ja vanadiini. Osa tuhkan sisältämistä alkuaineoksideista voi liueta veden vaikutuksesta ja kulkeutua vajovesien mukana pois tuhkarakenteesta. Vajovesien vaikutuksesta tuhkarakenteiden emäksisyys sekä suola- ja raskasmetallipitoisuudet laskevat ajan kuluessa.

Liukoisuusominaisuuksien on todettu vaihtelevan pH muutoksen vaikutuksesta. Esimerkiksi molybdeenin liukoisuus voimistuu pH:n laskiessa alle 11. Tällöin tuoreella lentotuhkalla, joka on alttiina suotautuville vesille, voidaan pitää mahdollisena lisääntyvää molybdeenin liukenemistä. Emäksisissä olosuhteissa hyvin liukenevia aineita ovat kromi, lyijy ja molybdeeni. Neutraaleissa olosuhteissa liukenevat parhaiten molybdeeni, kromi, seleeni ja vanadiini. Happamissa olosuhteissa liukenevia aineita ovat kadmium ja sinkki. Suolojen liukoisuuteen ei pH-konsentraatiomuutoksella ole todettu olevan vaikutusta. (Korpijärvi et al. 2009).

Lentotuhkien haitallisten aineiden liukoisuuksia ja pitoisuuksia voidaan säädellä erilaisilla käsittelyillä. Kasavarastoituna kostutettuna lentotuhkassa tapahtuu mineralisoitumista, joka sitoo eräitä haitallisia aineita, kuten bariumia ja fluoridia, niukkaliukoisempaan muotoon. Tätä käsittelyä kutsutaan lentotuhkan vanhentamiseksi. Stabiloimalla tai seostamalla lentotuhkaa erilaisilla side- tai seosaineilla, voidaan sen haitta-aineiden konsentraatiota sekä liukoisuutta pienentää. Side- ja seosainevalinnalla voidaan vaikuttaa halutun haitta-ainepitoisuuden liukoisuuteen. Lisäksi lentotuhkarakenteen tiivistämisellä ja jälkilujittumisella on todettu vaikutusta haitta-aineiden liukoisuuksiin. (Kiviniemi et al. 2012).

Lujittuminen

Materiaalin lujittumisella tarkoitetaan sen kykyä lujittua kosteuden ja tiivistämisen vaikutuksesta. Pohjatuhkilla lujittumisominaisuudet ovat usein melko vähäisiä. Optimivesipitoisuudessa pohjatuhkien tiivistäminen vastaa melko hyvin vastaavan raekoon maamateriaalin tiivistämistä (Kiviniemi et al. 2012). Lentotuhkilla sen sijaan pozzolaanisuus ja sementtimäiset ominaisuudet vaikuttavat oleellisesti lujuuden kehittymiseen. Lentotuhkan lujittumisominaisuuksiin vaikuttaa oleellisesti vapaan aktiivisen kalkin pitoisuus. Pääsääntöisesti bituminen kivihiili muodostaa lentotuhkaa, jolla on pozzolaanisia ominaisuuksia. Puolibi-tuminen kivihiili ja jossain määrin ruskohiili, eli ligniitti, muodostavat lentotuhkia, joilla voi olla sementtimäisiä ominaisuuksia. (Chesner et al. 1998). Suomessa valtaosa muodostuvista kivihiilen lentotuhkista on bitumisen kivihiilen lentotuhkaa (Ritonummi et al. 2004). eli lentotuhkilla on pääasiassa pozzolaanisia ominaisuuksia.

Pozzolaaninen materiaali sisältää yhdisteitä, jotka pyrkivät kemiallisesti reagoimaan kalkin kanssa veden läsnä ollessa. Pozzolaanireaktiossa lopputuotteena muodostuu rakennetta lujittavia veteen liukenemattomia sidoksia. Piidioksidi ja alumiinioksidi ovat pozzolaanisen materiaalin tärkeimpiä ainesosia ja osallistuvat sementoitumisreaktioon betonin lujittuessa. Pozzolaanisessa lentotuhkassa näiden yhdisteiden osuus on noin 70–80 % kokonaispainosta. Pozzolaanireaktio aktivoituu veden vaikutuksesta, kun tuhkassa oleva tai tuhkaan lisättävä vapaa aktiivinen kalkki, eli kalsiumoksidi (CaO) reagoi veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2) joka puolestaan muodostaa piidioksidin ja alumiinioksidin kanssa kalsiumsilikaattihydraattia ja kalsiumalumiinaattihydraattia. (Havukainen et al. 1987).

Aktiivisen kalkin pitoisuus vaikuttaa oleellisesti tuhkan lujittuvuuteen. Lisäämällä aktiivisen kalkin määrää esimerkiksi seostamalla tuhkaan kaupallista sideainetta, voidaan vaikuttaa tuhkarakenteen lujittumiskäyttäytymiseen. Suomessa lentotuhkat ovat pääasiassa pozzolaanisia, joten toimiakseen sementinkaltaisena materiaalina ne tarvitsevat erillisen kalkin lähteen. Aineita, jotka sekoitetaan lentotuhkaan pozzolaanireaktion käynnistämiseksi ja nopeuttamiseksi, kutsutaan aktivaattoreiksi.

Pozzolaanireaktion käynnistämiseksi vaadittava määrä sideainetta on hyvin pieni. Jo 1–2 % lisäys sideainesta voi moninkertaistaa lentotuhkan lujuuden. Aktivaattoreiksi kelpaavat kaupalliset sideaineet, kuten portlandsementti ja kalkki. Myös teollisuuden sivutuotteet, kuten masuunikuona, kalkkipitoinen tuhka, kipsi ja rikinpoiston lopputuote, voivat toimia lentotuhkan aktivaattorina (Lahtinen 2001), mikäli näiden aktiivisen kalkin osuus on riittävä reaktion käynnistämiseksi. Kasavarastoidut tai muuten tavallista huonommin lujittuvat lentotuhkat voivat vaatia suuremman sideainemäärän (Lahtinen 2001). Ulkoisia tekijöitä, jotka vaikuttavat lujittumisen kehittymiseen, ovat tiivistyshetken vesipitoisuus, toteutunut tiiveysaste sekä lujittumislämpötila ja -aika. (Kiviniemi et al. 2012).

Pozzolaaniset ainesosat ovat välttämättömiä lentotuhkan hyödyntämisen kannalta sementti- ja betoniteollisuudessa. Tämän lisäksi kivihiilen lentotuhkan mikroskooppinen tarkastelu erottaa sen tavanomaisesta portlandsementistä: lentotuhkan hiukkaset ovat pääasiassa erittäin pyöreitä muodoltaan, jonka ansiosta betoni notkistuu eli saavuttaa paremman työstettävyyden (Senapati 2011). Tällöin vesi-sementtisuhdetta voidaan pienentää, jolloin myös lopullinen lujuus on tavallisesti korkeampi. Massan notkeus lisää työstettävyyttä ja se on betoniteollisuudessa toivottava ominaisuus.

Sementti- ja betoniteollisuudessa lisäaineena käytettävän lentotuhkan kalkkipitoisuus tulisi olla mahdollisimman korkea: usein tavoitellaan jopa yli 30 % osuutta. Portlandsementin kalkkipitoisuus on tyypillisesti 67 %. Toisaalta lentotuhkassa reaktiivisten silikaattien osuus on suurempi kuin sementissä, jolloin lentotuhkan käyttö sementin valmistuksessa on mahdollista. (Virola & Raivio 2000; Gamage et al. 2011). Lentotuhkan hyödyntäminen sementti- ja betoniteollisuudessa vähentää hiilidioksidipäästöjä, mahdollistaa korkeamman lujuuden omaavia rakenteita sekä on taloudellista niin betoninvalmistajalle kuin voimalaitosyhtiölle. Puun- ja turpeenpolton lentotuhkilla on myös pozzolaanisia ominaisuuksia. *Betoni-lehdessä* (Saarinen 2015) on esitetty biotuhkien hyödyntämisen betoniteollisuudessa olevan haasteellisempää kuin kivihiilen lentotuhkien, sillä biotuhkat ovat epähomogeenisempiä ja niiden hiili- ja alkalipitoisuuden ovat huomattavasti korkeampia kuin kivihiilen lentotuhkilla.

Lentotuhkan lujittumisominaisuuksilla on monia maarakennuksen kannalta edullisia vaikutuksia: Rakenteiden käyttöaikainen lujuus on parempi kuin rakentamisvaiheen lujuus, lujittuvalla lentotuhkarakenteella voidaan korvata rakennekerroksia neutraalisesta kiviaineksesta ja lujittunut lentotuhkarakenne on lisäksi käytännössä routimaton. Lentotuhkarakenne kehittää lujuuttaan usean vuoden aikana ja sen pitkäaikaistoimivuus on todettu useassa koerakenteessa (Tarkkio 2014). Ongelmia hyvin lujittuneista rakenteista saattaa aiheutua rakennetta auki kaivettaessa (Naik & Kolbeck 1991). Dettenborn (2013) on todennut rakenteessa lujittuvan betonimurskeen aukikaivun olevan tehtävissä samalla kalustolla kuin luonnon kiviainesten yhteydessä. Lujittuneen betonimurskeen yksiaksiaalinen puristuslujuus 28 vrk ikäisenä vastaa itselujittuvien lentotuhkien vastaavassa iässä määritettyjä lujuuksia.

4 Tuhkarakentaminen Suomessa

4.1 Tuhkien hyödyntämisen historia

Suomen ensimmäinen kivihiilivoimalaitos valmistui Suvilahteen vuonna 1909. Voimalaitoksen polttoprosessissa syntyi sivutuotteena pohjakuonaa. 1950–1960-luvulla Suomessa rakennettiin useita kivihiiiltä pääpolttoaineena käyttäviä voimalaitoksia. 1960-luvulla valmistuneessa Helsingin Hanasaaren kivihiilivoimalaitoksessa pystyttiin polttoprosessin savukaasuista erottamaan hienojakoinen lentotuhka. Sivutuotteena syntyi lentotuhkan lisäksi polttokattilan pohjalle kertynyttä pohjatuhkaa.

Lentotuhkaa ja pohjatuhkaa on hyödynnetty satunnaisesti maarakentamisessa jo 1960-luvulla. Ensimmäiset hyötykäyttökohteet maarakennuksessa olivat Suvilahden ja Salmisaaren pohjatuotteiden käyttö erilaisissa täyttöprojekteissa sekä julkisella että yksityisellä sektorilla. Uusiomateriaalien laajempi tutkimus alkoi Suomessa 1979, jolloin Helsingin kaupungin geotekninen osasto aloitti kivihiihituhkien hyödyntämistä käsittelevän tutkimuksen, joka kulki nimellä tuhkaprojekti. Tutkimukseen kuuluivat kattavat laboratoriotutkimukset, koerakenteiden rakentaminen sekä kenttäkokeita tuhkien pitkäaikaisen käytön arvioimiseksi. Tuhkaprojektin loppuraportti ilmestyi vuonna 1987. (Havukainen et al. 1987; Havukainen 2000).

Tuhkaprojektin jälkeen tuhkien hyödyntäminen koki pientä taantumaa. Syynä taantumaan eivät olleet tuhkien ominaisuudet, sillä useissa laboratorio- ja kenttäkokeissa, todettiin tuhkien olevan teknisiltä ominaisuuksiltaan vastaavia maamateriaaleja parempia. Tuhkien keveys ja matala lämmönjohtavuus olivat suotuisia ominaisuuksia maarakennusmateriaalille. Lisäksi lentotuhkien lujuus- ja lujittumisominaisuudet mahdollistivat niiden hyödyntämisen teknisesti vaativissa kohteissa. (Havukainen 2000). Tuhkien hyödyntäminen vaati kuitenkin raskasta lupamenettelyä, jonka vuoksi tuhkien käyttö ei nousevassa taloustilanteessa nähty aina kannattavana. Lisäksi tuhkien, etenkin lentotuhkien, ympäristölliset ominaisuudet eivät olleet neitseellisiin kiviaineksiin verrattavissa, jolloin niiden hyödyntämättä jättäminen oli usein helposti perusteltavissa. Helminen (2015) on todennut aiemmin käytetyn kivihiiilen rikkipitoisuuden olleen korkeampi. Tämän vuoksi myös lentotuhkan rikkipitoisuudet ovat olleet aikaisemmin korkeampia. Rikinpoistotekniikan käyttöönotto on vaikuttanut osaltaan aikaisempaa vähärikkisemmän kivihiiilen käyttöönottoon.

Tuhkarakentaminen koki uuden heräämisen 1990-luvun alussa, jolloin uusien tutkimus- ja kehitysprojektien myötä tuhkarakentaminen yleistyi jälleen (Havukainen 2000). Lentotuhkaa hyödynnettiin etenkin sementin lisäaineena sekä tienrakennuksessa, jossa kuitenkin luvanvaraisuus hankaloitti käyttöä. Ympäristöllisistä syistä RPT:ta ei voinut käyttää eikä sijoittaa kaatopaikalle sellaisenaan, vaan se tuli seostaa jonkin toisen materiaalin, kuten lentotuhkan, kanssa. 1990-luvulla rikinpoistojärjestelmien yleistymisen jälkeen alkoi kiinnostus herätä myös rikinpoiston lopputuotteiden hyödyntämisen kehittämiseen. (Mäkelä et al. 1995; Mäkelä et al. 1999). Tutkimus- ja kehitystyön seurauksena lentotuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen hyödyntäminen laajentui maarakentamisen täyttömateriaalista sideaineeksi massastabilointiin. (Havukainen 2000).

Lentotuhkan hyödyntämistä on pyritty pitkään lisäämään, sillä põlypolton yleistyttyä noin 80 % syntyvistä kivihiihituhkista koostuu lentotuhkasta. Maailmanlaajuisesti kivihiihituhkien hyötykäyttö on lisääntynyt tasaisesti. Esimerkiksi Yhdysvalloissa ennen 1980-lukua

lentotuhkan hyödyntämistä vaihteli 10–15 % välillä. 1980-luvulta 1990-luvun puoliväliin saakka hyödyntämistä nousi tasaisesti 15:sta 25 %:iin. 1990-luvun puolessa välissä hyödyntämistä nousi huomattavasti, jolloin lentotuhkaa hyödynnettiin jo lähes 35 %. 2000-luvulla lentotuhkien hyödyntämistä on tasaantunut 40–45 %:iin. (American Coal Ash Association 2013). Suomessa tuhkien hyödyntämistä on ollut yleisesti huomattavasti korkeampi. Pääkaupunkiseudulla syntyneiden 200 000 tonnin tuhkamäärän hyödyntämistä oli noin 30 % vuonna 1992. Hyödyntämistä kaksinkertaistui kolmessa vuodessa ollen noin 60 % vuonna 1996. (Mäkelä et al. 1995).

Viime vuosina Suomessa tuhkien hyödyntämiseen maarakentamisessa on panostettu uusien tutkimus- ja kehityshankkeiden myötä. Lisäksi osuutetaan kasvattavien energiantuotantomuotojen, kuten biopoltton ja jätteenpoltton tuottamien tuhkien hyödyntämisen tutkimusta on lisätty. Biotuhkien ja yhdyskuntajätteenpoltton tuhkien potentiaaliset hyödyntämiskohdet voivat kuitenkin erota kivihiilituhkien hyödyntämiskohdeista. Biotuhkien hyödyntämistä esimerkiksi metsälannoitteena on tutkittu laajasti ja se on todettu kustannustehokkaaksi vaihtoehdoksi tavanomaisille metsälannoitteille ja kalkitsemisaineille. Biotuhkien suurin hyödyntämiskohde on edelleen tie- ja katurakentaminen.

Yhdyskuntajätteenpoltton tuhkat sijoitetaan pääasiassa kaatopaikoille. Tulevaisuudessa on mahdollista, että yhdyskuntajätteenpoltton tuhista voitaisiin erottaa harvinaisia metalleja, jonka jälkeen hyödyntäminen maarakentamisessa tai muussa tarkoituksessa olisi vähemmän haastavaa. Tuhkien jalostamista tutkitaan laajemmin TUULI-hankkeessa (Österbacka 2013). Kivihiilituhkista noin 50–80 % hyödynnetään useilla rakennusalan eri sektoreilla (Korpijärvi et al. 2009). Puun- ja turpeenpoltton lentotuhkista hyödynnetään noin 30 % ja pohjatuhkista noin 70 % (Emilsson 2006). Aikaisemmin suurin osa puu- ja turvetuhkista sijoitettiin kaatopaikoille tai tuhkien läjitysalueille (Huttunen et al. 2005). Hyödyntämistä voidaan edelleen lisätä huomattavasti esteitä poistamalla ja uusia käyttökohteita tarkastelemalla.

4.2 Käyttöä rajoittavat tekijät

Lentotuhkia ei tällä hetkellä hyödynnetä pääkaupunkiseudulla putkikaivantojen täytöissä tai rakenteissa, joissa sijaitsee metallimateriaaleja. Syynä tähän on tuhkamateriaalien mahdollisesti aiheuttama korrosio. Helsingin Torpparinmäessä 1980-luvulla rakennetussa putkikaivannossa käytettiin pohjatuhkaa valurautaputkien arinarakenteissa ja kaivannon täytössä. Pian rakentamisen jälkeen Helsingin vesilaitos tiedotti valurautaputkien syöpyneen voimakkaasti, minkä jälkeen tuhkarakenteiden käyttö suorassa kontaktissa putkimateriaalien kanssa kiellettiin. Tuhkia ei ollut tuolloin mahdollista käyttää myöskään muoviputkien yhteydessä, sillä putkien liitokset valmistettiin metallimateriaaleista, kuten messingistä ja alumiinista. (Havukainen 2015). Muovien ei ole todettu syöpyvän tuhkarakenteiden yhteydessä (Havukainen et al. 1987).

Tuhkia hyödynnettiin myös Karpalotien sadevesiviemärin arina- ja täyttömateriaalina 1980-luvulla. Torpparinmäestä saatujen kokemusten vuoksi kohteessa pelättiin sulfaattisyöpymistä, jonka vuoksi rakennetta seurattiin useita vuosia. Karpalotiella ei havaittu minkäänlaista betonista valmistetun viemäriputken syöpymää. (Havukainen 2015). Nykyään on yleisesti hyväksytty tuhkien käyttö betoniputkien ja -rakenteiden yhteydessä. Tuhkien käyttö sementtiä korvaavana sideaineena betonissa on todettu parantavan betonin sisäisten rautojen korroosiokestävyyttä (Choi et al. 2005).

Tuhkien hyötykäyttöä esitellään useissa teoksissa (Mäkelä & Höynälä 2000; Rudus 2008; Korpijärvi et al. 2009). Yhteistä näille teoksille on se, että tuhkamateriaalien aiheuttamasta korroosiosta varoitetaan. Pohjatuhkaohjeessa (Rudus 2008) varoitetaan pohjatuhkien olevan voimakkaasti syövyttäviä valuraudalle, teräkselle sekä alumiinille. Korpijärvi et al. (2009) on esittänyt lentotuhkien käyttöä rajoittavan tuhkien aiheuttamat korroosioriskit: "Haponkestävä teräs, lyijy, betoni ja useimmat muovit kestävät tuhkakäytössä, mutta valurauta, teräs ja alumiini syöpyvät voimakkaasti." Lisäksi on todettu myös galvanoitujen ja kuumasinkittyjen teräsrakenteiden syöpyvän "melko voimakkaasti" tuhkassa. Edellä esitetty lainaus tosin viittaa melko suorasti Mäkelän ja Höynälän (2000) teokseen 'Sivutuotteet ja uusiomateriaalit maarakenteissa'. Mäkelä ja Höynälä (2000) ovat edelleen viitanneet kahteen aikaisempaan tutkimukseen tuhkien korroosiosta: Teokseen 'Ylijäämämaiden ja kivihiilivoimalaitosten sivutuotteiden hyötykäyttö maarakentamisessa' (Rämö 1999b) sekä teokseen 'Kivihiilituhkien käyttökokemukset kunnallistekniikan maarakenteissa' (Havukainen et al. 1987). Kyseessä olevista teoksista ja niiden tutkimustuloksista on kerrottu laajemmin luvussa 7.1.

Lentotuhkan hyödyntäminen on korroosiovaikutusten lisäksi kärsinyt työteknisistä ongelmista. Havukainen (2015) kertoi haastattelussa, että lentotuhkan tiivistämistyö tulee tehdä erityisen huolellisesti, jotta rakenne pysyy tiiviinä. Ongelmia on aiheuttanut mm. rakentamisen aikaisen valvonnan puutteellinen järjestäminen. Tuhkia hyödynnettiin vielä 1980-luvulla laajasti, mutta tuhkien käyttöä ei pystytty valvomaan tarvittavassa laajuudessa. Huonosti tehty tiivistystyö johti lopulta lentotuhkasta rakennetun ulkoilukentän pinnan liettymiseen, minkä seurauksena epäilyjä heräsi lentotuhkien käyttöä kohtaan. (Havukainen 2015). Oikea työtekniikka sekä lentotuhkan varastointi ja pölyämisen esto ovat nykyään lentotuhkan onnistuneen käytön peruseräaatteita.

Mielipiteet ja ennakkoluulot ovat myös vaikuttaneet tuhkien maineeseen. 1990-luvulla käytiin poliittista kädenvääntöä tuhkien myrkyllisyydestä ja karsinogeenisuudesta. Leppänen (1996) on esittänyt esimerkkejä lehdistössä (Häkkinen 1996; HS 1996) käydyistä keskustelusta. Leppänen kertoo kunnallisvaalien äärellä keskustelun luonteen yltyneen jopa "kansalliskiihkoksi", jossa vaaditaan lentotuhkapohjaisten sivutuotteiden käytön rajoittamista ja jopa kieltämistä. Herttoniemen tuhkakoerakentamisesta noussut kohu mahdollisesti aiheutti turhia ennakkoluuloja tuhkarakentamista kohtaan. Koerakentamisessa käytettiin kosteaa tuhkaa, joten todellisuudessa pölyämistä ei tapahtunut.

4.3 Tuhkien hyödyntäminen nykyään

Energiantuotannon sivutuotteena syntyvät tuhkat ovat Suomen lainsäädännössä, joka perustuu EU:n säännöksiin, määritelty ympäristölainsäädännön alaisiksi jätteiksi. Uudessa jätelaissa, joka tuli voimaan 1.5.2012, on määritelty myös sivutuotteen käsite, jonka ansiosta energiantuotannon tuhkien hyödyntäminen selkeytyy tulevaisuudessa. Sivutuotteiden hyötykäytön kannalta merkittävimpiä lakeja ja säädöksiä ovat:

- 1) Ympäristönsuojelulaki (527/2014) ja ympäristönsuojeluasetus (713/2014), joissa määritetään jätteiden hyödyntämisen ympäristölupavelvollisuudesta, lupamenettelystä sekä lupahakemuksen sisällöstä (Finlex 2014a; Finlex 2014b)
- 2) Jätelaki (646/2011) ja jäteasetus (86/2015), joissa esitetään jätteiden vähentämisen, kierrätyksen ja uudelleenkäytön edistämismääräykset (Finlex 2011; Finlex 2015)
- 3) Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakennuksessa (591/2006), eli Mara-asetus (Finlex 2006)
- 4) REACH-asetus (EY 1907/2006) (Eur-lex 2006).

Merkittävimmituiksi tuhkien käytön esteiksi maarakentamisessa on koettu käyttäjien epävarmuus tuhkamateriaalien ympäristökelpoisuudesta ja teknisestä toimivuudesta. Lisäksi tuhkien määrittely jätteeksi ja käytön vaatima ympäristölupa on vaikuttanut negatiivisesti tuhkien hyödyntämiseen. Valtionneuvoston asetuksella eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakennuksessa (591/2006), kivihiilen, turpeen ja puun polton tuhkien hyödyntäminen selkeytyi ilmoitusmenettelyn vuoksi. Asetuksen myötä käyttäjien oli helpompi varmistua tuhkien ympäristökelpoisuudesta. (Finlex 2006; Korpijärvi et al. 2009).

Tuhkien hyödyntäminen maarakentamisessa on nykyään monipuolista. Tuhkia voidaan jossain määrin hyödyntää kaikissa tie-, katu- ja kenttäalueiden rakenteissa, pengerrys- ja täyttömateriaalina sekä side- tai täyteaineena ruopattujen pohjasedimenttien ja pehmeikköjen stabiloinnissa. Kivihiilituhkat ovat maarakentamiseen usein helposti soveltuvia.

Biopolton tuhkia on hyödynnetty useissa tie- ja katurakenteissa, mutta niiden hyödyntäminen usein edellyttää ympäristölupaa johtuen korkeista liukoisuusarvoista. Turvetuhkien hyödyntämisessä tulee lisäksi huomioda niiden mahdollinen radioaktiivisuus. Yhdyskuntajätteenpolton pohjakuonia on mahdollista hyödyntää maarakentamisessa ympäristöluvanvaraisesti. Tällä hetkellä ei ole mahdollista hyödyntää yhdyskuntajätteen lentotuhkia tai savukaasujen puhdistusjätteitä johtuen niiden korkeista haitta-ainespitoisuuksista ja liukoisuusarvoista. Tuhkien käyttö ei tällä hetkellä ole mahdollista pohjavesialueilla.

Lentotuhkia voidaan käyttää sellaisenaan, tiivistettyinä tai seostettuna toisen sivutuotteen kanssa massiivirakenteissa, sideaineena rakennekerroksissa sekä pilaantuneiden tai pehmeiden maiden massastabiloinnissa. Muualla rakennusteollisuudessa lentotuhkan lujittomisominaisuuksia hyödynnetään betoniteollisuudessa sementtiä korvaavana lisäaineena sekä asfalttiteollisuuden täytejauheena. Pohjatuhkaa ja -hiekkaa voidaan pääsääntöisesti hyödyntää saman rakeisuuden omaavan luonnon maa- ja kiviaineksen tavoin. Tässä työssä tarkastellaan käyttöä pääasiassa teknisten ominaisuuksien näkökulmasta.

Rikinpoiston lopputuotetta ei tämänhetkisen lainsäädännön perusteella voida käyttää sellaisenaan maarakentamisessa. Rikinpoiston lopputuotetta voidaan hyödyntää seostamalla sitä muihin sivutuotteisiin kuten lentotuhkaan, jolloin materiaalin haitta-aineiden kokonaispitoisuuden ja liukoisuusarvot pienenevät huomattavasti. Rikinpoiston lopputuotteen pienikin lisäys tuhkan joukkoon kasvattaa seoksen kloridin liukoisuutta, eikä liukoisuuden arvot pysy Mara-asetuksessa sallittujen raja-arvojen alapuolella (Lindroos 2015). Rikinpoiston lopputuotteen ja lentotuhkan seoksen on todettu tietyillä suhteilla lujittuvan enemmän kuin pelkän lentotuhkan, sillä rikinpoiston lopputuote toimii pozzolaanisen lentotuhkan aktivaattorina (Mäkelä et al. 1999). Suuri osa rikinpoiston lopputuotteesta päätyy edelleen kaivostäyttöihin ja kaatopaikalle.

4.4 Tuhkien käyttö massiivirakenteissa

Massiivirakenteissa käytettävät tuhkat jaotellaan niiden teknisten vaatimusten perusteella eri käyttöluokkiin. Lentotuhkille on määritetty neljä käyttöluokkaa (LT1-LT4) ja pohjatuhkille kaksi käyttöluokkaa (PT1-PT2). Käyttöluokat ja niiden tekniset vaatimukset on esitetty taulukossa 4.1. Ennen käyttöluokitusta tuhkamateriaalien on täytettävä tuhkarakenteille asetetut ympäristövaatimukset. Käyttöluokat määrittelevät samalla tuhkamateriaalille soveltuvan käyttötarkoituksen (taulukko 4.2). Käyttöluokkaa voidaan lentotuhkien tapauksessa nostaa seostamalla niihin sideainetta, kuten yleissementtiä tai kalkkia. (Kiviniemi et al. 2012).

Taulukko 4. 1 Tuhkien tekniset vaatimukset käyttöluokittain (Kiviniemi et al. 2012).

| Käyttöluokka | | 1-aks. Puristuslujuus, 28 d [MPa] | JS-kokeen muutos ¹ | Routivuusluokitus | Lujittuminen | Rakeisuus |
|--------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------|------------------|
| LT1 | Lentotuhka | 2 | <20 % | Routimaton | Kyllä | |
| LT2 | | 1 | <30 % | Routimaton | Kyllä | |
| LT3 | | 0,5 | <50 % | Lievästi routiva | Kyllä | |
| LT4 | | - | - | Routiva | - | |
| PT1 | Pohjatuhka | | | Routimaton | Ei | InfraRYL suod.hk |
| PT2 | | | | Routimaton | Ei | |

1) jäätymis-sulamiskokeen jälkeinen muutos 1-aksiaalisessa puristuslujuudessa

Taulukko 4. 2 Tuhkien soveltuvuus eri käyttökohteisiin käyttöluokittain (Kiviniemi et al. 2012).

| Käyttöluokka | Käyttökohte | Huomioitavaa |
|--------------|--|--|
| LT1 | kantavan kerroksen alaosa, jakava kerros | päällysteen alle murskekerros |
| LT2 | jakava kerros, suodatinkerros | |
| LT3 | suodatinkerros, pengeri | routivuus huomioitava käyttökohteen valinnassa |
| LT4 | pengeri, täytöt, putkikaivantojen arinat ja täytöt | tuhkien korroosio-ominaisuudet huomioitava |
| PT1 | suodatinkerros | |
| PT2 | pengeri, täytöt | |

Massiiviset lentotuhkarakenteet

Lentotuhkan tai tarvittaessa sideaineella stabiloidun lentotuhkan käyttö massiivisena kerrosrakenteena on teknisesti toimiva ratkaisu uusien tie-, katu- ja kenttärakenteiden kantavana kerroksena. Massiivirakenteissa lentotuhkan selkeät edut luonnon maa- ja kiviainekseen ovat niiden hyvä lämmöneristävyys ja kantavuus sekä keveys. (Kiviniemi et al. 2012).

Käyttöluokan LT1 lentotuhkaa voidaan käyttää sellaisenaan massiivisena lentotuhkarakenteena päällysrakenteen kantavassa kerroksessa, sillä hyvin lujittuvat lentotuhkat ovat tavallisesti routimattomia. Tarvittaessa lujittumista ja teknisiä ominaisuuksia voidaan parantaa stabiloimalla lentotuhkaa sideaineella. Hyvä lujittumiskyky on tarpeen etenkin vaativilla päällysrakenteen yläosaan rakennettavilla kantavilla kerroksilla, joissa käytettävän materiaalin tulee routimattomuuden lisäksi omata hyvä kantavuus. Sideainelisäyksen on todettu useissa kohteissa lisäävän rakenteen kantavuutta ja erityisesti sen pitkäaikaistoimivuutta (Kiviniemi et al. 2012; Tarkkio 2014).

Jakavaan kerrokseen ja suodatinkerrokseen tiivistetty lentotuhka soveltuu usein sellaisenaan. Tuhkarakenteiden tiivistäminen vaatii usein enemmän vettä johtuen materiaalin korkeammasta optimivesipitoisuudesta verrattuna tavanomaisiin maa- ja kiviainekseen. Suodatinkerroksessa lentotuhkaa voidaan käyttää vettä hyvin läpäisevän pohjamaan päällä, sillä hienorakeisuuden ja lujittumisen vuoksi lentotuhkan vedenläpäisevyys on tavanomaisia suodatinkerrosmateriaaleja, kuten hiekkaa, pienempi. (Kiviniemi et al. 2012).

Massiiviset pohjatuhkakerrokenteet

Rakeisuuden ja ympäristövaatimukset täyttävää pohjatuhkaa ja -hiekkaa voidaan käyttää teiden, katujen ja kenttien rakenteissa tavallisen hiekan tavoin esimerkiksi suodatinkerroksessa. Pohjatuhkarakenteiden lämmöneristävyys ja keveys ovat selkeitä etuja hiekkarakenteisiin verrattuna. (Kiviniemi et al. 2012).

4.5 Tuhkastabiloidut rakennekerrokset

Päällysrakenteen kantava kerros on mahdollista stabiloida sideaineella, jotta se saavuttaisi rakenteelta vaadittavat tekniset ominaisuudet. Sideaineena voidaan käyttää esimerkiksi tuoretta ja kuivaa siilovarastoitua lentotuhkaa ja sementtiä. Sideaineseokseen voidaan seostaa mukaan myös muita kaupallisia sideaineita ja teollisuuden sivutuotteita. (Kiviniemi et al. 2012).

Kerrosstabilointi toteutetaan yleensä paikalla tehtävänä kerrosstabilointina, jossa jyrityn vanhan kulutuskerrospäällysteen, vanhan kantavan kerroksen sidotun tai sitomattoman kiviaineksen ja tarvittaessa jakavan kerroksen yläosan kiviaineksen joukkoon sekoitetaan sideaine paikalla sekoitus -menetelmällä. Mikäli on tarvetta nostaa tien tai kentän tasausta myös lisättävä kiviaines seostetaan mukaan. Asemasekoitusmenetelmässä kiviaineksen ja sideaineen seos tuodaan sekoitusasemalta suoraan rakennuskohteeseen ja levitetään asfaltinlevittimellä. (Tiehallinto 2007). Vanhojen rakenteiden hyödyntäminen korjausrakentamiskohteissa mahdollistaa tasauksen säilyttämisen ennallaan, jolloin lisäkustannuksilta säästytään muun muassa ylimääräisen kiviainestärpeen ja liittymien korotuksien osalta.

Kerrosstabiloitu päällysrakenne soveltuu korkean kantavuuden sekä hyvän jäätymsulamissykliä kestävyyden vuoksi raskaskuormitteisten tie- ja kenttärakenteiden kunnostukseen ja uudisrakentamiseen (Kiviniemi et al. 2012). Korkea kantavuus mahdollistaa usein myös ohuemman päällysteen. Kerrosstabiloinnilla saavutetaan usein teknisesti laadukas rakenne, jonka vuoksi voidaan hyödyntää tavallista huonolaatuisempia maa- ja kiviaineksiä stabiloituna, joilla saavutetaan parempilaatuisten ja kalliimpien maa- ja kiviainesten laatutaso.

4.6 Tuhkasideaineella massastabiloitu savi

Massastabiloinnissa tyypillisesti käytetään sideaineena sementtiä, kalkkia tai näiden seoksia. Näiden lisäksi teollisuuden erilaisia sivutuotteita voidaan hyödyntää massastabiloinnissa. Stabiloinnin avulla voidaan kasvattaa saven leikkauslujuutta, helpottaa massan kaivamista sekä vähentää saven poiskuljetuksen ja korvaavan maan paikalle kuljetuksen tarvetta. Massastabiloinnilla on lisäksi mahdollista pienentää pilaantuneiden maiden ympäristövaikutuksia pienentämällä niiden sisältämien haitta-aineiden liukoisuutta. (Kiviniemi et al. 2012).

Massastabiloinnissa on mahdollista käyttää lujittuvaa, kuivana varastoitua lentotuhkaa joko sellaisenaan tai seostettuna kaupallisten sideaineiden tai muiden sivutuotteiden kanssa. Lentotuhkan käyttö stabiloinnin sideaineena vähentää sideainekustannuksia ja sen on todettu lisäävän rakenteiden pitkäaikaista lujuutta sekä jäätymsulamiskestävyyttä. Lentotuhkapohjaisissa sideaineseoksissa käytetään myös muita teollisuuden sivutuotteita, kuten fosfokipsiä, rikinpoiston lopputuotetta ja masuunikuonaa. Muiden sivutuotteiden seostaminen lentotuhkapohjaisiin sideaineisiin yleensä vahvistaa sideaineseoksella saavutettavaa lujuutta tai vähentää tarvittavaa sideaineen kokonaismääriä. (Kiviniemi et al. 2012).

Lentotuhkien ja stabiloitavien maiden laadut vaihtelevat merkittävästi, eikä niiden yhteensopivuus ole aina varmaa. Tämän vuoksi on sideaineen käytön soveltuvuus stabilointikohteeseen aina selvittävä. Näin saadaan tietää tarvittava sideainemäärä ja eri sideaineseosten sopivuus kohteeseen. Sideaineiden optimoiminen korostuu etenkin suuremmissa massastabilointikohteissa, jolloin on mahdollista saavuttaa huomattavia säästöjä. (Kiviniemi et al. 2012) Kuvassa 4.2 on esitetty Jätkäsaaren alueelta lentotuhkapohjaisella sideaineella stabiloitua savimaata. Kuvassa 4.1 on esitetty tutkimusalueen sedimenttiä ennen massastabilointia. Lähtötilanteen ja stabiloidun materiaalin valokuvien ottamisen välissä on kulunut aikaa noin 12 kuukautta.



Kuva 4. 1 Jätkäsaaren stabiloimaton sedimentti, allas 1 (kuva Taavi Dettenborn 2014).



Kuva 4. 2 Jätkäsaari, allas 1. LT 75 kg/m³ + RPT 75 kg/m³ + Plussementti 50 kg/m³ Auki kaivettua massastabiloitua sedimenttiä (kuva 27.3.2015).

5 Tuhkarakenteiden uusiokäyttömahdollisuudet ja käytöstä poisto

5.1 Rakenteesta kaivetun tuhkan käsittely ja hyödyntäminen

Sementtimäisiä ominaisuuksia omaava lentotuhka sekä pozzolaanisen lentotuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen seos lujittuvat rakenteessa. Hyvin lujittunut rakenne voi olla hankala kaivaa auki. Näitä materiaaleja ei tavallisesti käytetä kohteissa, joissa auki kaivaminen on välttämätöntä jossain vaiheessa rakenteen elinkaarta. Tällaisia rakenteita ovat esimerkiksi putkikaivannot. (Havukainen & Järvinen 2005). Lentotuhkan lujittuminen määräytyy usein vapaan aktiivisen kalkin (CaO) pitoisuuden sekä mahdollisten aktivaattorien käytön perusteella.

Naik ja Kolbeck (1991) ovat esittäneet, että auki kaivettavuuden kanssa voi esiintyä ongelmia lentotuhkarakenteen puristuslujuuden ollessa yli 0,7 MPa (100 psi) 28 päivän koetustiässä. Lisäksi Havukainen ja Järvinen (2005) ovat esittäneet Salmisaaren voimalaitoksen alueella pois kaivettavien lujittuneiden tuhkarakenteiden vaatineen piikkauskalustoa. Lentotuhkien, joiden käyttöluokitus on LT1 ja LT2, puristuslujuus ylittää edellä mainitun ohjeellisen arvon. Käyttöluokilla LT3 ja LT4 puristuslujuus on alle 0,5 MPa. (Kiviniemi et al. 2012).

Kaivettua, hyvin lujittunutta lentotuhkaa ei voida hyödyntää uudelleen maarakentamisessa sellaisenaan muutoin kuin toisarvoisissa täytöissä. Paremmiin hyödynnettävissä olevaa materiaalia lujittuneesta tuhkasta saadaan murskaamalla se ennen uusiokäyttöä. Rakenteesta kaivettuna lentotuhka on menettänyt pääosan lujittumisominaisuuksistaan, jolloin sen käyttöluokitus tulee tarkastella uudelleen sellaisenaan tai esimerkiksi uudella tuhalla tai sementillä aktivoituna. Tällöin lentotuhkan käyttökohde tulee olla uuden käyttöluokituksen mukainen. Näin ollen rakenteesta poistettava lentotuhka säilyttää käyttöarvonsa neitseellisten maa- ja kiviainesten korvaajana. (Havukainen & Järvinen 2005). Vanhan tuhkamateriaalin sekoittaminen tuoreen tuhkan kanssa usein ratkaisee monta ongelmaa. Sekoitettun materiaalin tekniset ominaisuudet ovat usein rakenteesta kaivettua ja murskattua materiaalia paremmat. Lisäksi ympäristöominaisuudet voivat olla tuoreita tuhkia paremmat johtuen tuoreiden tuhkien korkeammista liukoisuuden arvoista.

Pohjatuhka ei lujitu rakenteessa, joten se on helposti auki kaivettava. Pohjatuhka koostuu pääasiassa huokoisista rakeista ja on mahdollista, että kova kuormitus saattaa vaurioittaa rakeita jonkin verran. Rakenteesta poistetut pohjatuhkat ovat kuitenkin teknisiltä ominaisuuksiltaan lähes vastaavat alkuperäisen materiaalin kanssa ja voidaan käyttää sellaisenaan uusiomateriaalina neitseellisten maa- ja kiviainesten korvaajana. (Havukainen & Järvinen 2005).

5.2 Käytöstä poistetun tuhkan käsittely

Tuhkarakenteet on mahdollista käyttää uudelleen. Materiaalien uusiokäyttöä tulisi suosia käytöstä poiston sijaan kaikissa tapauksissa. Mikäli pois kaivettava tuhkarakenne katsotaan käyttökelvottomaksi, eikä sillä nähdä heti tai tulevaisuudessa hyödyntämispotentiaalia ja sen välivarastointi ei ole mahdollista, on sen sijoittaminen jätteenä kaatopaikalle mahdollista. Materiaalien uudelleenkäytön aktiivinen koordinointi edesauttaa siinä, ettei poiskaivettavia materiaaleja jouduta sijoittamaan kaatopaikoille.

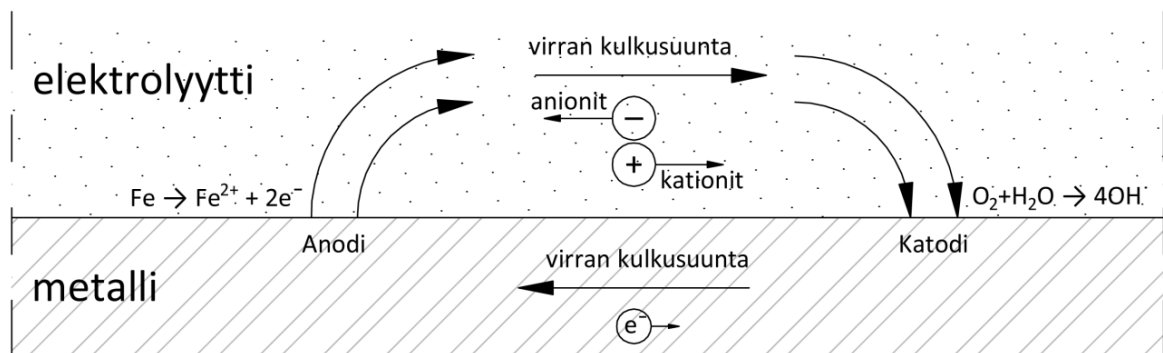
Voimalaitoksissa syntyvät tuhkat pyritään aina hyödyntämään. Mikäli kuitenkin syystä tai toisesta päätetään poistaa tuhka käytöstä, menettää se päätöksen myötä sivutuotestatuksensa ja määritellään joko Jätelain (646/2011) mukaiseksi jätteeksi tai pilaantuneiden maamateriaalien tavoin ongelmajätteeksi. Tuhkien soveltuvuus sijoitettavaksi pysyvän, tavanomaisen tai ongelmajätteen kaatopaikalle määritellään kaatopaikkamääräysten ja EU:n jätedirektiivin (2008/98/EY) luokituskriteerien mukaan. Pääkaupunkiseudulla jätteeksi määritellyt, käytöstä poistetut, tuhkat ja rikinpoiston lopputuotteet sijoitetaan pääasiassa Ämmässuon jätteenkäsittelykeskukseen tai louhostäyttöihin esimerkiksi Lohjan Tytyrin kaivokseen, jonka ympäristöluvan mukaisesti voidaan sijoittaa energiantuotannossa syntyviä lentotuhkia ja rikinpoiston lopputuotetta (Häkkinen & Riikkilä 2011). Tytyrin kaivoksen louhostäyttöjä ei luokitella tällä hetkellä hyötykäytöksi vaan sijoittamiseksi maanalaiseen kaatopaikkaan. Tytyrin louhostäyttöihin sijoitettavien materiaalien tulee täyttää kaatopaikkakelpoisuuden kriteerit.

Tuhkan sijoittaminen tai läjittäminen loppusijoituspaikkaan synnyttää kustannuksia kuljetuksesta, loppusijoituspaikan pinta- ja pohjarakenteiden kustannuksista, kaatopaikkamaksuista sekä mahdollisesta jäteverosta. Kustannuksissa on suuria eroja ja ne vaihtelevat alueittain ja tapauskohtaisesti. Motiva Oy:n julkaisussa (2010) on arvioitu kustannusten olevan 20–120 € jokaista loppusijoitettua tuhkatonnin kohden. Toisaalta hyötykäyttöön ohjattua tuhkaa voimalaitos saa mahdollisesti tuloja kustannusten sijaan. Lisäksi hyödyntämiskohteet usein sijaitsevat kaatopaikkaa lähempänä, jolloin kuljetuskustannukset ovat lähtökohtaisesti jo pienempiä. HSY:n Ämmässuon jätteenkäsittelykeskuksessa vastaanotetusta tuhkasta syntyy kustannuksia toimittajalle noin 126,4–150 €/t tuhkalaadusta riippuen (Tukiainen 2016).

6 Korroosio

6.1 Korroosimuodot

Korroosio on fysikaalis-kemiallinen reaktio metallin ja sen ympäristön välillä. Korroosion seurauksena metallin ominaisuuksiin aiheutuu muutoksia, mikä voi johtaa metallin, sen ympäristön tai niiden kuuluman teknisen järjestelmän toiminnan merkittävään heikentymiseen. Yhden tai useamman metallin ja sen ympäristön korroosioon vaikuttavien osien muodostamaa kokonaisuutta kutsutaan korroosiojärjestelmäksi. Metallit ovat epähomogeenisia materiaaleja, jolloin metallin pinnalle muodostuu luonnostaan korroosiopareja. Korroosioparin muodostuminen edellyttää katodisen ja anodisen alueen muodostumista sekä elektrolyytin läsnäoloa (kuva 6.1). Katodilla tapahtuvaa reaktiota kutsutaan pelkistysreaktioksi ja anodilla tapahtuvaa reaktiota hapettumisreaktioksi. (Aromaa 2014c). Elektrolyytinä toimii tavallisemmin vesi, joka sisältää liuenneita kaasuja ja sähköisesti varattuja liuenneiden suolojen ioneja (Yläsaari 2004, 21).

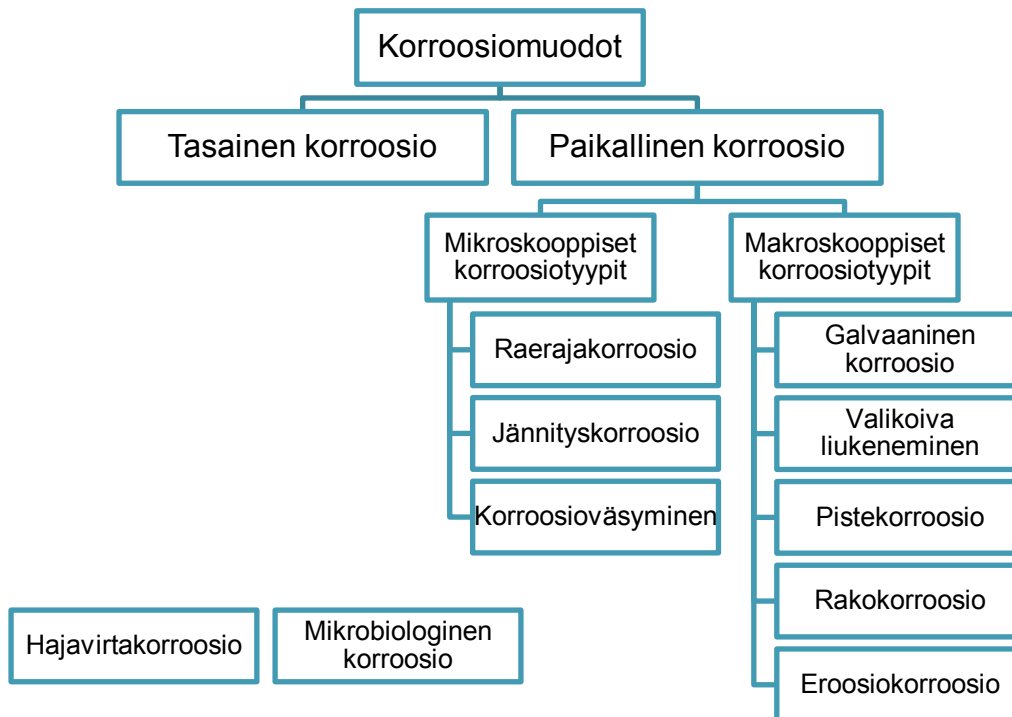


Kuva 6. 1 Korroosioparin syntyminen kahden eri potentiaalisen omaavan pinnan välille.

Metallien taipumus syöpyä on tunnettu lähes yhtä kauan, kuin metalleja on käytetty. Ensimmäiset viitteet metallien korroosioista ja korroosionestoa käsittelevät teokset ovat henkilön kirjoittamat, joka eli vuosien 23–79 aikana ajanlaskun jälkeen. Metallien korroosio näkyi lähinnä jalometallien patinoitumisena, jolloin metallien korroosio oli lähinnä esteettinen ongelma. Vasta 1800-luvulla metallien korroosion vaarallisuus huomattiin, kun metalleja alettiin käyttää rakenteiden, koneiden ja laitteiden osina. Korroosion teorian tutkiminen yleistyi laajemmin 1900-luvulla (Roberge 2008).

Nykyään korroosiotekijät ja niiden aiheuttamat syöpymismuodot tunnetaan melko hyvin. Pääsääntöisesti korroosion ilmenemismuoto jaetaan kahteen pääryhmään: tasaiseen eli yleiseen korroosioon sekä paikalliseen korroosioon. Tasaisesta korroosioista on tarkemmin kerrottu kappaleessa 6.2. Tasaisen korroosion lisäksi toinen pääkorroosiotyyppi on paikallinen korroosio (Törnqvist 2004), joka usein määrittelee korroosion vaikutuksen.

Paikallisen korroosion ilmenemismuodot voidaan jaotella monella eri tavalla, joista yksi käytetyimmistä on jako korroosiotyyppeihin, joiden havaitsemiseen ei tarvita apuvälineitä sekä korroosiotyyppeihin, joiden havaitseminen vaatii esimerkiksi optisen mikroskoopin. Kuvassa 6.2 on esitetty kaaviokuva tässä työssä esitellyistä korroosion ilmenemismuodoista ja niiden jaottelusta korroosiotyyppeihin. Kuvassa on lisäksi esitetty kaksi erikoisempaa korroosiotyyppiä, jotka tulee huomioida etenkin maaperässä tapahtuvassa korroosiossa. Nämä molemmat voisivat ilmenemismuotonsa perusteella sijaita myös makroskooppisten korroosiotyyppien alla. Paikallisista korroosioimuodoista on kerrottu kappaleessa 6.3.

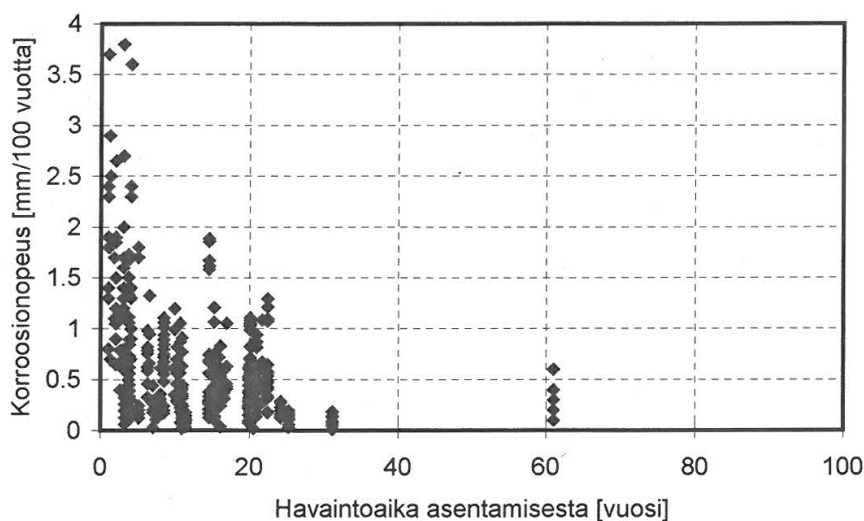


Kuva 6. 2 Korroosion ilmenemismuodot (koottu lähteistä Fontana 1986; Siitonen 2004c; Schweitzer 2007b; Roberge 2008; Aromaa 2014a).

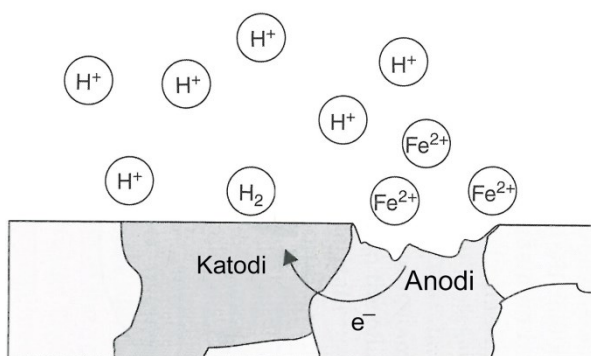
6.2 Tasainen korroosio (Uniform Corrosion)

Tasainen eli yleinen korroosio on kahdesta pääkorroosiotyypistä yksinkertaisempi ja yleisempi. Sen vaikutuksesta metallin pinta syöpyy tasaisesti koko alueelta. Syöpymisnopeus on yleisesti ottaen huomattavasti pienempi kuin muilla korroosiotyypeillä. Metallien korroosionopeus ei ole vakio, vaan se usein hidastuu ajan kuluessa johtuen pintaa suojaavista korroosiotuotteista. Kuvassa 6.3 on esitetty havaintoihin perustuva tasaisen korroosion nopeus teräsputkipaaluilla. Kuvasta on havaittavissa korroosionopeuden hidastuminen ajan kuluessa (Törnqvist 2004).

Tasaista korroosiota on yleisesti selitetty tapahtuvan metallin pinnalla tapahtuvien kemiallisten reaktioiden sekä metallin liukenemisen vuoksi (Schweitzer 2007b, 3). Tarkemmin sanottuna metalliatomien paikalliset sähkökemialliset erot aiheuttavat riittävän potentiaalinympäröivien ilman epäpuhtauksien kanssa muodostaakseen paikallisia hapettumispelkistymisreaktioita. Näiden lopputuotteena saostuu oksideja ja muita yhdisteitä. Osa näistä yhdisteistä toimii usein myös yleistä korroosiota hidastavana tekijänä, passiivikalvona. Kuvassa 6.4 on esitetty periaatekuva metallin sisäisten potentiaalierojen aiheuttamasta korroosioista. Anodi- ja katodialueet vaihtuvat ajoittain, jolloin syöpyminen ilmenee tasaisena (Schweitzer 2007b, 44).



Kuva 6. 3 Teräskappaleiden tasainen korroosionopeus maaperässä. Korroosionopeus on laskettu ekstrapoloimalla havaintohetken ja asennushetken välinen nopeus lineaarisesti 100 vuodelle (Törnqvist 2004).



Kuva 6. 4 Raudan paikallisten potentiaalierojen aiheuttama tasainen korroosio (muokattu lähteestä Roberge 2008).

Metallien kyky vastustaa ja hidastaa yleistä korroosiota perustuu passiivikalvon muodostumiseen metallin pinnalla. Passiivikalvo syntyy yleisesti korroosiotuotteista ja esimerkiksi kuparille ominainen ajan saatossa muodostuva vihertävä väri johtuu kuparin pinnalle muodostuvasta passiivikalvosta – patinasta. Patinaa, eli kuparikarbonaattia, syntyy kuparin hapettuessa ilman hapen avulla kuparioksidiksi ja tämän reagoi edelleen ilman hiilidioksidin kanssa muodostuu passiivinen kuparikarbonaattikerros metallin pinnalle. Passiivikerroksen syntyminen voi kestää useitakin vuosia ilmasto-olosuhteista riippuen. (Schweitzer 2007b, 4–5).

Schweitzer (2007b) on esittänyt passiivikalvon syntymiselle myös toisen teorian oksidikalvotearian lisäksi. Toisen teorian mukaan happi ensin adsorboituu metallin pinnalle muodostaen kemiallisen adsorptiokalvon, joka ajan myötä reagoi metalliatomien kanssa muodostaen passiivikalvolle ominaisia metallioksideja.

6.3 Paikallinen korroosio (Localized Corrosion)

6.3.1 Galvaaninen korroosio (Galvanic Corrosion)

Metallit voidaan järjestää niiden normaalipotentialien perusteella järjestykseen, jota kutsutaan metallien sähkökemialliseksi jännitesarjaksi (taulukko 6.1). Normaalipotentiali kuvaa metallien kykyä pelkistyä eli vastaanottaa elektroneja. Sähkökemiallisessa jännitesarjassa, jossa vertailuelektrodina käytetään standardivetyelektrodiä (engl. *standard hydrogen electrode, SHE*), vedyn normaalipotentialiksi on määritetty 0,0 V ja se jakaa metallit epäjaloihin ja jaloihin metalleihin. Jännitesarjalla korkeamman potentiaalin omaava metalli on jalompi kuin sen alapuolella oleva matalamman potentiaalin omaava metalli. Näin ollen jalompi metalli pyrkii kahden eri metallin sähkökemiallisessa korroosioparissa pelkistymään. Epäjalompi metalli tällöin hapettuu ja syöpyy.

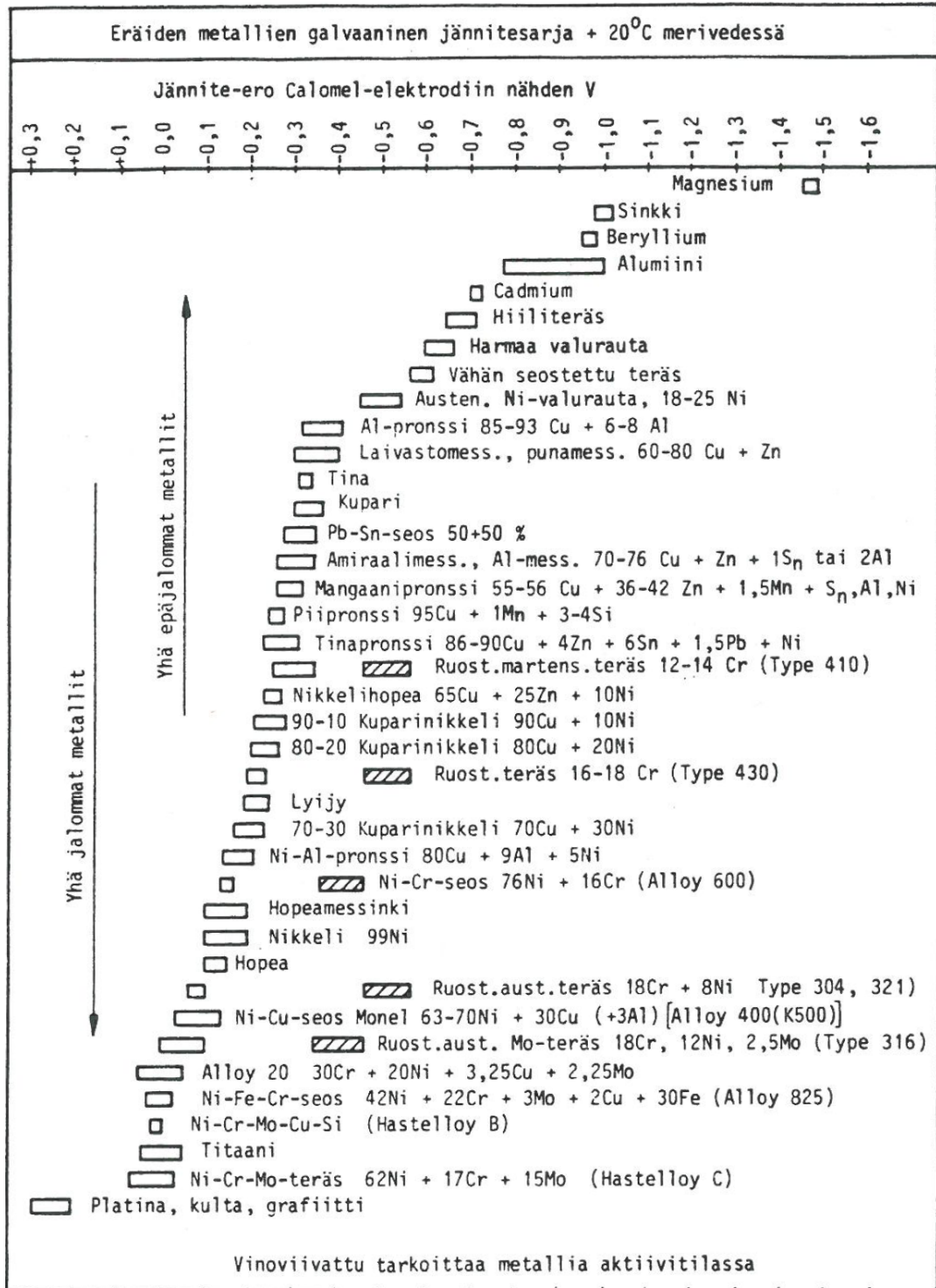
Taulukko 6. 1 Eräiden alkuaineiden sähkökemiallinen jännitesarja (koottu lähteistä Fontana 1987; Kaesche 2003; Siitonen 2004a; Aromaa 2014c).

| Metalli/metalli-ioni | E_0 vs. H_2/H^+ [V] | Metalli/metalli-ioni | E_0 vs. H_2/H^+ [V] |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Jalot / katodinen | | Ni/Ni ²⁺ | -0,250 |
| Au/Au ³⁺ | +1,498 | Co/Co ²⁺ | -0,277 |
| Pt/Pt ²⁺ | +1,200 | Cd/Cd ²⁺ | -0,403 |
| Pd/Pd ²⁺ | +0,987 | Fe/Fe ²⁺ | -0,440 |
| Ag/Ag ⁺ | +0,799 | Cr/Cr ²⁺ | -0,744 |
| Hg/Hg ²⁺ | +0,788 | Zn/Zn ²⁺ | -0,763 |
| Cu/Cu ⁺ | +0,520 | Al/Al ³⁺ | -1,662 |
| Cu/Cu ²⁺ | +0,337 | Mg/Mg ²⁺ | -2,363 |
| H ₂ /H ⁺ | 0,000 | Na/Na ⁺ | -2,714 |
| Fe/Fe ³⁺ | -0,037 | K/K ⁺ | -2,925 |
| Pb/Pb ²⁺ | -0,126 | Epäjalot / anodinen | |
| Sn/Sn ²⁺ | -0,136 | | |

Jännitesarjan vertailuelektrodiksi voidaan valita muitakin materiaaleja ja liuoksia. Vertailuelektrodi valitaan ympäristöön sopivaksi siten, että sen potentiaali tunnetaan ja se pysyy vakiona kyseisessä ympäristössä. Yleisimpiä käytettyjä elektrodityyppejä ovat esimerkiksi Cu/CuSO₄ (maaperälle), Ag/AgCl (merivedelle), Zn/ZnSO₄, Hg/HgSO₄ ja Hg/Hg₂Cl₂, jota myös kalomelielektrodiksi (engl. *saturated calomel electrode, SCE*) kutsutaan. Kalomelielektrodiä käytetään etenkin laboratorio-olosuhteissa esimerkiksi voltammetriassa sekä pH-mittausten yhteydessä, sillä se kestää erittäin happamiakin olosuhteita. (Aromaa 2014c). Alkuaineiden ja yhdisteiden sijainti voi vaihdella galvaanisella sarjalla jonkin verran mittaussympäristöstä riippuen. Lisäksi lämpötilan vaikutus voi olla eri metalleilla erisuuruinen. Esimerkiksi sinkki ja teräs vaihtavat paikkojansa galvaanisella sarjalla noin 60 °C lämpötilan kohdalla.

Kuvassa 6.5 on esitetty eri alkuaineiden, metalliseosten sijainnit galvaanisessa potentiaali-sarjassa kalomelielektrodiin nähden. Galvaanisessa sarjassa useat metallit ja metalliseokset sijaitsevat kahdessa eri kohdassa sarjaa tai laajalla potentiaalialueella. Tämä johtuu useiden metallien kyvystä reagoida ympäristön kanssa luoden metallin pinnalle passiivikerroksen, joka parantaa metallin ominaista kykyä vastustaa hapettumista ja näin ollen nostaa metallin sarjalla jalompaan suuntaan. Lisäksi eräiden metalliseosten pitoisuuserot vaikuttavat sen

sijaintiin sarjassa. Galvaanisessa sarjassa jokainen metalli kykenee hapettamaan sarjassa alemman potentiaalin omaavan metallin. Samalla jalomman metallin taipumus hapettua pienenee entisestään (Schweitzer 2007b, 8). Kemiallinen sähköpari syntyy, kun kaksi eri potentiaalin omaavaa metallia on kosketuksissa toisiinsa elektrolyytin läsnä ollessa, jolloin epäjalompi näistä syöpyy. Korkean potentiaalin omaavat jalometallit esiintyvät luonnossa myös alkuainemuodossaan. Jalometalleilla on hyvä kyky vastustaa hapettumista.



Kuva 6. 5 Eräiden metallien ja metalliseosten galvaaninen potentiaalisarja SCE-elektrodiin nähden +20 °C merivedessä (Siitonen 2004a, 25)

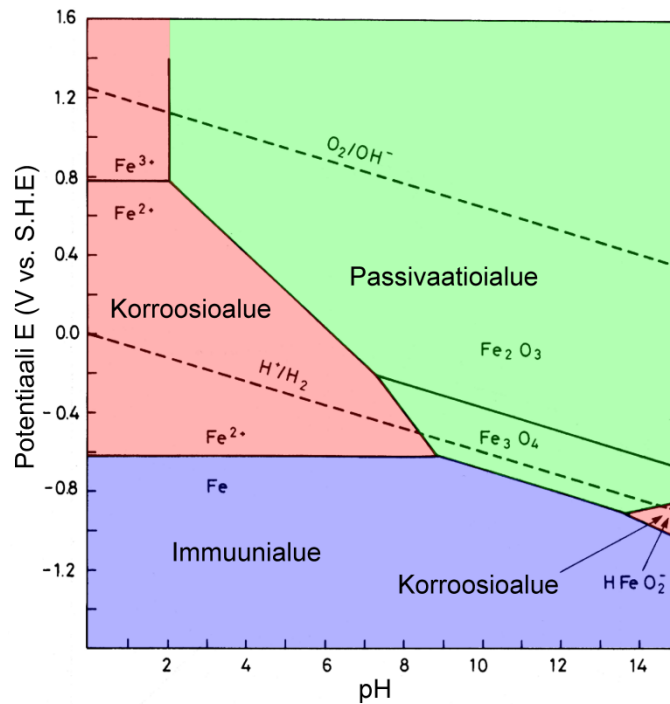
Sähkökemiallisessa jännitesarjassa hiili sijaitsee jalojen materiaalien päässä, jolloin sen pinnalla hapettimien pelkistysreaktiot ovat usein voimakkaita, jolloin hiili esiintyy korroosiokennossa voimakkaana (Aromaa 2016). Hiili on tietyissä allotrooppisissa muodoissa kykeneväinen aiheuttamaan voimakasta galvaanista korroosiota ollessaan kosketuksissa epäjalojen metallien kanssa elektrolyytin läsnä ollessa. Esimerkiksi teräksen, kuparin tai ruostumattoman teräksen ollessa kosketuksissa grafiitin kanssa, on galvaanisen korroosiparin muodostuminen mahdollista. (Siitonen 2004c). Kivihiihlta kuljettavien laivojen metalliosissa on havaittu tapahtuvan galvaanista korroosiota, joka todettiin riippuvaiseksi kivihiihlen vesipitoisuudesta, kloridi- ja sulfaattikonsentraatioista sekä kivihiihlen raekoosta (Gardiner & Melchers 2002). Lisäksi alumiinin on todettu syöpyvän galvaanisesti ollessaan kosketuksissa grafiitin ja muiden jalojen puolijohteiden kanssa (Davis 1999, 31).

Galvaaniselta korroosiolta voidaan suojautua suunnittelemalla rakenteen siten, että kemiallisia sähköpareja ei pääse syntymään. Mikäli on tarpeen käyttää kahta eri potentiaalin omaavaa metallia, voidaan metallien jännitesarjan perusteella arvioida syöpymisnopeutta. Mitä kauempana sarjalla metallit sijaitsevat, sitä nopeampaa syöpyminen on. Galvaaniselta korroosiolta voidaan välttyä valitsemalla kosketuksissa olevat eri metallit mahdollisimman läheltä toisiaan galvaaniselta jännitesarjalta, jolloin syöpyminen on lähestulkoon olematonta, tai eristämällä metallipari toisistaan, esimerkiksi erottamalla teräspultti kupariputkesta muovisella pultin aluslaatatalla (Schweitzer 2007b, 10). Korroosionopeuteen vaikuttaa oleellisesti myös anodisen ja katodisen alueen suhteellinen kokoero (Roberge 2008, 176; Schweitzer 2007b, 9). Korroosionopeus voi olla jopa 100–1000-kertainen anodin pinta-alan ollessa huomattavasti katodin pinta-alaa pienempi verrattuna metallipariin, joissa on samat pinta-alat (Schweitzer 2007b, 9).

Toinen keino galvaaniselta syöpymiseltä suojautumiseen on katodinen suojaus, joka on sähkökemiallinen korroosionestomenetelmä, jossa suojattavan materiaalin potentiaalia alennetaan negatiiviseen suuntaan niin paljon, ettei korroosiota pysty syntymään. Potentiaalialuetta, jossa syöpymistä ei pysty tapahtumaan, kutsutaan immuunialueeksi. (Javaherdashti 2008; Punakallio & Pitkänen 2008) Tämä alue on jokaiselle materiaalille ominainen potentiaalialue. Kuvassa 6.6 on esitetty teräksen potentiaali-pH –kuvaaja, eli Pourbaix-diagrammi. Pourbaix-diagrammi kuvaa aineen eri yhdisteiden termodynaamisia stabiiliisuusalueita, mutta ne eivät kerro mitään reaktionopeuksista. Kuvaajassa raudan immuunialue sijaitsee alareunassa. Immuunialue on mahdollista saavuttaa kaikilla pH-arvoilla potentiaalin ollessa tarpeeksi alhainen. Passiivialue sijaitsee teräksellä laajalla pH-alueella. Korkeilla pH:n arvoilla raudan korroosion aktiivialue käytännössä loppuu tavanomaisissa ympäristöissä, jolloin raudan liukeneminen on vähäistä. Yleisesti ottaen lämpötilan nousu aktivoi korroosioreaktioita. Lisäksi elektrolyyttiin liuenneet epäpuhtaudet, kuten kloridi- ja sulfaatti-ionit sekä hiilidioksidi, saattavat vaikuttaa huomattavasti Pourbaix-diagrammin muotoon. Esimerkiksi magnetiitin (Fe_3O_4) muodostamaa passiivialuetta ei muodostu kloridi-ionien läsnä ollessa. (Siitonen 2004b).

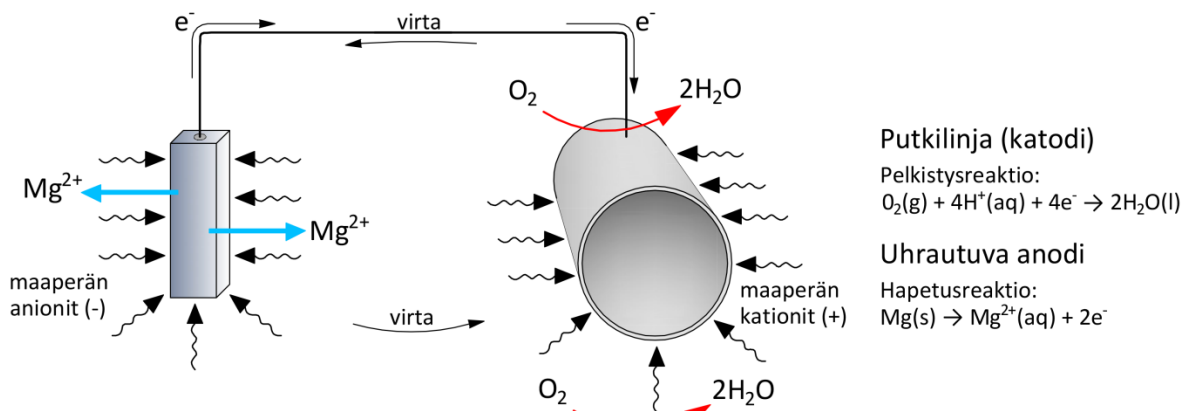
Materiaalin potentiaalia voidaan alentaa käyttämällä ulkoista virtalähdettä tai uhrautuvia anodeja. Uhrautuva anodi on virtapiiriin lisättävä ylimääräinen, epäjalosta metallista, valmistettu elektrodi, joka syöpyy syntyneen sähkökemiallisen parin vuoksi. Virtapiirillä tarkoitetaan tässä suojattavan metallin, uhrautuvan anodin ja näiden välisen elektrolyytin kokonaisuutta, jossa varaukset pystyvät vapaasti liikkumaan. Elektrolyyttiliuoksessa varausta kuljettavat anionit ja kationit. (Punakallio & Pitkänen 2008). Katodinen suojaus toimii niin kauan, kuin virtapiirissä kulkee virta. Potentiaalieron vuoksi anodi luovuttaa elektroneja ja

syntyneet metalli-ionit liukenevat tai reagoivat ilman hapen, veden ja joissain tapauksissa hiilidioksidin kanssa muodostaen korroosiotuotteita. Tämän vuoksi anodimetalli syöpyy. Virta kulkee piirissä, kunnes anodi on syöplynyt kokonaan pois.



Kuva 6. 6 Raudan korroosipotentialikuvaaja (muokattu lähteestä Hinds 1996).

Uhratuvien anodiien käyttö on yleistä maaperän putkilinjojen katodisessa suojauksessa. Tässä useimmiten sinkki- tai magnesiumanodi kiinnitetään teräsputken runkoon, jolloin teräkseen verrattuna epäjalompi metalli alentaa teräksen potentiaalia luovutettujen elektronien avulla. Uhrimetallin käyttö ei siis poista galvaanista syöplymistä vaan ohjaa sen suuntaa vaikuttamaan haluttuun kappaleeseen, joka on mahdollista vaihtaa tarvittaessa uuteen. Kuvassa 6.7 on esitetty periaatekuva putkilinjojen katodisesta suojauksesta käyttäen ulkoista anodia. Katodinen suojaus on osoittautunut toimivaksi ja pitkäaikaiseksi korroosionestomenetelmäksi vedessä olevien teräsbetonirakenteiden sekä maahan upotettujen putkilinjojen ja muiden rakenteiden suojauksessa (Punakallio & Pitkänen 2008).

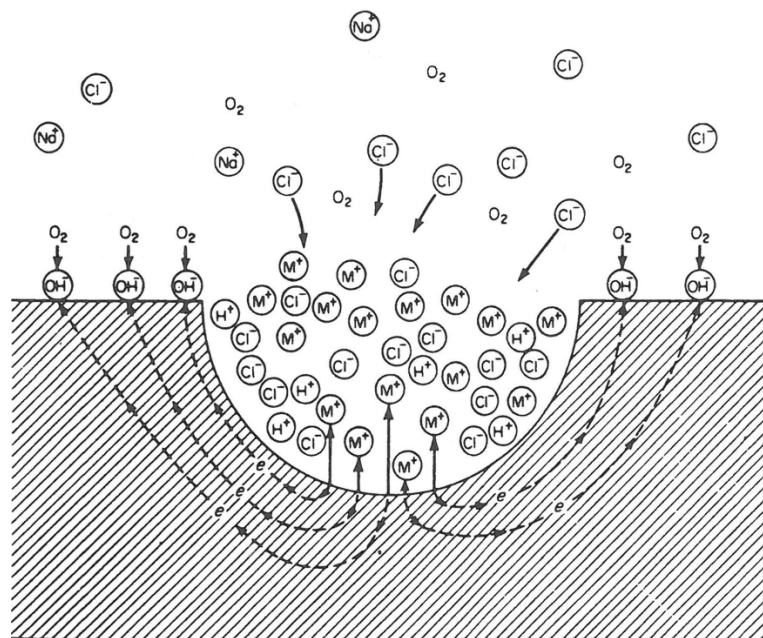


Kuva 6. 7 Putkilinjan katodisen suojauksen periaate käyttäen uhrautuvaa anodia (muokattu lähteestä Averill & Eldredge 2013, 1794).

6.3.2 Pistekorroosio, kuoppakorrosio (Pitting)

Pistekorroosio on yksi yleisimmistä paikallisen korroosion tyypeistä. Sen lisäksi, että pistekorroosiota voidaan pitää omana korroosiotyyppinä, sitä tavataan myös usein muiden korroosiotyyppien yhteydessä. Pistekorroosio on yleensä seurausta siitä, että passiivikerros tuhoutuu paikallisesti, kuoppakorrosio taas siitä, että yleisen korroosion sijasta korrosio keskittyy paikallisesti pieniin alueisiin, jolloin pieniä määriä metallia syöpyy muodostaen syöpmiskohtiin kuoppia. Paikallisesti syöpyneillä alueilla vesi seisoo tai virtaa hitaasti, jolloin muodostuneet pienet kraatterit ja kuopat voivat ajan saatossa toimia muiden korroosiotyyppien, kuten rakokorroosion, alkupisteinä. (Roberge 2008, 155; Schweitzer 2007b, 12).

Tyypillisesti pistekorroosio esiintyy kuoppakeskittyminä, jotka syntyvät ympäristön aggressiivisten ionien, kuten kloridi-ionien, vaurioittaessa passiivikerrosta, jonka seurauksena elektrolyyttiliuoksen anionit hakeutuvat liuenneiden metalli-ionien lähelle kiihdyttäen liukenemista entisestään (Fontana 1987, 67–68). Kuvassa 6.8 on esitetty kloridi-ionien aiheuttaman pistekorroosion mekanismi.



Kuva 6. 8 Kloridi-ionien aiheuttaman pistekorroosion mekanismi (Fontana 1987, 67).

Pistekorroosiota pidetään yleisesti vaarallisempana kuin tasaista korroosiota sen hankalan havaittavuuden ja ennustettavuuden vuoksi. Huonon ennustettavuuden vuoksi pistekorroosion ennaltaehkäiseminen on ongelmallista. (Roberge 2008, 155). Havaittavuutta hankaloittaa etenkin syöpmään jääneet korroosiotuotteet. Pistekorroosio voi olla merkittävä rakenteen heikentymisen syy sellaisissa kohteissa, joissa korroosiosuojaus perustuu vain yleisen korroosion torjuntaan sekä erityisesti esimerkiksi pehmeään maapohjaan asennetuilla paaluilla, joissa nurjahdus määrää mitoituskuorman (Törnqvist 2004).

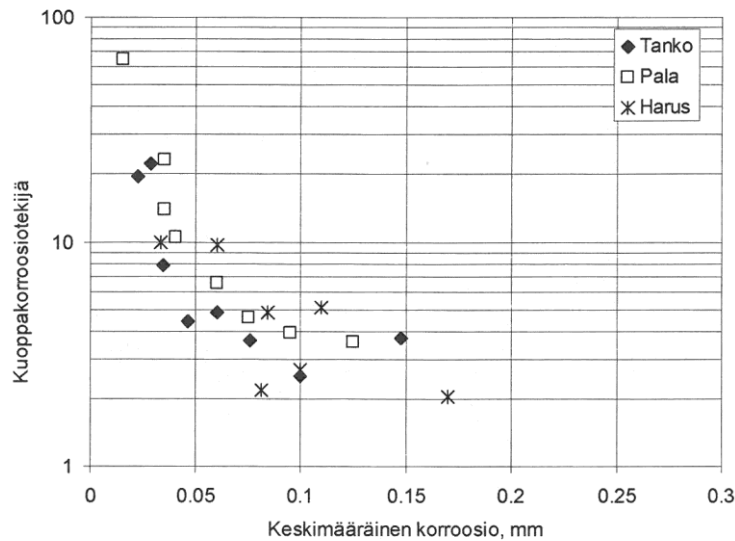
Pistekorroosio, kuten rakokorroosio, on tyypillinen korroosiotyyppi metalleilla, joiden korroosiosuoja perustuu passiivikerroksen syntymiseen. Tällaisia metalleja ja metalliseoksia ovat esimerkiksi alumiinit, ruostumattomat teräkset ja kuparimetallit. Teräksillä ja valuraudoilla pistekorroosio voidaan määritellä metallin syöpmän maksimiarvona, mikäli se

poikkeaa merkittävästi tasaisen korroosion syöpmästä (Törnqvist 2004). Kuoppakorroosion käsittelyä varten Törnqvist (2004) on esittänyt empiiriseen aineistoon perustuvan kaavan, jolla voidaan arvioida kuoppakorroosion ja yleisen korroosion yhteyttä (kuva 6.9). Kaava määrittelee niin sanotun kuoppakorroosiotekijän, v , joka saadaan kaavalla 1:

$$v = \frac{s_{kmax} - s_y}{s_y} \cdot 100 \% \quad (1)$$

missä v on kuoppakorroosiotekijä [-]
 s_{kmax} on maksimi kuoppasyvyys [mm]
 s_y tasaisen syöpmisen syvyys [mm]

Kuvan 6.9 perusteella tarkastellulla aineistolla on havaittu syöpmisen alkavan usein pistesyöpmillä, jolloin muodostuneiden kuoppien syvyys on suuri verrattuna tasaiseen syöpmiseen. Kuoppien lukumäärän kasvaessa ja tasaisen korroosion edetessä kuoppien syvyyden ja yleisen korroosion välinen suhde pienenee, vaikka kuoppien maksimisyvyys kasvaa edelleen. (Törnqvist 2004). Maksimipistesyöpmä voidaan arvioida tämän perusteella olevan ajansaatossa noin kaksinkertainen tasaiseen syöpmään nähden, ellei pistesyöpmän kuopissa synny edellytyksiä muille korroosiotyypeille, kuten piilo-, eli rakokorroosiolle.



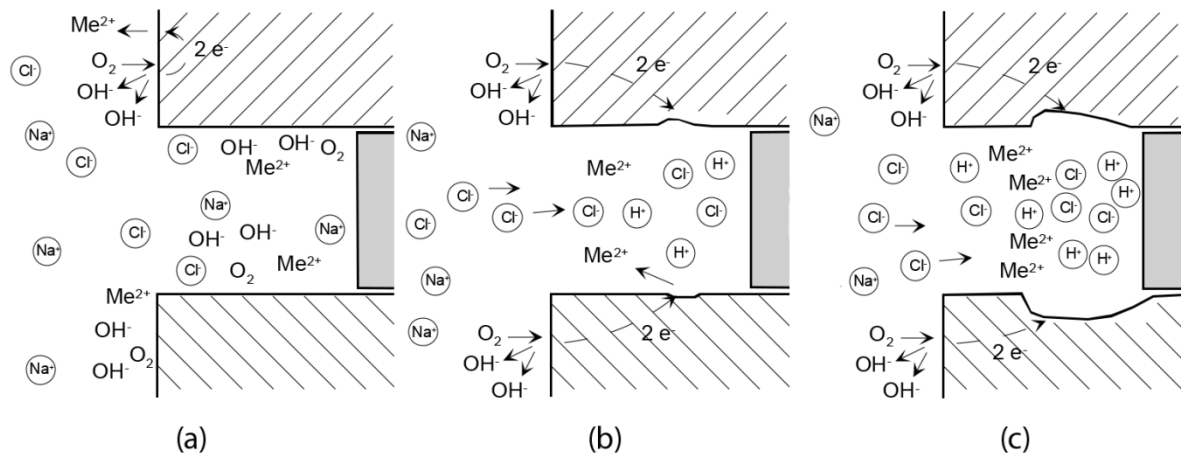
Kuva 6. 9 Kuoppakorroosiotekijän ja keskimääräisen korroosion yhteys (Törnqvist 2004).

6.3.3 Piilo- eli rakokorroosio (Crevice Corrosion)

Piilokorroosio on paikallinen korroosiotyyppi, jota esiintyy metallipinnalla erilaisten korroosiotuotteiden sekä muiden saostumien ja likakertymien alla. Piilokorroosiota nimitetään myös rakokorroosioiksi, sillä tämän korroosiotyyppin yksi esiintymisalue on ahtaat raot, kolot, syvennykset ja kaikki sellaiset alueet, joihin hapen pääsy on estynyt. Etenkin ahtaat raot, joihin neste pääsee kerääntymään, mutta jossa se ei pysty virtaamaan, ovat erityisen alttiita rakokorroosiolle. (Schweitzer 2007b, 10). Rakoja ja koloja syntyy esimerkiksi materiaalin pinnan naarmuntuessa tai jonkin voiman aiheuttamina kolhuina. Yleinen syy piilokorroosion esiintymiselle on happikonsentraatioerot paikallisella alueella (Schweitzer 2007b, 10).

Piilokorroosiota voi esiintyä millä tahansa metallilla ja missä tahansa korroosioympäristössä. Erityisesti metallit, joiden korroosiosuoja perustuu passiivikerroksen syntymiseen metallipinnalle, kuten alumiini ja ruostumaton teräs, ovat tyypillisiä piilokorroosion uhreja. Kloridi-ionien läsnäolo korroosioympäristössä, esimerkiksi merivedessä, lisää piilokorroosion voimakkuutta huomattavasti. (Schweitzer 2007b, 10).

Piilokorroosio muodostuu tyypillisesti kolmessa vaiheessa (kuva 6.10). Ensimmäisessä vaiheessa rakoon jäänyt vesi, joka ei pääse virtaamaan ulos raosta, jää seisomaan, jolloin sen sisältämä happi reagoi raon metallien kanssa. Tällöin metalli-ionit liukenevat raon veteen samalla vapauttaen elektronit rakoa ympäröivälle ehjälle metallipinnalle. Toisessa vaiheessa vapaat elektronit pyrkivät pelkistämään virtaavan veden happimolekyylit, jolloin korroosiota alkaa tapahtua happikonsentraatioerosta johtuen raon liuoksen (anodin) ja raon ulkopuolisen metallipinnan (katodin) välillä. Lisäksi raossa seisovan anodiliuoksen pinta-ala on huomattavasti pienempi kuin rakoa ympäröivän ehjän metallipinnan, jonka seurauksena raossa tapahtuva korroosio voi olla hyvinkin aggressiivista ja edetä nopeasti. Viimeisessä vaiheessa metalli-ionien hydrolyysissa, eli metalli-ionien reagoissa vesimolekyylin kanssa, muodostuu metallihydroksideja sekä vapautuu protoneja (H^+) liuokseen, jolloin raossa syntyy erittäin happamat olosuhteet. Liuoksen pH voi laskea paikallisesti todella radikaalisti lisäten korroosiota useilla metalleilla entisestään. Syntyneet korroosiotuotteet saostuvat rakoon sulkien anodiliuoksen metallin sisälle. Lisäksi hapan ympäristö voi vetää puoleensa negatiivisesti varautuneita ioneja, kuten klorideja ja sulfaatteja, jotka itsessään voivat olla joillekin metalleille korrodoivia. (Roberge 2008, 166).



Kuva 6. 10 Rakokorroosion vaiheet (muokattu lähteestä Aromaa 2014b).

6.3.4 Raerajakorroosio (Intergranular Corrosion)

Raerajakorroosio on paikallisen korroosion muoto, jossa syöpyminen kulkee metallin pinnalta alkaen metalliseoksen raerajoja pitkin syvemmälle. Raeraja usein määräytyvät metalliseoksen eri metallien välillä. Tällöin syöpymistä edistää eri metallien potentiaalierot. Potentiaalierot aiheuttavat tällöin galvaanista syöpymistä raerajoilla. Raerajakorroosiolle on tyypillistä, että siihen liittyvä sähkökemiallinen korroosioprosessi voi vaihdella erityyppisillä metalliseoksilla. (Roberge 2008, 180). Raerajakorroosio etenee usein hyvin nopeasti. Lisäksi se ulottuu materiaalissa syväälle, jolloin kappale menettää nopeasti lujuusominaisuudet ilman merkittävää painohäviötä. (Schweitzer 2007b, 8).

Tyypillisesti raerajakorroosion esiintymiseen vaikuttavia tekijöitä ovat metalliseoksen alkuaineiden tai yhdisteiden eriytyminen, kuten alumiiniseoksilla tai nikkelikromiseoksilla, metalliseoksessa toisen alkuaineen merkittävä keskittymä, kuten messingillä, sekä metalliseoksen korroosiota torjuvien ainesosien puute raerajalla, kuten ruostumattomilla teräksillä. Metalliseosten yhteydessä nämä tekijät usein aiheutuvat lämpökäsittelystä, esimerkiksi hitsauksen ja jännityksen poiston jälkeen. (Schweitzer 2007b, 8).

6.3.5 Eroosiokorroosio (Erosion Corrosion)

Eroosio-sana viittaa materiaalin kulumiseen mekaanisen voiman vuoksi. Eroosiokorroosio kutsutaan sellaisia metallien korroosioita, jotka nopeutuvat huomattavasti eroosioon vaikuttavien voimien vuoksi. (Schweitzer 2007b, 15). Yksi tyypillinen eroosiokorroosiota aiheuttava voima on veden tai kaasun virtaus, jonka vuoksi eroosiokorroosiota kutsutaan myös nimellä virtauksen aiheuttama korroosio. Veden tai kaasun virtausnopeuden kasvaessa metallipinnan passiivikerros vaurioituu, jonka seurauksena metalli pyrkii hapettumaan tältä alueelta luoden uuden passiivikerroksen. Passiivikerros ei pysty muodostumaan metallin pintaan kovan virtauksen vuoksi, jolloin metallin liukeneminen jatkuu. (Roberge 2008, 185).

Eroosiokorroosion voimakkuuteen ja etenemisnopeuteen vaikuttaa useita eri tekijöitä. Virtausnopeus on tavallisin eroosiokorroosioon vaikuttava tekijä, jonka vuoksi useimmilla putkivalmisteilla on määrätty enimmäisvirtausnopeus. Virtausnopeuden lisäksi muun muassa turbulenttinen virtaus, maamateriaalien kulkeutuminen veden mukana sekä lämpötila vaikuttavat eroosiokorroosion voimakkuuteen. (Schweitzer 2007b, 15). Maaperässä olevien putkien ulkopuolella eroosiokorroosion vaatimaa virtausnopeutta ei normaaliolosuhteissa saavuteta. Eroosiokorroosiota tavataankin useimmiten putken sisällä liikkuvan nesteiden tai kaasun virtauksesta johtuen.

Tehokkaimmat keinot eroosiokorroosion torjuntaan ovat virtausnopeuden laskeminen, turbulenttisten virtausten vähentäminen tai poistaminen rakennemuutoksilla, kovempien materiaalien valinta sekä eroosiokorroosiolle alttiiden alueiden huolellinen suunnittelu ongelman poistamiseksi.

6.3.6 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking)

Jännityskorroosiolla tarkoitetaan syövyttävässä ympäristössä staattisen vetojännityksen alaisena olevan rakenteen haurasta murtumista. Ilman ympäristön vaikutusta jännitys pelkästään ei riitä aiheuttamaan rakenteen murtumista. Jännityskorroosioon vaikuttava korrodoiva ympäristö vaihtelee materiaaleittain. Esimerkiksi joillain ruostumattomilla teräslauduilla korkean lämpötilan kloridiliuos on yksi tunnetuimmista jännityskorroosion aiheuttajista. Myös kuumat väkevät emäkset voivat yhdessä ulkoisten rasitusten kanssa aiheuttaa jännityskorroosiota. (Siitonen 2004c; Nikula 2004; Kyröläinen 2004).

Jännityskorroosioon harvoin yhdistetään suurempaa materiaalin syöpymistä ja painohäviötä, jotka ovat tyypillisiä useilla korroosimuodoilla. Jännityskorroosio nopeutuu selkeästi lämpötilan noustessa. Useilla materiaaleilla jännityskorroosion esiintyminen edellyttää korkeaa lämpötilaa. Esimerkiksi kloridien aiheuttamat jännityskorroosiot ovat käytännössä harvinaisia alle +60 °C lämpötilassa. (Kyröläinen 2004, 467–468).

Syövyttävän ympäristön lisäksi jännityskorroosio edellyttää aina staattista vetojännitystä rakenteessa. Vetojännitysten aiheutuminen edellyttää ulkoista kuormitusta tai sisäistä jän-

nitystä. Ulkoisia kuormituksen lähteitä ovat esimerkiksi staattiset kuormitukset, voimakkaat lämpötilan muutokset tai jopa ruuviliitosten kiristysvoimat. Sisäisiä jännityksiä rakenteeseen aiheutuu esimerkiksi kylmämuokkauksesta, lämpökäsittelystä tai hitsauksesta. Rakenteeseen kohdistuvan vetojännityksen on ylitettävä materiaalille ominainen rajajännitys, jotta jännityskorroosiota voi rakenteessa esiintyä. Rajajännitys saattaa materiaalista riippuen olla hyvinkin alhainen murtolujuuteen verrattuna. Joissain tapauksissa jännityskorroosiota on havaittu tapahtuvan jännityksillä, jotka ovat vain 10 % materiaalin myötörajan. (Siitonen 2004c, 117–118).

Jännityskorroosiota pidetään yleisesti vaarallisena, sillä sen havaitseminen on hankalaa. Usein jännityskorroosio aiheuttaa hiushalkeamia, joita on hankala havaita paljaalla silmällä. Maaperässä sijaitsevat rakenteet kuitenkin harvoin joutuvat altistumaan jännityskorroosion edellyttämälle korroosioympäristölle. Jännityskorroosion riski esiintyy putkirakenteilla, jotka kuljettavat kuumaa nestettä, kuten lauhdevesi- tai kaukolämpöputket, joiden eristäminen on epäonnistunut tai vioittunut. (Nikula 2004, 201).

6.3.7 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue)

Rakenteen joutuessa toistuvan värähtelyn, vaihtosuuntaisen kuormituksen tai lämpötilojen vaihtelun alaiseksi materiaalin väsymislujuus määrittelee rakenteen kestoajan. Korroosioympäristössä väsymislujuus on huomattavasti matalampi kuin se olisi ilman korroosiotekijää. Korroosioväsymisellä ja jännityskorroosiolla on useita samantyyppisiä piirteitä ja näitä tavataan usein samoilla materiaaleilla samantyyppisissä korroosioympäristöissä. (Siitonen 2004c, 122).

Korroosioväsymistä esiintyy etenkin ympäristöissä, joissa materiaali muutenkin syöpyisi eri korroosionmuotoina, kuten pistesyöpymänä. Tällöin materiaalin pinnan pienet korroosiokeskittymät myötävaikuttavat jännitysten kasvamiseen syöpyneemillä alueilla. Jännityskorroosion tavoin tietyt ruostumattomat teräkset ovat erittäin alttiita korroosioväsymiselle kloridipitoisessa ympäristössä. (Siitonen 2004c, 122).

Korroosioväsymistä tavataan maaperässä sijaitsevissa rakenteissa suhteellisen vähän. On kuitenkin mahdollista, että putkistojen sisäpuolella esiintyvä sisäpaineen vaihtelu, epätasaiset höyry- tai nestevirtaukset sekä putkistojen ja säiliöiden lämpölaajenemiserosta aiheutuvat toistuvat mekaaniset rasitukset voivat pitkällä aikavälillä aiheuttaa korroosioväsymistä. (Siitonen 2004c, 122–123).

6.3.8 Valikoiva liukeneminen (Selective Leaching)

Valikoiva liukeneminen (myös valikoiva eli selektiivinen syöpyminen tai korroosio) on periaatteeltaan melko yksinkertainen korroosionmuoto, jota esiintyy usein eräillä metalliseoksilla. Valikoivassa liukenemisessä metalliseoksen jokin ainesosa liukenee muita ainesosia herkemmin usein jo heikosti syövyttävässä ympäristössä. Liukenemisen syynä on sekä liukenevan ainesosan heikko kemiallinen kestävyys että ainesosien välinen galvaaninen korroosio. Valikoivan liukenemisen vuoksi rakenteeseen muodostuu hauras, huokoisen rakenne. (Siitonen 2004c; Nikula 2004).

Tunnetuin valikoivan liukenemisen esiintymismuoto on korkean sinkkipitoisuuden omaavilla messingeillä tapahtuva sinkinkato, jossa sinkkipitoisuuden ylittäessä 15 % alkaa epäjalompi sinkki liueta lämpimän ja kostean ympäristön vaikutuksesta jättäen jäljelle huokoisen kuparirakenteen. Tyypillisesti sinkinkatota esiintyykin lämminvesiverkostossa käytettä-

essä vääriä messinkilaatuja. Vastaavanlaista selektiivistä liukenemista esiintyy myös alumiinipronseilla sekä pallografiittivaluraudoilla. Valuraudoissa rauta saattaa liueta syövyttävän ympäristön vuoksi, jolloin jäljelle jää hauras sienimäinen grafiittirakenne. Valuraudan selektiivistä liukenemista kutsutaan yleisemmin myös raudankadoksi tai grafitoitumiseksi. (Nikula 2004; Henrikson 2004). Grafitoitumisen yhteydessä on tyypillistä, että korroosiotuotteet kiinnittyvät jäljelle jääneeseen grafiittirakenteeseen, joka toimii passiivisena kerroksena ja estää jatkuvaa syöpymistä (Roberge 2008).

Valikoivalta liukenemiselta voidaan suojautua oikeilla materiaalivalinnoilla, vähentämällä ympäristön korrodoivaa vaikutusta sekä katodisella suojauksella. Tällöin metalliseoksen potentiaali siirretään ulkoisen virtalähteen avulla negatiiviseen suuntaan, jolloin liukenemista ei pääse tapahtumaan. (Nikula 2004, 189) Maaperässä selektiivinen liukeneminen on mahdollinen korroosiotyyppi esimerkiksi valurautaputkilla suolapitoisessa maaperässä. Esimerkiksi sisämaahan työntyvä merivesi voi aiheuttaa valuraudan selektiivistä liukenemistä (Nikula 2004, 214). Myös korkean suolapitoisuuden tuhkat ja rikinpoiston lopputuote voivat aiheuttaa valuraudan valikoivaa syöpymistä.

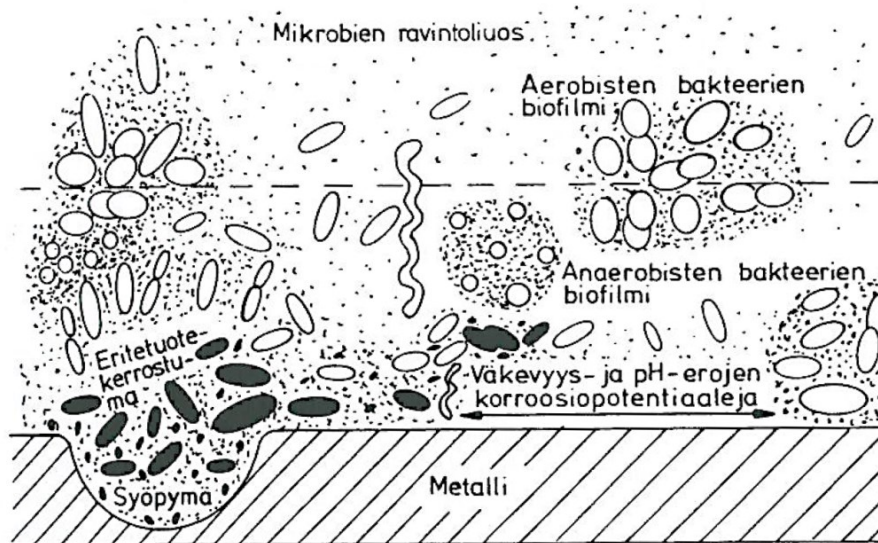
6.3.9 Mikrobiologinen korrosio (Microbiologically Influenced Corrosion)

Mikrobiologiseksi korroosioksi (engl. *microbiologically influenced corrosion, MIC*) kutsutaan yleisesti mikro-organismien suoraan tai välillisesti aiheuttamaa tai kiihdyttämää korroosiota (Nikula 2004; Javaherdashti 2008). Mikrobiologisen korroosion yhteydessä mikro-organismeilla tai mikrobeilla tarkoitetaan tavallisesti bakteereja mutta myös erilaisia leviä, jäkäliä ja sieniä. Tarkempia määritelmiä mikrobiologiselle korroosiolle löytyy useissa lähteissä. Mikrobiologiseen korroosioon kuitenkin liitetään useita yhteisiä tekijöitä. (Javaherdashti 2008).

Mikrobiologinen korrosio on sähkökemiallinen prosessi, jossa mikrobit pystyvät vaikuttamaan korroosion kehittymiseen, voimakkuuteen ja laajuuteen. Pelkkä mikro-organismien läsnäolo ei kuitenkaan aiheuta korroosiota, vaan mikrobiologiseen korroosioon syntymiseen vaikuttaa oleellisesti energianlähde, elektronien luovuttaja ja vastaanottaja sekä veden läsnäolo. (Javaherdashti 2008, 30). Jo hyvin pieni määrä vettä riittää mikrobien elinympäristöksi. Nopeimmillaan mikrobikasvu on lämpötila-alueella +20 – +40 °C, mutta jatkuu joillain mikrobeilla aina +75 °C asti. (Salkinoja-Salonen 2004).

Energianlähteeksi mikro-organismit voivat käyttää useita eri aineita ja yhdisteitä ja joissain tapauksissa auringon valoa. Sivutuotteet, joita bakteerit tuottavat voivat olla erittäin hapettavia, kuten orgaanisia happoja tai pelkistettyjä metalli-ioneja, jotka edesauttavat paikallisesti muita korroosiotyyppejä, kuten rakokorroosiota. (Javaherdashti 2008, 36).

Usein mikrobiologisen korroosion aiheuttavat sulfaatteja pelkistävät bakteerit (engl. *sulfate reducing bacteria; SRB*), jotka toimivat anaerobisessa eli hapettomassa tilassa, esimerkiksi vedellä kyllästetyssä savimaassa, jossa tapahtuu orgaanista hajoamista (Rämö 1999a; Schweitzer 2007b, 21). Kiinnittyessään materiaalin pintaan mikro-organismit luovat eliökalvon eli biofilmin (kuva 6.11), joka mahdollistaa anaerobisen ympäristön normaalisti aerobisessa ympäristössä (Javaherdashti 2008, 37). Mikrobiologista korroosiota on todettu tapahtuvan myös muovimateriaaleilla. Wagner et al. (1994) tekemien tutkimusten perusteella etenkin sulfaatteja pelkistävien bakteerien toiminta aiheuttaa nopeasti rakenteellisen lujuuden heikentymistä useilla polymeerilaaduilla. (Little & Lee 2007).



Kuva 6. 11 Mikrobiologisen korroosion syntyperiaate (Nikula 2004).

Mikrobiologiselta korroosiolta voi tapahtua lähes missä tahansa ympäristössä, kuten maaperässä, makeassa vedessä sekä merivedessä. On arvioitu mikrobiologisen korroosion aiheuttavan jopa 20 % kaikesta korroosion aiheuttamasta vahingosta. Lisäksi, esimerkiksi Yhdistyneissä kuningaskunnissa joka kymmenennen korroosioauriotapauksen arvioidaan aiheutuneen mikro-organismien toiminnasta. (Javaherdashti 2008, 31).

Mikrobiologiselta korroosiolta on mahdollista suojautua. Harvoin kuitenkaan ennaltaehkäisevää suojautua tehdään, vaan suojauskeinot keskittyvät jo alkaneen korroosion lieventämiseen ja pysäyttämiseen vaikuttamalla mikro-organismien elinympäristöön. Suojauskeinoja ovat esimerkiksi suojattavan materiaalin yhteydessä biomyrkkujen käyttö, UV-säteilyttäminen, ultraäänipuhdistus, katodinen suojaus, pinnoittaminen sekä biologiset keinot, kuten erityyppisten mikro-organismien käyttö, jotka tuhoavat tai estävät korrodoivien mikro-organismien toiminnan. (Javaherdashti 2008).

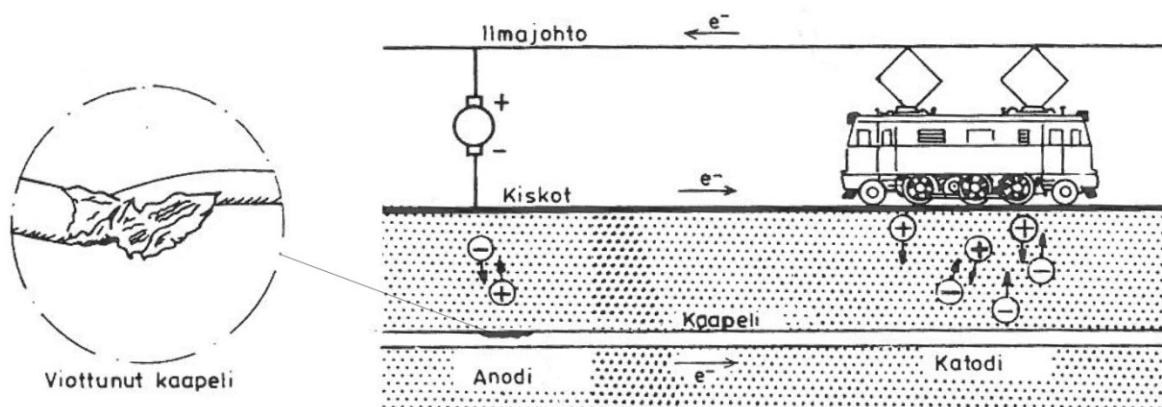
Tuhkarakenteita ei tämänhetkisen lainsäädännön mukaisesti voida käyttää pohjavedenpinnan alapuolella (Kiviniemi et al. 2012). Heikosti lujittuvista lentotuhkista sekä pohjatuhkista valmistetut rakenteet ovat usein hyvin vettä ja ilmaa läpäiseviä, jolloin mikrobiologisen toimintaympäristönä rakennetta voitaisiin verrata saman rakeisuuden omaavaan silttiin. Itsestään lujittuvien lentotuhkien sekä lentotuhkien ja rikinpoiston lopputuotteen tai kaupallisten sideaineiden ja lentotuhkien seosten veden- ja ilmanläpäisevyys on pieni, mikä mahdollisesti edesauttaa anaerobisten olosuhteiden kehittymistä tuhkarakenteessa. Sulfaatteja pelkistävien bakteerien toiminta on suurimmalta osalta estynyt aerobisessa ympäristössä. On kuitenkin mahdollista, että paikallinen anaerobinen ympäristö muodostuu metallin pinnalla esimerkiksi kolokorroosion aiheuttamiin syvänteisiin, jossa vesi ei pääse vapaasti virtaamaan tai bakteerien toiminnan vaikutuksesta syntyvien biofilmien sisälle.

Maaperän alkalisuuden lisäämisen on todettu heikentävän SRB -bakteerien toimintaedellytyksiä, jolloin tuhkarakenteen korkea pH edistää suojautua SRB -bakteerien toimintaa vastaan. Nikula (2004) on esittänyt mikrobien toiminnan olevan mahdollista pH-alueella 1–11, jonka perusteella tuoreessa korkean alkalisuuden omaavassa tuhkarakenteessa mikrobiologinen korroosio ei olisi mahdollista. Fontana (1986) on taulukoinut eri bakteerien toiminta-

ta ympäristöjä ja esimerkiksi usein mikrobiologisen korroosion aiheuttajaksi todettu sulfaatteja pelkistävien bakteerien toiminta rajoittuu pH-alueelle 4,8–9. Etenkin rikinpoiston lopputuotetta käytettäessä rakenteissa esiintyy runsaasti sulfaatteja, jotka toimivat sulfaatteja pelkistävien bakteerien energianlähteenä. Aerobisten rautabakteerien toiminta estyy pH-arvon ylittäessä 8,2. Pääsääntöisesti kuitenkin sulfaatteja pelkistävien bakteerien toiminta on massiivisissa tuhkarakenteissa estynyt johtuen tuhkien korkeasta pH-arvosta sekä matalan hapettumis-pelkistymispotentiaalın vuoksi. (Havukainen et al. 1987). Hapettumis-pelkistymispotentiaalista, eli redoxpotentiaalista, on kerrottu enemmän luvussa 6.4.2.

6.3.10 Hajavirtakorroosio (Stray Current Corrosion)

Hajavirroiksi kutsutaan muita kuin varsinaisen virtajohtimen tai virtapiirin kautta kulkevia sähkövirtoja (Nikula 2004). Mikäli putkilinjojen tai muun metallisen materiaalin läheisyydessä esiintyvissä rakenteissa kulkee sähkövirtaa, on mahdollista, että putkilinjaan tai muihin metallirakenteisiin indusoituu hajavirtoja (Rämö 1999a). Lisäksi induktiivinen kytkentä putkijohdon ja voimajohdon välillä on mahdollista muodostua, mikäli ne kulkevat pitkän matkaa samansuuntaisina tai risteävät pienessä kulmassa (Aromaa 1996). Kuvassa 6.12 on esitetty hajavirtojen syntymisen periaate kaupunkialueella, jossa hajavirtoja syntyy esimerkiksi raitiovaunuliikenteen virtajohtojen ja kiskojen välisestä suljetusta virtapiiristä.



Kuva 6. 12 Hajavirtojen aiheuttama korroosio kaupunkiympäristössä (muokattu lähteestä Nikula 2004).

Hajavirrat pyrkivät purkautumaan ympäröivään maahan pienimmän ominaisvastuksen alueelta aiheuttaen purkautumiskohtiin voimakasta syöpymistä (Aromaa 1996; Rämö 1999a). Hajavirtojen korrodoiva vaikutus perustuu anodipinnalla galvaniseen syöpymiseen ja katodipinnalla välillisesti ympäröivän elektrolyytin pH:n nousuun, jolloin emäkselle arat suoja-pinnoitteet ja metallit voivat vahingoittua (Nikula 2004, 170).

Hajavirroilta suojaautuminen vaatii usein ennaltaehkäiseviä toimia. Näistä merkittävimmät keinot ovat luotettavan maadoittamisen suorittaminen varsinaista virtajohtoa ympäröivien rakenteiden osalta, sähköjohtojen, -komponenttien ja -laitteiden eristäminen muista rakenteista sekä rakentamalla putkilinja erillisistä, toisistaan sähköisesti eristetyistä osista. Lisäksi hajavirtojen poistaminen on mahdollista ulkoisella virtalähteellä tai niiden johtamisella pois suojaavalla toisella johtimella, kuten suojaputkella. (Aromaa 1996).

6.4 Korroosio maaperässä

6.4.1 Maaperän korroosiomekanismi

Maaperän aiheuttama tai maaperässä aiheutuva korroosio tapahtuu usean eri korroosiotekijän yhteisvaikutuksesta, jonka vuoksi se on eräs monimutkaisimmista ja vaikeasti ennakoitavista korroosioympäristöistä (Rämö 1999a; Korhonen & Hietanen 2004; Jack & Wilmott 2011). Maaperän korroosiovaikutukselle alttiita rakenteita ovat tyypillisesti öljyä, kaasua ja vettä kuljettavat putkilinjat, telekaapelit, maanalaiset säiliöt, kuten huoltoasemien yhteydessä olevat bensiini- ja öljysäiliöt, puhelin- ja voimansiirtolinjojen ankkurointijärjestelmät, teräksiset tierummut sekä teräspaalut siltojen ja rakennusten perustuksissa. Yhteistä näille rakenteille on niiden vaatima pitkä käyttöikä, jopa useita vuosikymmeniä, jonka vuoksi korroosiokestävyyteen tulee kiinnittää erityistä huomiota. (Roberge 2008, 385–387). Yleisesti syöpyminen näissä rakenteissa kohdistuu metalliosiin.

Metallien korroosio maaperässä on luonteeltaan sähkökemiallista. Jalostetut metallit pyrkivät palauttamaan metallin vähäenergiseen metallimalmin kaltaiseen tilaan hapettumis-pelkistymisreaktioiden kautta. Hapettumis-pelkistymisreaktiossa toinen aineista (anodi) hapettuu luovuttaen yhden tai useamman elektronin toiseen aineeseen (katodi) vastaanottaessa nämä. Hapettumista ei voi tapahtua ilman pelkistymistä eikä pelkistymistä ilman hapettumista. Anodi- ja katodipintoja aiheuttavista tekijöistä riippuen korroosio maaperässä voi olla yleistä tai paikallista. (Korhonen & Hietanen 2004).

Maaperässä tapahtuvan korroosion voimakkuus ja sen esiintymismuoto vaihtelevat erityyppisissä maaperissä huomattavasti (Fontana 1986, 383). Yleinen korroosio tapahtuu metallin pinnan ja maaperässä esiintyvän hapen välillä tapahtuvien hapettumis-pelkistymisreaktioiden vuoksi. Anodipinnalla hapettava metalliatomi luovuttaa yhden tai useamman elektronin elektrolyyttille eli maaperässä esiintyvälle vedelle, jolloin metalliatomi muuttuu ioniksi ja liukenee. Samanaikaisesti katodipinnalla tapahtuu vedessä esiintyvän hapen pelkistymisreaktio. Muodostuneista ioneista yhdistyy metallioksidia, joka raudan ja rautaseosten yhteydessä tunnetaan yleisesti ruosteena. Suojaamattomilla metalleilla korroosio maaperässä aiheutuu lähes aina veteen liunneen hapen vuoksi. Tästä johtuen karkeissa maalajeissa, joiden hapenläpäisevyys on hyvä, aiheutuva korroosio on usein hyvin tasaista (Rämö 1999a). Epätasainen eli paikallinen korroosio on usein merkittävämpi maaperän syövyttävyyden kannalta.

Metallien paikallinen korroosio maaperässä on usein galvaanista tai hapen konsentraatioeroista johtuvaa korroosiota. Metallien galvaaninen korroosio perustuu korroosioparin syntymiseen kahden metallipinnan tai kahden metallin tai materiaalin välille. Korroosioparin syntymisen edellyttää potentiaaliero, joka klassisesti mielletään kahden eri potentiaalio-omaavan metallin välillä esiintyväksi ilmiöksi, sekä elektrolyytin läsnäoloa. Potentiaaliero voi esiintyä samassakin metallipinnassa esimerkiksi erilaisten hapettumis-pelkistymistäipumusten, pinnalla olevien kerrostumien tai liuoksen väkevyyserojen vuoksi. (Korhonen & Hietanen 2004, 317). Galvaaninen korroosio on yksi yleisimmistä maaperässä esiintyvistä korroosiotyypeistä ja se voi olla hyvinkin voimakasta kahden eri metallista valmistettujen kappaleiden liitoskohdassa, jolloin epäjalompi metalleista syöpyy. Galvaanisen korroosion vaikutus rajoittuu lähelle liitoskohtaa, minkä vuoksi se luokitellaan paikalliseksi korroosioksi.

Hapen konsentraatioeroista johtuvaa korroosiota esiintyy etenkin metallipinnan alueilla, joille hapen pääsy estyy, kuten savimaissa, mikäli samanaikaisesti toiset osat metallipinnasta ovat hyvän hapen läpäisykyvyn omaavassa karkeassa maalajissa (Korhonen & Hieta-nen 2004). Syöpymisnopeuksien on todettu olevan suurimpia epähomogeenisessä maa-aineksessa, jossa paikalliset potentiaalierot ovat riittävän suuria korroosiovaikutuksen esiintymiselle. Syöpymisnopeuksien on todettu olevan voimakkaampia myös häirityssä maaperässä verrattuna häiriintymättömään maaperään. (Fischer & Bue 1981; Miller et al. 1981; Leino et al. 1998; Jack & Wilmott 2011; Matsushima 2011). Näiden lisäksi ympäristöstä johtuvia korroosiotyyppejä maaperässä ovat myös mikrobiologisesta toiminnasta joh-tuva ja hajavirtojen aiheuttama korroosio, jotka voivat olla merkittäviä paikallisten syöpy-mien aiheuttajia. (Rämö 1999a)

Merkittävin mikrobiologisen korroosion esiintymisympäristöistä onkin maaperä, jolloin mikro-organismien maaperässä aiheuttamien ja edistämien korroosioiden merkittävyys kasvaa entisestään. (Javaherdashti 2008, 31). Vaikka mikro-organismien aiheuttama kor-roosio ei rajoitu vain maaperään, on se kuitenkin tärkeä osa maaperän korroosion ymmär-tämisen kannalta. Maaperän korroosiota aiheuttavaan ympäristöön, eli maaperän syövyttä-vyyteen, vaikuttaa oleellisesti myös maaperän ominaisuudet ja niiden paikalliset vaihtelut.

6.4.2 Maaperän syövyttävyyys

Maaperän syövyttävyyteen on tunnistettavissa useita eri vaikuttavia tekijöitä. Syövyttä-vyystekijät eivät ole toisistaan riippuvaisia, minkä vuoksi eri alueilla syövyttävyyteen vai-kuttavien tekijöiden läsnäolot voivat poiketa toisistaan hyvinkin paljon. Tämän vuoksi maaperällä tehtyjä korroosiokokeita voidaan yleensä soveltaa ainoastaan kyseisellä alueel-la, jossa havainnot on tehty. (Fontana 1986, 383). Selvittämällä alueen olosuhteet voidaan korroosioriskiä arvioida myös samantapaisissa olosuhteissa muilla alueilla.

Maaperän syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä ovat ainakin maaperän kosteus, lämpötila, pH-arvo, veden- ja ilmanläpäisevyys, happipitoisuus, elektrolyyttipitoisuus, hapetus-pelkistyspotentiaali sekä rikin ja kloorin eri yhdisteet, etenkin sulfaatti- ja kloridi-ionipitoisuudet. Näiden lisäksi maaperässä kulkevat hajavirrat sekä mikro-organismien kuten bakteerien esiintyvyys vaikuttavat merkittävästi maaperän paikalliseen syövyttävyy-teen. (Fontana 1986; Rämö 1999a).

Vesipitoisuus

Maaperän syövyttävyyteen vaikuttavista tekijöistä tärkeimmät ovat hapen ja veden läsnä-olo. Näiden läsnäolo on korroosion esiintymisen kannalta välttämättömät. Vesi luo edelly-tyksen elektrolyyttiliuoksen syntymiselle, joka on välttämätön osa sähkökemiallista kor-roosioreaktiota. Happi osallistuu useimpiin korroosioreaktioihin. Vedenpinta ei välttämättä pysy vakiona, vaan vaihtelee paikoittain paljonkin sadannan, kapillaarinousujen, osmoosin ja maapartikkelien sähköisen vuorovaikutuksen takia. (Roberge 2008, 390). Mereen täyte-tyillä maa-alueilla täyttömateriaali on usein karkeata täyttömaata, jolloin suoloja paljon sisältävä merivesi pääsee veden pinnan nousun vaikutuksesta työntymään jopa satoja met-rejä sisämaahan. Liikkuva vesi edesauttaa hapen liukenemista, jolloin hapen vaikutus kor-roosiossa korostuu.

Leino et al. (1998) ovat empiiriseen aineistoon perustuen todenneet korroosion olevan merkityksellisempää maaperän vesipitoisuuden ollessa 40–60 % välillä. Tätä pienemmillä vesipitoisuuksilla maaperän elektrolyyttinä toimiva huokosvesi alkaa muodostaa epäjatku-

vuuksia. Yli 60 % vesipitoisuudessa elektrolyyttiliuos laimenee merkittävästi kasvattaen ominaisvastusta. Lisäksi yli 60 % vesipitoisuus on tavanomainen arvo pääasiassa lihavilla savilla, joissa teräksen pinnalle muodostuvat korroosiotuotteet eivät kulkeudu pois syöpyneeltä metallipinnalta. (Leino et al. 1998).

Happikonsentraatio

Hapella on merkittävä rooli yleisessä korroosiossa. Etenkin karkearakeisissa maalajeissa happipitoinen pohjavesi sekä pohjaveden yläpuolella ilman happi yhdessä maaperän kosteuden kanssa aiheuttaa tasaista korroosiota. Hapella on merkittävä rooli myös paikallisissa hapettumis-pelkistymisreaktioissa, joissa happimolekyylit sitoutuvat anodimetalliin, jolloin metalli liukenee, eli syöpyy. Hapen väkevyyserot ovat usein korroosiota paikallisesti aiheuttava ja nopeuttava tekijä. Tämä näkyy varsinkin aggressiivisessa rakokorroosiossa, jossa hapen pääsy on estynyt tietylle osalle metallipintaa, esimerkiksi kapeassa urassa tai raossa. Maaperässä happipitoisuus yleisesti laskee syvyyden kasvaessa, jolloin anaerobisesti toimivat sulfaatteja pelkistävät bakteerit voivat aiheuttaa voimakasta ja nopeasti vaikuttavaa paikallista syöpymistä (Roberge 2008, 390).

Kloridit ja sulfaatit

Liuenneita suoloja sisältävä vesi toimii hyvin elektrolyyttiliuoksena. Tämän vuoksi korkea kloridi- ja sulfaattipitoisuus laskee maaperän ominaisvastuksen arvoa. Pelkästään maaperän syövyttävyyttä tarkasteltaessa kloridi-ionit selkeästi lisäävät korroosioriskiä. Lisäksi ne osallistuvat usein metallien liukenemisreaktioihin muun muassa hydrolysoituessaan ja muodostaessaan suolahappoa. (Aromaa 1996).

Kloridi-ioneja esiintyy maaperässä luonnostaan merialueille kerrostuneilla sedimenttialueilla sekä murtovesialueilla. Kloridipitoisuudet vaihtelevat tavallisesti lähes olemattomasta murtovetä vastaavaan 7 000 mg/l. Lisäksi paikallisesti tiealueiden läheisyydessä suolapitoisuutta lisäävät ajoteiden talviaikainen ylläpito natriumkloridilla sekä kesäaikana pölyämisen estämiseksi käytettävä kidevedellinen kalsiumkloridi. (Aromaa 1996; Vestola 2006; Roberge 2008, 391). Tuhkamateriaalit sisältävät usein hieman kloridia. Tuoreilla tuhilla kloridipitoisuus on tavallisesti hyvin pieni. Sen sijaan rikinpoistoprosessi on tehokas sitomaan halogeenejä, joihin kloori kuuluu. Näin ollen rikinpoiston lopputuote sisältää moninkertaisesti murtoveden pitoisuutta enemmän liukenevaa kloridia. Rikinpoiston lopputuotteen kloridin liukoisuus usein ylittää Mara-asetuksen mukaisen päällystetyssä rakenteessa käytettävältä materiaalilta vaaditun liukoisuuden raja-arvon.

Maaperän sulfaatti ei suoraan osallistu metallien korroosioon, vaan sulfaatin syövyttävä vaikutus aiheutuu pääasiassa kahdella tavalla. Sulfaatti on suola, joka liuenneena veteen laskee maaperän ominaisvastusta. Lisäksi sulfaatinpelkistäjäbakteerit käyttävät sulfaattia energianlähteenään, jolloin sulfaatti pelkistyy vetysulfidiksi (H_2S). Vetysulfidi osallistuu metalleja voimakkaasti syövyttäviin reaktioihin, joissa muodostuu tyypillisesti metallisulfideja. (Roberge, 2008. 391). Osa malmimineraaleista, kuten pyriitti (FeS_2), esiintyy luonnostaan sulfideina. Erityyppisten tuoreiden tuhkien sulfaattipitoisuudet vaihtelevat hyvin voimakkaasti. Tuhkarakenteessa sulfaattipitoisuuteen vaikuttaa oleellisesti käytetty polttoaine sekä polttotekniikan tehokkuus ja palamislämpötila. Tavallisesti kivihiilen tuhkat sisältävät nykyään huomattavasti vähemmän sulfaatteja kuin bio- tai jätteenpolton tuhkat. Lisäksi korkeat palamislämpötilat pienentävät oleellisesti tuhkassa esiintyvien sulfaattisuolojen määrää.

Pääasiassa polttoaineen sisältämä rikki palaa melko puhtaasti rikkidioksidiksi, jolloin se ei sitoudu lentotuhkaan vaan kulkeutuu savukaasujen mukana. Savukaasut puhdistetaan lentotuhkan erotuksen jälkeen rikinpoistolaitoksessa, jolloin rikkidioksidi reagoi kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen kalsiumsulfaattia ja -sulfiittia. Rikinpoiston lopputuote koostuu suurimmaksi osaksi kalsiumsulfaatista sekä -sulfiitista. Nämä rikinyhdisteet ovat kuitenkin pääasiassa veteen niukasti liukenevia. Rikinpoiston lopputuotteen sulfaatin liukoisuus usein ylittää Mara-asetuksen mukaisen päällystetyssä rakenteessa käytettävältä materiaalilta vaaditun liukoisuuden raja-arvon.

pH

Robergen (2008) mukaan maaperän happamuus tyypillisesti vaihtelee 5 ja 8 välillä. Maaperän happamuuden itseisarvo ei tyypillisesti vaikuta merkittävästi maaperän syövyttävyyteen, mutta joissain tapauksissa happamuus voi paikallisesti laskea erittäin voimakkaasti, esimerkiksi rakokorroosion mikroympäristössä tai mikro-organismien paikallisesti tuottamien syövyttävien happojen vuoksi. Emäksistä maaperää voidaan pitää jopa korroosiota rajoittavana ympäristönä (Nieminen 1980; Roberge 2008, 390). Emäksinen maaperä voi kuitenkin osalle metalleista olla epäedullinen ympäristö syövyttävyyden kannalta. Etenkin amfoteerisilla metalleilla, eli metalleilla, joiden metallioksidit voivat toimia sekä happoina että emäksinä, voi esiintyä syöpymistä alkaalisissa olosuhteissa. Amfoteerisia metalleja ovat esimerkiksi alumiini, sinkki, tina ja lyijy. (Nieminen 1980).

Tuoreiden tuhkien korkea alkalisuus saattaa vaikuttaa osaltaan muiden tekijöiden merkittävyyteen. Esimerkiksi useimpien bakteerien toiminta estyy pH-arvon kasvaessa liian korkeaksi, jolloin mikrobiologinen toiminnan aiheuttamaa ja kiihdyttämää syöpymistä ei tapahdu. (Nieminen 1980). Pelkästään syöpymisnopeutta arvioitaessa, korkea pH -arvo vähentää selvästi matalasta ominaisvastuksesta johtuvaa korkeaa syöpymisnopeutta joillakin metalleilla (Jack & Wilmott 2011).

Redoxpotentiaali

Hapettumis-pelkistymispotentiaali eli redoxpotentiaali kuvaa aineen tai ionin potentiaalia vastaanottaa elektroneja eli pelkistyä. Redoxpotentiaali mitataan jännite-erona ja sen yksikkö on millivoltti (mV). Jokaisella aineella on sille ominainen pelkistyspotentiaali, eli taipumus vastaanottaa elektroneja ja näin ollen toimia hapettimena. Redoxpotentiaaliksi mitattu jännite-ero kertoo vaadittavan potentiaalieron, jossa hapettuminen tapahtuu anodilla ja pelkistyminen katodilla. Metallien liukoisuus on tavallisesti voimakkainta happamissa pelkistävässä olosuhteissa (Aromaa 1996; Chuan et al. 1996). pH-arvolla on todettu olevan suurempi vaikutus metallien liukoisuuksiin kuin redoxpotentiaalilla (Chuan et al. 1996).

Maaperän redoxpotentiaali voidaan mitata maanäytteen vesiliuoksesta. Redoxpotentiaalın arvo riippuu hapettimien ja pelkistimien konsentraatioista vesiliuoksessa, joka on verrannollinen maaperän vastaaviin konsentraatioihin. Pelkistiminä eli elektroniluovuttajina voivat toimia orgaaniset ainekset sekä pelkistyneet epäorgaaniset yhdisteet kuten NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , CH_4 ja H_2 . Hapettimina voivat toimia esimerkiksi O_2 , NO_3^- , MnO_2 , FeOOH , SO_4^{2-} ja HCO_3^- . Anaerobiset ympäristöt sisältävät yleensä rajallisesti elektronien vastaanottajia, eli hapettimia, ja runsaasti elektronien luovuttajia, pelkistimiä. Sen sijaan hyvin ilmaa läpäisevässä maaperässä on tavallisesti runsaasti elektronien vastaanottajia, pääasiassa happimolekyylejä (O_2) ja niukasti elektronien luovuttajia. (DeLaune & Reddy 2005). Maaperässä elektronilähteenä toimii usein orgaaninen aines.

Ominaisvastus

Kaikki edellisissä kappaleissa mainitut tekijät mikro-organismeja lukuun ottamatta vaikuttavat suurelta osin maaperän syövyttävyyttä kuvaavan suureeseen, eli ominaisvastukseen. (Fontana 1986; Rämö 1999a; Korhonen & Hietanen 2004). Maaperän ominaisvastusta on pitkään käytetty maaperän syövyttävyyden arvioinnissa (taulukko 6.2). Taulukossa on lisäksi esitetty suomalaisten maalajien tyypillisiä ominaisvastuksen arvoja.

Taulukko 6. 2 Maaperän suhteellinen syövyttävyyys ominaisvastuksen perusteella (Aromaa 1996; Korhonen & Hietala 2004, 318).

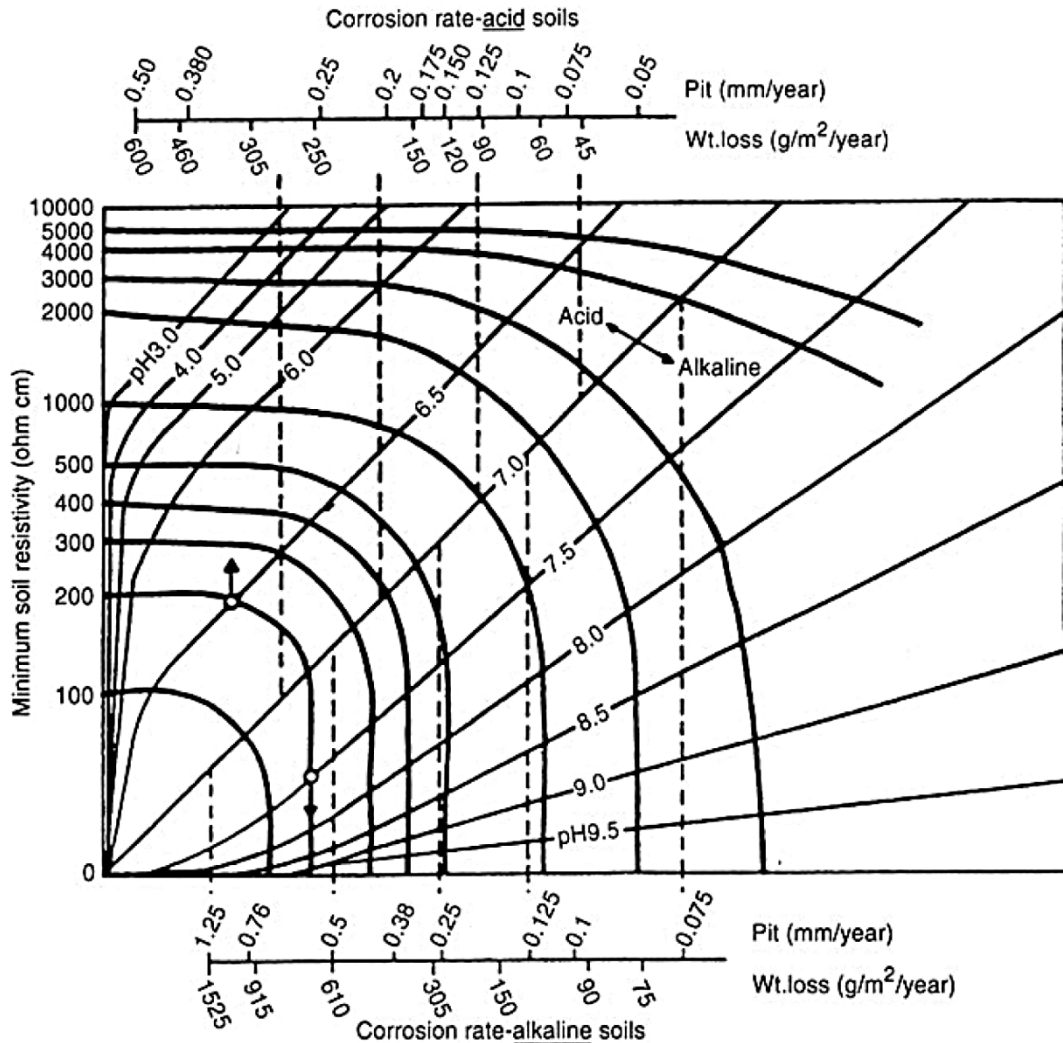
| Maaperän syövyttävyyys | Ominaisvastus [Ωcm] | Tyypillinen maalaji |
|-------------------------|-------------------------------------|--|
| Voimakkaasti syövyttävä | 0–500 | |
| Hyvin syövyttävä | 500–1 000 | savi (märkä) |
| Syövyttävä | 1 000–3 000 | savi (märkä), turve |
| Kohtalaisen syövyttävä | 3 000–10 000 | savi (märkä), siltti (märkä), turve, lieju |
| Heikosti syövyttävä | 10 000–25 000 | siltti (märkä), turve, lieju, |
| Vähän syövyttävä | yli 25 000 | hiekkä, sora, moreeni |

Ominaisvastuksen arvon kasvaessa maaperän syövyttävyyys yleisesti laskee. Etenkin kuivilta karkearakeisilla maalajeilla, kuten moreenilla, soralla ja hiekalla, ominaisvastuksen arvo on huomattavasti suurempi kuin hienorakeisilla maalajeilla. (Korhonen & Hietanen 2004). Ominaisvastuksen ei ole kuitenkaan todettu vaikuttavan merkittävästi tasaisen korroosion ilmenemiseen (Leino et al. 1998). Hienorakeisissa maalajeissa ominaisvastuksen arvo saattaa kuitenkin vaihdella kerrostuman geologisesta syntytavasta riippuen. Suomen olosuhteissa hienorakeiset maalajit ovat kerrostuneet meriin tai järviin, jolloin niiden elektrolyyttipitoisuus vaihtelee altaan suolapitoisuuden mukaan. (Korhonen & Hietanen 2004).

Ominaisvastuksen arvo ei ole alueellisesti aina vakio. Suomen olosuhteissa maaperä koostuu usein ohuista maakerroksista sekä vaihtelevista maalajiominaisuuksista, minkä vuoksi ominaisvastus voi vaihdella paikoittain paljonkin. Paikallisen vaihtelun lisäksi ominaisvastukseen vaikuttavat lämpötila ja kosteustaso, minkä vuoksi ominaisvastuksen määrään vaikuttavat myös vuodenaika ja sademäärien vaihtelu. On kuitenkin huomioitava, että ominaisvastuksen paikalliset vaihtelut esimerkiksi putkijonilla ovat tärkeämpiä tekijöitä maaperän syövyttävyyden kannalta kuin ominaisvastuksen absoluuttinen arvo. (Rämö 1999a). Lisäksi on useassa tutkimuksessa ja teoksessa (Fischer & Bue 1981; Miller et al. 1981; Leino et al. 1998; Jack & Wilmott 2011; Matsushima 2011) todettu matalan ominaisvastuksen omaavan häiriintymättömän maaperän olevan huomattavasti vähemmän syövyttävä ympäristö teräsputkipaaluille kuin täyttöalueiden maa-ainekset, joiden ominaisvastus on mittausten perusteella huomattavasti korkeampia. Ominaisvastuksen absoluuttista arvoa tulee tarkastella tapauskohtaisesti, eikä sen suuruudesta kannata tehdä suoria johtopäätöksiä maaperän korroosiovaikutuksesta. Leino et al. (1998) ovat empiiriseen aineistoon vedoten todenneet teräksen tasaisen syöpymisen olevan käytännössä riippumaton maaperän ominaisvastuksesta.

Ominaisvastusta tarkasteltaessa tulee huomioida muitakin tekijöitä, jotka vaikuttavat yleisesti metallien syöpymiseen vaikuttamatta ominaisvastuksen arvoon. Jack ja Wilmott (2011) ovat esittäneet aikaisemmin King'in vuonna 1977 julkaiseman nomogrammin (kuva 6.13), jota voi käyttää suunta-antavana arviona pH:n ja ominaisvastuksen vaikutuksesta

korroosionopeuteen teräsputkella. Nomogrammista nähdään alkalisuuden kohoamisen hidastavan korroosiota. Esimerkiksi maaperän ominaisvastuksien arvoilla 1 000 Ωcm ja 2 000 Ωcm syöymisnopeus on lähes sama pH:n noustessa neutraalista 7,0 hieman alkaliiseen 8,0:aan. Tuhkien pH on aluksi korkea 10–13 ja tasaantuu liukenemisien vuoksi noin tasolle 8,0–9,5. Voimakkaasti uuttuneen tuhkan ominaisvastus on tavallisesti korkeampi kuin tuoreen tuhkan, johtuen rakenteesta liuenneista ja huuhtoutuneista suoloista. Toisaalta ulkoiset tekijät, kuten esimerkiksi tiesuolan käyttö, saattavat paikoittain pitää yllä alhaista ominaisvastusta.



Kuva 6. 13 Maan ominaisvastuksen, pH:n ja korroosionopeuden välinen riippuvuus (Jack & Wilmott 2011).

Syövyttävyyden arviointi

Maaperän syövyttävyyttä on mahdotonta yksiselitteisesti esittää. Useiden vaikuttavien tekijöiden lisäksi esimerkiksi putkivuodot, teiden suolaus, merenläheisyys ja vedenpinnan vaihtelu vaikuttavat paljon maaperän ominaisuuksiin ja tätä kautta korroosioympäristöön. Vedenpinnan toistuvan muutoksen on todettu kiihdyttävän teräsputkipaalujen korroosiota vedenpinnan vaihtelualueella (Perälä 2014). Vaikka syövyttävyyden arviointi on hankalaa, on monissa maissa kehitelty taulukoituja pistelaskumenetelmiä, joilla voidaan arvioida maaperän syövyttävyyttä tietyille materiaalille. Korhonen ja Hietanen (2004) ovat esittäneet Korroosiokäsikirjassa kolme erilaista laskentatapaa maaperän aiheuttamalle kor-

roosioriskille teräs- ja valurautarakenteille. Taulukoissa 6.4–6.6 on esitetty saksalaisten, amerikkalaisten ja norjalaisten kehittämät pistelaskentatavat teräs- ja valurautarakenteiden korroosioriskille. Tuhkarakenteiden syövyttävyyttä arvioitaessa voidaan tietyin edellytyksin käyttää maaperän syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä. Korkeasta alkalisuudesta (pH 9–12,5) johtuen tulee maaperän syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä tarkastella emäksisessä ympäristössä. Taulukoihin on esitetty lihavoituna pistearvot, joita vastaavia ominaisuuksia voidaan pitää tyypillisinä tässä työssä esiteltyillä tuhkamateriaaleilla. Yhteenselaskettujen pisteiden perusteella on arvioitu tavanomaisten tuhkien korroosioriskiä teräs- ja valurautarakenteille sekä tarkasteltu eri pistelaskentatapojen soveltuvuutta tuhkamateriaaleille.

Törnqvist (2004) on lisäksi esittänyt julkaisussaan Suomen Pohjarakennusohjeessa käyttöönotetun, standardissa SFS-EN 1993-5 + AC julkaistun taulukon korroosion aiheuttamasta paksuuden menetyksestä maansisäisille paaluille ja ponttiseinille (taulukko 6.3). Alkuperäisessä taulukossa on huomiona esitetty korroosionopeuksien olevan tiivistetyissä täytöissä pienempiä kuin tiivistämättömissä, jolloin taulukossa esitetyt tasaisen syöpymisnopeuden arvot tulee jakaa kahdella. Taulukon arvot ovat lisäksi esitetty vain käytettäväksi ohjeellisina arvoina. Paikalliset olosuhteet tulee ottaa huomioon tasaista syöpymisnopeutta arvioitaessa. Taulukon arvoista 5 ja 25 vuoden arvot perustuvat mitattuihin todellisiin syöpyymiin. Loput arvot on ekstrapoloitu havaituista arvoista.

Taulukko 6.3 Suunnitteluarvot korroosion aiheuttamalle seinämäpaksuuden menetykselle [mm] maahan asennetuilla suojaamattomilla paaluilla ja ponttilevyillä pohjaveden ylä- ja alapuolella (SFS 2007).

| Vaadittu käyttöikä (vuosina) | Seinämäpaksuuden menetys [mm] | | | | |
|---|-------------------------------|------|------|------|------|
| | 5 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Häiriintymätön luonnonmaa (hiekkasiltti, savi, liuskekivi) | 0,00 | 0,30 | 0,60 | 0,90 | 1,20 |
| Saastunut luonnonmaa ja teollisuusalueiden maaperä | 0,15 | 0,75 | 1,50 | 2,25 | 3,00 |
| Aggressiivinen luonnonmaa (suoräme, turve, ...) | 0,20 | 1,00 | 1,75 | 2,50 | 3,25 |
| Tiivistämätön, ei-aggressiivinen täyttö (savi, liuskekivi, hiekka, siltti, ...) | 0,18 | 0,70 | 1,20 | 1,70 | 2,20 |
| Tiivistämätön, aggressiivinen täyttö (tuhka, kuona, ...) | 0,50 | 2,00 | 3,25 | 4,50 | 5,75 |

Taulukon 6.3 perusteella tuhkat otetaan suunnittelussa huomioon voimakkaasti aggressiivisina materiaaleina. Ke & Lovell (1992) ovat esittäneet neljälle maaperän syövyttävyyttä kuvaavalle parametrille raja-arvoja, joiden perusteella on mahdollista arvioida myös tuhkamateriaalien syövyttävyyttä. Raja-arvoina syövyttämättömälle maaperälle on esitetty käytettäväksi ominaisvastuksen arvoksi yli 1 500 Ω cm, pH-arvoksi yli 5,5 sekä liukoiselle kloridille arvoksi alle 200 mg/kg ja liukoiselle sulfaatille alle 1 000 mg/kg. Näiden perusteella merkittävä osa kivihiilituhkista sekä mahdollisesti osa seostuhkista voisi olla yleisesti syövyttämättömiä. Sen sijaan rikinpoiston lopputuotteen seostaminen lentotuhkaan nostaa liukoisen kloridin pitoisuutta korkeaksi, jolloin seos luokiteltaisiin syövyttäväksi.

Taulukko 6. 4 Maaperän aiheuttama korroosioriski teräs- ja valurautarakenteille saksalaisen luokituksen mukaan (Korhonen & Hietanen 2004).

| Ominaisuus | | Pistearvo | |
|--|---|------------------|-----|
| A. Maalaji | Kalkkimaa, kalkkimerkeli, hiekkamerkeli, hiekka. | + 2 | |
| | Siltti, silttimerkeli, silttinen tai savinen hiekka (ei-liettyvän aineksen osuus alle 75 %) | 0 | |
| | Savi, savimerkeli, humusmaa | - 2 | |
| | Turve, kuona, marskimaa | - 4 | |
| B. Maan sijainti | Ilman ja veden vaihteluvyöhykkeessä | - 2 | |
| C. Maan rakenne | Luonnollinen häiriintymätön maa | 0 | |
| | Häiriintynyt maa | - 2 | |
| D. Maan homogeenisuus | Metalli kosketuksissa saman maalajin kanssa | 0 | |
| | Metalli kosketuksissa eri maalajien kanssa | - 3 | |
| E. Maan ominaisvastus | Yli 12 000 Ω cm | 0 | |
| | 1 000–12 000 " | - 2 | |
| | Alle 1 000 " | - 4 | |
| F. Vesipitoisuus | Alle 20 % | 0 | |
| | Yli 20 % | - 1 | |
| G. pH-arvo | Yli 5 | 0 | |
| | Alle 5 | - 1 | |
| H. Kokonaisasiditeetti pH-arvoon 7 | Alle 2,5 mval/kg | 0 | |
| | 2,5–5,0 " | - 1 | |
| | Yli 5,0 " | - 2 | |
| I. Redoxpotentiaali pH-arvossa 7 | Yli 400 mV | + 2 | |
| | 200–400 " | 0 | |
| | 0–200 " | - 2 | |
| | Alle 0 " | - 4 | |
| J. Kalsium- ja magnesium-karbonaatti ja kokonaisalkaliteetti pH-arvoon 4,8 | <u>CaCO₃ ja MgCO₃</u> <u>Alkaliteetti (pH 4,8)</u> | | |
| | Yli 5 % (yli 50 000 mg/kg) | Yli 1000 mval/kg | + 2 |
| | 1–5 % (10 000–50 000 ") | 200–1000 " | + 1 |
| | Alle 1 % (alle 10 000 ") | Alle 200 " | 0 |
| K. Rikkivety ja sulfidit | Ei ole | 0 | |
| | Alle 0,5 mg S/kg | - 2 | |
| | Yli 0,5 " | - 4 | |
| L. Hiili ja koksi | Ei ole lähistöllä | 0 | |
| | On lähistöllä | - 4 | |
| M. Kloridit | Alle 100 mg/kg | 0 | |
| | Yli 100 " | - 1 | |
| N. Sulfaatit | Alle 200 mg/kg | 0 | |
| | 200–500 " | - 1 | |
| | Yli 500 " | - 2 | |
| Maaperän aiheuttama korroosioriski taulukossa esitettyjen pistearvojen summan perusteella: | | | |
| Yli 0 | Ei korroosiota | | |
| 0...-4 | Vähäinen korroosio | | |
| -4...-10 | Kohtalainen korroosio | | |
| Alle -10 | Voimakas korroosio | | |

Taulukko 6. 5 Maaperän aiheuttama korroosioriski valurautaputkille amerikkalaisen luokituksen mukaan. Taulukossa esitetyn viiden parametrin (A–E) pisteet lasketaan yhteen. Jos summa on yli 10, putkijohto on varustettava vahvistetulla korroosiosuojauksella. (Korhonen & Hietanen 2004)

| Ominaisuus | | Pistearvo |
|---|-------------------------------------|----------------|
| A. Maan ominaisvastus [Ωcm] | Alle 700 | + 10 |
| | 700–1 000 | + 8 |
| | 1 000–1 200 | + 5 |
| | 1 200–1 500 | + 2 |
| | 1 500–2 000 | + 1 |
| | Yli 2 000 | 0 |
| B. pH-arvo | 0–2 | + 5 |
| | 2–4 | + 3 |
| | 4–6,5 | 0 |
| | 6,5–7,5 | 0 ¹ |
| | 7,5–8,5 | 0 |
| | Yli 8,5 | + 3 |
| C. Redoxpotentiaali [mV] | Yli 100 | 0 |
| | 50–100 | + 3,5 |
| | 0–50 | + 4 |
| | Alle 0 | + 5 |
| D. Sulfidien esiintyminen | Runsaasti | + 3,5 |
| | Vähän | + 2 |
| | Ei ole | 0 |
| E. Kosteus | Huono kuivatus, jatkuvasti kostea | + 2 |
| | Hidas kuivatus, tavallisesti kostea | + 1 |
| | Hyvä kuivatus, tavallisesti kuiva | 0 |

1) Mikäli maassa esiintyy sulfideja ja samanaikaisesti alhainen tai negatiivinen redoxpotentiaali pH-alueelle 6,5–7,5 on lisättävä 3 pistettä.

Taulukko 6. 6 Maaperän aiheuttama korroosioriski teräs- ja valurautaputkille Norge Geotekniska Institut'issa kehitetyn luokituksen mukaan (Fischer & Bue 1981; Korhonen & Hietanen 2004).

| Maan rakenne | Maan ominaisvastus (Ωcm) | Korroosioriski | | |
|--------------------|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| | | Putki pohjavesipinnan yläpuolella | Putki pohjavesipinnan vaihteluvyöhykkeessä | Putki pohjavesipinnan alapuolella |
| Homogeeninen maa | Alle 3 000 | Kohtalainen korroosio ¹ | Voimakas korroosio | Kohtalainen korroosio |
| | 3 000–4 000 | Ei korroosiota ² | Kohtalainen korroosio | Vähäinen korroosio |
| | yli 4 000 | Ei korroosiota ² | Vähäinen korroosio | Ei korroosiota |
| Heterogeeninen maa | Alle 3 000 | Kohtalainen korroosio | Voimakas korroosio | Voimakas korroosio |
| | 3 000–4 000 | Kohtalainen korroosio | Kohtalainen korroosio | Kohtalainen korroosio |
| | yli 4 000 | Ei korroosiota | Vähäinen korroosio | Vähäinen korroosio |

1) Pistesyöpmän nopeus on 0,2–0,5 mm vuodessa.

2) Pistesyöpmän nopeus on alle 0,1 mm vuodessa.

Taulukoissa 6.4-6.6 on jokaisessa kiinnitetty huomiota kahteen tärkeään korroosioon vaikuttavaan tekijään: sähkövirran kulun helppouteen ja hapen saantiin maaperässä. Saksalainen luokitus (taulukko 6.4) on maaperän ja veden ominaisuuksien puolesta yksityiskohtaisiin. Tämän luokitusmenetelmän on esitetty Korroosiokäsikirjassa (Korhonen & Hietanen 2004) soveltuvan eräin muutoksin käytettäväksi Suomen olosuhteissa maaperän aiheuttaman korroosion arvioimiseen. Tuhkamateriaalien aiheuttaman korroosion on esitetty johtuvan osaksi ainakin siitä, että tuhkamateriaalit muistuttavat ominaisuuksiltaan aggressiivisiä maalajeja, kuten savea ja silttiä (Rämö 1999a).

Käyttäen tässä diplomityössä esitettyjä lentotuhkien ominaisuuksia, saadaan saksalaisen korroosioluokituksen perusteella kokonaispistemääräksi lentotuhkille $-2 \dots -14$, eli vähäisen, kohtalaisen ja voimakkaan korroosion alueelle. Suurin vaihtelu tulokseen tulee hiilen ja koksen läsnäolosta. Hiilen läsnäolon on esitetty vaikuttavan korroosioon todella voimakkaasti (pistearvo -4). Tämä johtuu luultavasti siitä, että hiili on jalo materiaali ja sen pinnalla hapettimien pelkistysreaktiot ovat usein voimakkaita, jolloin hiili esiintyy korroosiokennossa voimakkaana (Aromaa 2016). Lentotuhka sisältää tavallisesti 1–15 % palamatonta hiiltä, joka määritetään laboratoriossa hehkutushäviönä. Palamatta jääneen hiilen vaikutusta tuhkan sähköiseen ominaisvastukseen tutkittiin tämän diplomityön yhteydessä, sillä palamatta jääneen hiilen vaikutusta sähköisiin ominaisuuksiin ja siten myös metallien korroosioon ei ole aikaisemmin Suomessa tutkittu. Yhdysvaltalaisen tutkimuksen (Naik et al. 2010; Ramme 2015) perusteella tuhkan sisältämä palamatta jäänyt hiili vaikuttaa voimakkaasti tuhkan sähköiseen ominaisvastukseen. Amorfinen hiili on grafiitin tavoin hyvä sähkönjohde verrattuna tuhkan mineraalisiin yhdisteisiin. Tutkimustulokset tämän työn yhteydessä tehdyistä laboratoriokokeista on esitetty kappaleessa 7.4.2.

Amerikkalaisen maaperän korroosioluokituksen perusteella voidaan arvioida lentotuhkarakenteen pistemääräksi 5 ± 4 . Suuri vaihtelu johtuu jälleen lentotuhkan ominaisvastuksen arvojen suuresta vaihtelusta. Pistemäärän perusteella on harkinnanvaraista varustaa putki-johto vahvistetulla korroosiosuojauksella. Norjalaisen luokituksen perusteella voidaan käytännössä sanoa tuhkan aiheuttavan teräs- ja valurautaputkille kohtalaista tai erittäin vähäistä korroosiota. Kohtalaisen korroosion pistesyöpymän nopeudeksi on ilmoitettu 0,2–0,5 mm/vuosi, jolloin 10 mm seinämäpaksuuden omaavan putken elinikä on 20–50 vuotta.

Edellä esitetyistä taulukoista parhaiten tuhkarakenteen korroosiovaikutuksen arviointiin soveltuvat saksalainen ja amerikkalainen luokitusmenetelmä. Tuhkarakenteet poikkeavat lähinnä kemiallisilta ominaisuuksiltaan tavanomaisista maamateriaaleista. Etenkin pH-arvon vaikutusta muihin maaperän syövyttävyyden arvioinnissa käytettyihin tekijöihin on vaikea taulukoida suoraan. Lisäksi tuhkarakenteiden vanhenemisen vuoksi laskeva pH-arvo sekä liukenevien suolojen määrä hankaloittavat arvioimista edelleen. Esimerkiksi bakteeritoiminta on estynyt tuoreissa lentotuhkissa, jolloin sulfaattipitoisuudet vaikuttavat käytännössä vain ominaisvastuksen arvoon. Tällöin ei tulisi erikseen arvioida sulfaatin vaikutusta korroosioon korkeilla pH-arvoilla, koska vaikutus näkyy jo pienessä ominaisvastuksen arvossa. Vanhetessaan pH-arvo saattaa laskea suotautuvien sadevesien vuoksi jopa niin alhaiselle tasolle, jossa sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminta olisi kuitenkin mahdollista.

6.5 Putki- ja pinnoitemateriaalien korroosio

6.5.1 Seostamaton teräs

Standardin SFS-EN 10020 (SFS 2000) määritellään teräkseksi sellainen materiaali, joka sisältää rautaa enemmän kuin mitään muuta yksittäistä alkuainetta ja jonka hiilipitoisuus on pienempi kuin valuraudan eli alle 2 %. Seostamaton teräs on sellainen rautaseos, joissa hiilipitoisuus on pienempi kuin valuraudan ja seosaineen osuus on pienempi kuin standardissa esitettyssä taulukossa on ilmoitettu. Aikaisemmin oli tapana kutsua tiettyjä seostamattomia teräksiä hiiliteräksiksi. Yleisesti hiiliteräkset luokiteltiin käyttötarkoituksen tai hiilipitoisuuden mukaan, jossa jaottelu tapahtui niukka-, keski- sekä runsashiilisiin teräksiin.

Putkimateriaalina seostamattomia teräksiä käytetään lähinnä kaukolämpö ja -jäähdytys- sekä juoma- ja jätevesiputkistoissa. Kaukolämpöverkoston teräsputkien pinnassa käytetään polyuretaanikerrosta vähentämään lämpöhäviötä. Polyuretaanikerroksen päällä on kestävä muovipinta, joka estää veden pääsyn teräsputken pinnalle. (Energiateollisuus 2013). Runkovesijohtokäytössä seostamattomista teräksistä valmistettujen putkien korroosiokestävyyttä parannetaan huomattavasti pinnoittamalla putken ulkopinta polyeteenipinnoitteella tai polyuretaanilla sekä sisäpuolelta juomavesikäyttöön soveltuvalla betonilla tai epoksi-maalilla. (Rautaruukki 2013).

Seostamattomien terästen korroosio mielletään yleisesti raudan ruostumisena. Teräksen valmistamiseen on kulunut paljon energiaa, kun luonnon rautaoksidaista, hematitista ja magnetitista, on suuressa lämpötilassa hiilellä pelkistämällä valmistettu terästä. Ruoste on raudan pelkistymistuote, kun rauta-atomit reagoivat ympäröivän hapen ja veden kanssa. Ruosteen tyyppilinen kemiallinen kaava on $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Teräksen valmistukseen käytetyn hematitiin kemiallinen kaava on Fe_2O_3 ja magnetiitin Fe_3O_4 . Toisin sanoen teräs reagoi ympäröivien aineiden kanssa, kunnes se saavuttaa luonnostaan reagoimattoman matalaenergisien koostumuksen.

Suojaamattoman teräksen korroosionopeus ei ole erityisen suuri puhtaassa, neutraalissa maaperässä, eikä teräksen korroosionopeus aina ole verrattavissa maaperän syövyttävyyden kanssa. Leino et al. (1998) ovat esittäneet teräsputkien korroosion olevan aluksi voimakasta pohjavedenpinnan yläpuolella, mutta hidastuvan nopeasti passivoitumisen vuoksi. Pohjavedenpinnan alapuolella pitkäaikainen syöpyminen on yleisesti voimakkaampaa ja määrittää usein rakenteen kestävyuden. Teräksen tasaiseen korroosioon vaikuttavat samat tekijät, kuin millä maaperän syövyttävyyttä arvioidaan ja yleisesti voidaan todeta aggressiivisen maaperän aiheuttavan nopeampaa tasaista korroosiota (Rämö 1999a). Raudan ja teräksen korroosioon maaperässä vaikuttavat etenkin happikonsentraatiot ja niiden erot, maaperän ominaisvastus, maaperän happamuus sekä kloridi- ja sulfaattipitoisuus. Neutraalissa maaperässä teräksen tasaisen korroosion nopeus on suuruudeltaan luokkaa 10–50 µm vuodessa, syövyttävässä maaperässä 50–200 µm vuodessa ja anaerobisessa maaperässä jopa 100–400 µm vuodessa. (Aromaa 1996).

Teräksen syöpyminen on voimakkainta happamassa maaperässä. Emäksinen ympäristö on yleisesti todettu teräkselle suotuisaksi. Sivulla 49 esitettyssä kuvassa 6.6 on esitetty raudan korroosipotentialikuvaaja, josta ilmenee teräksellä olevan paremmat edellytykset passivoitumiselle alkalisissa (pH 9–13) ympäristöissä edellyttäen, ettei kloridi-ioneja ole elektrolyytissä. Korkea pH-arvo suojaa terästä yleiseltä korroosiolta, mutta esimerkiksi kloridionit heikentävät passiivikerrosta aiheuttaen pistekorroosiota (Henrikson 2004, 450–451).

6.5.2 Valurauta

Valuraudaksi kutsutaan raudan ja hiilen seoksia, joiden hiilipitoisuus on yli 1,7 %. Hiilen lisäksi valurauta sisältää usein muitakin aineita, kuten piitä, kromia ja nikkeliä. Tyypillisesti valuraudassa hiilipitoisuus vaihtelee 1,8–4,0 % ja piipitoisuus 0,5–3 % välillä. Valurautoja jaotellaan niiden kemiallisen koostumuksen ja mikrorakenteen mukaan, joista tärkeimmät ovat harmaavaluraudat eli somu-, pallo- ja tylppägrafiittivaluraudat, valkoiset valuraudat sekä lämpökäsitellyt pallografiittirakenteiset valuraudat eli adusoidut valuraudat. (Henrikson 2004; Schweitzer 2007b).

Valurautaputkissa materiaalina käytetään yleisimmin pallografiittivalurautaa (tunnus ennen GRP, nykystandardissa GJS), jolla on suurempi murtolujuus kuin tavanomaisella suomugrafiittivaluraudalla. Suurempi lujuus saavutetaan valuvaiheessa seostamalla mukaan magnesiumia noin 0,1–1,0 %, jolloin grafiitti muodostaa pallomaisia rakenteita perliittisessä tai ferriittisessä perusrakenteessa tavanomaisen suomurakenteen sijaan. Pallografiittivaluraudan kemiallinen koostumus sisältää usein myös nikkeliä, sekä vähäisissä määrissä fosforia ja rikkiä. (Henrikson 2004; Schweitzer 2007b, 86–87).

Putkissa käytettävä pallografiittivalurautaa voidaan pitää paksun rakenteensa vuoksi paremmin korroosiota kestäväenä kuin vastaavia teräsrakenteita. Korroosiokestävyyttä voidaan lisätä huomattavasti seostamalla valurautaan yli 14,2 % piitä, jolloin ympäristön vaikutuksen alaisena pii muodostaa hapen kanssa passiivisen piiksidikerroksen valuraudan pinnalle. Korkean piipitoisuuden vuoksi nämä valuraudat ovat kuitenkin erittäin hauraita ja vaikeasti työstettäviä eivätkä sovi hyvin putkimateriaaliksi. Pallografiittivaluraudan korroosiokestävyyttä voidaan yleisemmin verrata suomugrafiittivaluraudan korroosiokestävyyteen. (Fontana 1986, 222; Schweitzer 2007b, 86–89).

Valuraudan syöpyminen tapahtuu usein tasaisena korroosiona. Schweitzer (2007b) on esittänyt valuraudan sisältämän grafiitin olevan inerti materiaali, joka on katodinen raudan suhteen. Tämän vuoksi valuraudan korroosionopeus on usein aluksi hyvin voimakasta. Rauta syöpyy valuraudan pinnasta nopeasti jättäen hauraan grafiittirakenteen suojaamaan metallia. Vaikka aluksi rauta syöpyy voimakkaasti valurautarakenteessa, on valuraudan korroosiokestävyys kuitenkin yleisesti parempi kuin tavallisen hiiliteräksen. Tämä selittyy sillä, että valuraudan pinnassa oleva grafiitti pienentää korroosiolle alttiin teräksen pinta-alaa. Tämän lisäksi syntyvät korroosiotuotteet sitoutuvat hyvin grafiitin huokoiseen rakenteeseen muodostaen suojaavan kerroksen, joka hidastaa korroosion etenemistä ja estää paikallisten korroosionuotojen vaikutusta, jotka usein ovat voimakkaita tavallisen hiiliteräksen yhteydessä. (Roberge 2008; Aromaa 2015).

Pallografiitti- ja suomugrafiittivaluraudat omaavat hyvän korroosiokestävyyden alkalisiin liuoksiin. Schweitzer (2007b) on lisäksi maininnut erikseen näiden valurautatyyppien olevan kestäviä alkalisissa suolaliuoksissa, kuten syanideja, silikaatteja, karbonaatteja ja sulfideja sisältävissä liuoksissa. Sen sijaan, hapot ja hapettavat suolat ovat voimakkaasti syövyttäviä. Hapettavia suoloja ei esiinny luonnostaan maaperässä.

6.5.3 Ruostumaton teräs

Ruostumattomat teräkset ovat rautaseoksia, jotka ovat erityisen hyvin korroosiota kestäviä. Tämä saavutetaan rautaseoksen kromipitoisuuden ylittäessä 10,5 % (Schweitzer, 2007b, 99). Aiemmin haponkestäviksi teräksiksi kutsuttiin sellaisia ruostumattomia teräksiä, joiden molybdeenipitoisuus oli yli 2 %. Standardissa SFS-EN 10088-1 (2014) nämä luokitel-

laan CrNiMo-teräksiksi niiden sisältämien alkuaineiden perusteella. CrNiMo-teräkset koostuvat nimensä mukaisesti raudan lisäksi pääasiassa kromista, nikkelistä ja molybdeenistä. Nikkelipitoisuus vaihtelee haponkestäviksi nimetyillä teräksillä tavallisesti 10–14 % välillä (Schweitzer, 2007b, 154). Molybdeeni parantaa huomattavasti ruostumattoman teräksen korroosiokestävyyttä pistekorroosiota ja rakokorroosiota vastaan. Nikkelin lisäys parantaa ruostumattoman teräksen kestävyttä sekä antaa suojaa jännityskorroosiomurtumiselta. (Schweitzer 2007b, 110, 164; SFS 2014).

CrNiMo-terästen korroosiokestävyys perustuu sekä ruostumattoman teräksen hyvään korroosiokestävyyteen happamissa olosuhteissa että molybdeenin vaikutuksesta hyvään korroosiokestävyyteen myös pelkistävissä olosuhteissa. Ruostumattomissa teräksissä kromipitoisuuden noustessa noin 12 %:in metalliseoksen pinta passivoituu syntyneen ohuen oksidikerroksen vuoksi. Passivoitunut pinta suojaa metallia yleisiltä korroosiotekijöiltä, mutta rikkoutuessaan esimerkiksi mekaanisen voiman tai liuoksen happipitoisuuden paikallisten konsentraatioerojen vuoksi piste- tai rakokorroosio voi olla hyvinkin voimakasta ja edetä nopeasti. Molybdeeniä sisältäviä ruostumattomia teräksiä käytetään tilanteissa, joissa piste- tai rakokorroosion riski on mahdollinen. (Schweitzer 2007b). Ruostumattomat teräkset ovat usein huomattavan kalliita, eikä niitä yleensä käytetä maansisäisissä putkirakenteissa.

6.5.4 Kupari

Kuparimetallit jaetaan pääasiallisen koostumuksensa perusteella kahteen pääryhmään, kupareihin ja kupariseoksiin. Kupareiksi luokitellaan kaikki puhdistetut kuparit, joiden kuparipitoisuus on vähintään 99,85 % sekä seostetut kuparit, jotka sisältävät kuparia vähintään 97,5 %. Näiden lisäksi kupariseoksiksi kutsutaan sellaisia metalliseoksia, jotka sisältävät kuparin lisäksi vähintään 2,5 % yhtä tai useampaa seosainetta. Tavallisimpia kupariseoksia ovat kupari-sinkkiseokset eli messingit sekä kupari-tinaseokset eli tinapronssit ja punametallit. (Harju 2004a).

Kuparien ja kupariseosten korroosiokestävyyttä on yleisesti pidetty hyvänä, sillä niiden hapettuessa syntyvä kuparioksidi luo passivoivan kerroksen kuparin pinnalle suojaten sitä enemmältä korroosiolta. Tämän vuoksi tasainen korroosionopeus kupareilla on hyvin vähäistä, vain noin 1–2 µm vuodessa, eikä tällä ole käytännön merkitystä kuparien käytön kannalta. Monissa vesiliuoksissa korroosionopeus kasvaa. Tavallisesti makeassa ja suolaisessa vedessä tasainen korroosionopeus viisinkertaistuu, mikä on edelleen vähäistä. Yleisen korroosion sijaan useat paikalliset korroosiotyypit voivat olla kuparimetalleille vahingollisia. (Harju, 2004a).

Kupari on galvaanisessa sarjassa jalommassa päässä, jolloin sillä ei ole epäjalojen metallien, kuten alumiinin, magnesiumin ja sinkin, taipumusta syöpyä galvaanisen korroosion vaikutuksesta. Sen sijaan, kuparilla on taipumus aiheuttaa galvaanista syöpymistä liitoskohdissa epäjalommilla metalleilla. Kuparin on kuitenkin mahdollista syöpyä galvaanisesti ollessaan kosketuksissa jalojen puolijohteiden kanssa, kuten grafiitin (Siitonen 2004c), ja mahdollisesti myös kivihiiilen kanssa.

Kovilla veden virtausnopeuksilla, esimerkiksi putkijohtojen sisäpuolella, eroosikorroosiota voi ilmetä, jolloin passivoiva kuparioksidikerros ei pääse nopean veden virtaaman vuoksi kiinnittymään kuparin pinnalle. Tämän vuoksi kupariputkien yhteydessä on usein esitetty korkein sallittu virtausnopeus, jolla eroosikorroosiota ei pääse tapahtumaan. (Harju 2004a).

Eroosiokorroosion lisäksi kuparille tyypillisiä korroosiotyyppejä ovat valikoiva korrosio, jännityskorrosio sekä pistekorrosio. Valikoivaa korroosiota kupariseosten, etenkin messinkien, yhteydessä kutsutaan yleisesti sinkinkadoksi. Tämä ilmenee metalliseoksessa siten, että epäjalompi ainesosa, sinkki, liukenee pois jättäen jäljelle huokoisen kuparimetallin. Valikoivaa korroosiota edistävät korkea lämpötila, happirikas sekä korkean kloridipitoisuuden omaava vesi. (Harju 2004a).

Tavallisesti kupareissa jännityskorroosiota ei esiinny. Sen sijaan kuparimetallit, varsinkin runsassinkkiset messingit, ovat herkkiä jännitystilan ja syövyttävän ympäristön aiheuttamalle haurastumiselle. Usein jännityskorroosion vaurioihin syynä ovat aikaisemman muovauksen aikaansaamat sisäiset jännitystilat. Nämä on kuitenkin helposti poistettavissa lämpökäsittelyllä, jossa kuparimetalli hehkutetaan pehmeäksi. (Harju 2004a).

Pistesyöpymistä ilmenee veteen upotetuilla kuparikappaleilla. Tyypin 2 pistesyöpymällä tarkoitetaan lämpimässä vedessä tapahtuvaa pistesyöpymistä, jota edesauttaa happamuus ($\text{pH} < 7$) sekä korkea sulfaattipitoisuus. Tyypin 2 pistesyöpymää esiintyy kupariputkissa Suomessa. Tyypin 1 pistesyöpymää esiintyy valmistuksen yhteydessä muodostuneiden epäpuhtauksien takia, jotka Suomessa minimoidaan tarkan laadunvalvonnan yhteydessä. Suomessa pistesyöpymä on yleisin korroosionmuoto kupariputkien yhteydessä, koska aikaisemmin mainitut korroosiotyypit on verrattain helppo ennaltaehkäistä. (Harju 2004a).

Tavanomaisessa maaperässä kuparimateriaalit syöpyvät tavallisesti melko vähän. Korrosiovaaraa lisää merkittävästi maaperän veden sulfaattipitoisuus. Tämä voi johtaa esimerkiksi rikinpoiston lopputuotetta sisältävien tuhcaseosten tapauksessa kuparin kannalta merkittävää käyttöiän lyhentymistä. Rämön (1999a) julkaisussa todettiin rikinpoiston lopputuotteen ja lentotuhkan seoksen aiheutuneen kuuden kuukauden ajassa hieman korroosiota suojaamattomalle kuparikaapelille. Korrosio ilmeni kuparin säikeiden värin muuttumisena paikoittain viinipunaiseksi. Tavanomaisten lentotuhka- sekä pohjatuhkarakenteiden ei ole todettu aiheuttavan merkittävää korroosioriskiä kuparille (Havukainen et al. 1987; Rämö 1999a).

6.5.5 Alumiini

Alumiini on verrattain myöhään keksitty metalli, vaikka se on maankuoren kolmanneksi yleisin alkuaine. Sitä ei kuitenkaan esiinny luonnossa puhtaana alkuaineena, sillä alumiini on perinteisesti hyvin reaktiivinen materiaali, joka sijaitsee galvaanisessa jännityssarjassa epäjalojen metallien, raudan ja sinkin, välissä. Alumiinilla ja sen seoksilla on kuitenkin jännityssarjan sijainnista huolimatta melko hyvä korrosiokestävyys useissa ympäristöissä, kuten meri- ja teollisuusilmastossa sekä vedessä (Puska 2004).

Hyvä korrosiokestävyys perustuu alumiinin ilman hapen kanssa reagoidessaan muodostamaan ohueen, tiiviiseen ja perusaineeseen lujasti kiinnittyvään oksidikalvoon. Oksidikerros aiheuttaa alumiinin passivoitumisen (Puska 2004), joka muuttaa alumiinin paikkaa galvaanisessa jännityssarjassa jalompaan suuntaan. Tämä on havaittavissa aikaisemmin kappaleessa 6.3 esitetyssä kuvassa 6.5 metallien ja metalliseosten galvaanisesta jännitesarjasta merivedessä, jossa alumiini esiintyy laajalla potentiaalialueella ($-0,75 \dots -1,0 \text{ V, SCE}$). Alumiinin korrosiokestävyys perustuu pitkälti passiivikalvon kestävyys (Puska 2004).

Puhdas seostamaton alumiini (>99,99 %) olisi korroosioriskin kannalta kestävin, sillä sen oksidikalvo on hyvin yhtenäinen. Tämä ei kuitenkaan taloudellisesti eikä rakenteellisten lujuusominaisuuksien perusteella usein ole järkevä vaihtoehto. Alumiinin seosaineina käytetään monia eri alkuaineita, joista yleisimmät ovat magnesium ja pii, jotka eivät merkittävästi heikennä korroosionkestävyyttä, mutta lisäävät alumiinin lujuutta. Magnesiumin on todettu tietyissä korroosioympäristöissä jopa lisäävän alumiiniseoksen korroosionkestävyyttä. Tämä perustuu siihen, että magnesiumoksidi muodostaa osan alumiiniseoksen oksidikalvosta, jolloin seoksen korroosionkestävyys paranee merivedessä sekä muissa kloridipitoisissa ympäristöissä. (Puska 2004).

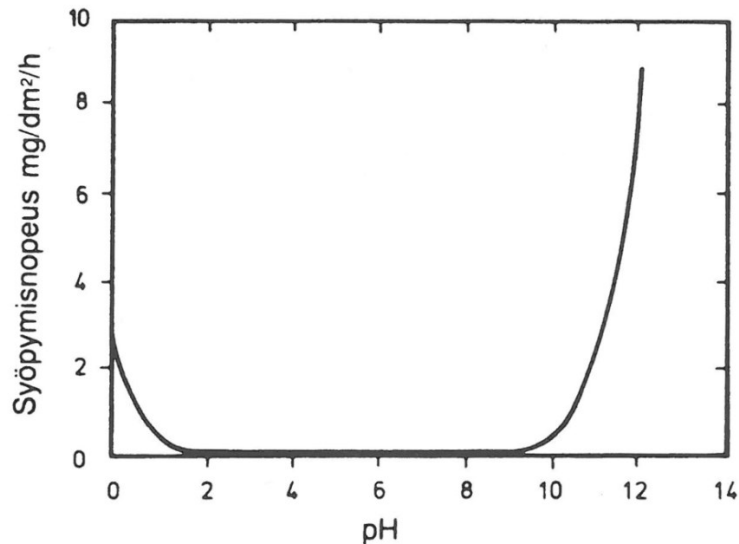
Alumiinin kannalta korroosionkestävyyttä heikentäviä hiukkasia ovat alumiinia jalommat metalli-ionit, sillä ne estävät alumiinin luonnollisen oksidikalvon syntymistä sekä aiheuttavat galvaanista korroosiota. Etenkin kontaktia kuparin kanssa tulee välttää. Yleisimmät korroosiotyypit, joita alumiinilla esiintyy, ovat galvaaninen korroosio, pistekorroosio sekä rakokorroosio. Lisäksi eri alumiiniseoksilla esiintyy muitakin korroosionmuotoja, kuten kupariseostetuilla alumiineilla jännityskorroosiota. (Puska 2004). Tässä yhteydessä keskitytään kuitenkin alumiinin ja tärkeimpien maaperässä käytettävien alumiiniyhdisteiden korroosionkestävyyteen.

Metalleille ja niiden seoksille, joiden korroosionkestävyys perustuu passiivikerroksen kestävyteen, yleiset korroosionmuodot ovat pistekorroosio ja rakokorroosio. Myös metalliseoksilla raerajakorroosio on tyypillinen korroosion ilmenemismuoto. Alumiini on tässä suhteessa tyypillinen metalli. Korroosiota alumiinilla esiintyy etenkin passiivikerroksen raoissa, jotka voivat syntyä mekaanisesta rasituksesta sekä pistekorroosion vaikutuksesta. Lisäksi alumiiniseoksilla oksidikerros ei ole koskaan täysin homogeeninen ja yhtenäinen. Etenkin kuparia sisältävät alumiiniyhdisteet ovat alttiita pistekorroosiolle. Pistekorroosio ei usein itsessään ole merkittävä rakennetta heikentävä korroosionmuoto, mutta pistekorroosion aiheuttamissa kolosyöpymissä voi käynnistyä vakavampia korroosionmuotoja, kuten korroosioväsymistä. (Schweitzer 2007b, 500–506).

Rakokorroosion esiintymisen vuoksi alumiinirakenteet ovat syöpymiselle alttiita maarakenteissa. Etenkin maan syövyttävyyteen vaikuttavista tekijöistä pH-arvo, maan kosteus ja happipitoisuus ovat merkittävimpiä. pH-arvoilla 4,5–8,5 korroosionopeus on hyvin vähäistä (kuva 6.14). Vahvasti happamissa ja emäksisissä liuoksissa korroosionopeuteen vaikuttaa pH-arvon ohella myös liuoksessa esiintyvät yhdisteet. (Puska 2004; Höglund 2004). Schweitzerin (2007b) mukaan yksi tärkeimmistä alumiinin käyttökohteista on alumiiniputkien käyttö meriveden kuljetukseen suolanpoistolaitoksiin sekä puhtaan jäähdytysveden kuljettamiseen ydinvoimalaitoksissa. Puska (2004) on lisäksi maininnut, ettei alumiiniputkia tule käyttää tuhkaa tai hiilimurskaa sisältävien täytemaiden yhteydessä, sillä nämä ovat alumiinin kannalta voimakkaasti syövyttäviä. Syynä ovat tuhkarakenteiden korkea pH-arvo sekä kivihiilen ja alumiinin potentiaaliero sähköisessä jännitesarjassa.

Alumiinin korroosiokestävyyttä voidaan lisätä anodisoinnilla ja maalaamalla. Anodisoinnilla voidaan kasvattaa alumiinin luonnollisen suojakalvon, alumiinioksidin, paksuutta. Normaaleissa olosuhteissa tavallisilla alumiinilaaduilla pinnalle muodostuva oksidikerros on paksuudeltaan 10–20 nm. Puhtaassa alumiinissa kerrospaksuus voi olla ohuempi, noin 6 nm. Anodisoinnilla pystytään kasvattamaan oksidikerroksen paksuutta 500–1000-kertaiseksi liittämällä suojattava alumiinikappale elektrolyyttiliuokseen anodiksi ja syöttämällä sähkövirtaa katodille. Tällöin anodina toimiva kappale pakotetaan hapettumaan. Ta-

vallisimmin anodisoinnilla saavutettava kerrospaksuus on 5–25 µm, mutta myös paksummat kerrokset ovat mahdollisia. Anodisoinnin jälkeen oksidikerroksen huokokset vielä tiivistetään tislatussa vedessä mahdollisimman korkeassa lämpötilassa (99 ± 1 °C). Tällöin veden vaikutuksesta oksidikerros hydrolysoituu, eli alumiinioksidi (Al_2O_3) muodostaa alumiinihydroksidia ($\text{Al}(\text{OH})_3$) reagoidessaan veden kanssa. Alumiinihydroksidi täyttää tehokkaasti anodisoinnilla saavutetun huokoisen oksidikerroksen raot. (Höglund 2004).



Kuva 6.14 Alumiinin syöpymisnopeus eri pH-arvoilla (Höglund 2004).

6.5.6 Sinkki

Massiiviset sinkkirakenteet ovat hyvin harvinaisia maansisäisinä rakenteina. Sinkkiä käytetään yleisimmin teräksen pinnoitteena, jolloin sinkki toimii katodisena suojana teräkselle. Terästen kuumasinkitys on teräksen yleisin pinnoitusmenetelmä, jossa teräskappale upotetaan sulaan sinkkiin saaden ohuen sinkkikerroksen pinnalle. Toinen yleisesti käytetty tapa pinnoittaa teräs sinkkikerroksella on teräksen galvanointi, jossa teräs päällystetään sinkkikerroksella elektrolyttisesti, eli ulkoisen virtalähteen avulla. Standardin SFS-EN 14713-1 (2010, 24) mukaan vähimmäispaksuus menetelmästä ja halutusta käyttöiästä riippuen on 5–200 µm. Schweitzer (2007b) on esittänyt sinkkipäällysteitä käytettävän pääasiassa suojaamaan terästä ilmastolliselta korroosiolta. Sinkkipäällysteet eivät kestä kuitenkaan rikki-dioksidikuormitusta. Tämän vuoksi teollisuusalueilla, joissa on runsas SO_2 -kuormitus, sinkkipinnoitteet saattavat syöpyä voimakkaasti.

Sinkin käyttö pinnoitemateriaalina perustuu sen useaan terästä parempaan korroosionkestävyystekijään, kuten ilmastokorroosiokestävyyteen ja katodiseen suojaukseen. Ilmastollinen korroosiokestävyys perustuu sinkin hapettumistuotteiden passivoivaan vaikutukseen. Katodinen suojaus perustuu uhrautuvan anodin, sinkin, ja teräksen potentiaalieroon, jolloin naarmun tai kolhun vuoksi ilmastolle altistunut teräs ei syövy, vaan epäjalompi sinkki hapettuu. Katodinen suojaus kestää niin kauan, kunnes anodina toimiva sinkkipinnoite on syöplynyt kokonaan pois korroosion vaikutusalueelta. (Harju 2004b). Galvaanisessa parissa syntyvät korroosiotuotteet, eli niukkaliukoiset sinkkiyhdisteet, kulkeutuvat sähköparin katodille, eli teräkselle, ja kerääntyvät pinnoitteen rikkoutuneeseen kohtaan hidastaen etenevää korroosiota lopulta pysäyttäen sen. (Schweitzer 2007). Sinkki on tavallisissa ympäristöissä potentiaaliltaan negatiivisempi kuin teräs ja toimii usein metalliparin anodina. Läm-

pötilan nousu vähentää potentiaalieroja ja lopulta jopa vaihtuu 60 °C lämpötilassa, jolloin sinkin ja teräksen galvaanisessa korroosioparissa teräs alkaa syöpyä (Roberge 2008, 176)

Sinkin korroosioon vaikuttavat monet eri tekijät. Sinkki on hyvin epäjalo metalli, jolloin se on taipuvainen syöpyymään useissa eri ympäristöissä ja saasteiden kuormituksissa. Sinkin korrosio on voimakasta happamissa tai erittäin alkalisissa liuoksissa. Sinkki on suhteellisen lievästi syöpyvä pH-arvoilla 5,5–12,5. Sinkki alkaa syöpyä pH-arvon laskiessa alle neutraalin. Voimakkaan syöpymisen alue alkaa pH-arvon laskiessa alle viiden sekä ylittäessä pH-arvon 13. (Harju 2004b)

Tavanomainen Suomen maaperä on harvoin sinkkiä syövyttävä. Sinkkipinnoitteen on kuitenkin kokeellisesti todettu syöpyneen melko paljon tuhkarakenteiden yhteydessä (Rämö 1999a). Vaikka tuoreidenkin tuhkien pH-alueella sinkki on suhteellisen lievästi syöpyvä, sisältävät tuhkarakenteet runsaasti erilaisia yhdisteitä, jotka voivat osallistua sinkin syöpymiseen. Sinkki on alumiinin tavoin amfoteerinen, ja koska sinkki on vielä erittäin epäjalo metalli, voi tuhkan sisältämä hiili saada aikaan voimakkaan korroosiokennon aiheuttaen voimakasta syöpymistä sinkkipinnoitteessa (Aromaa 2016). Kuumasinkityksen sinkkikerros on huomattavasti paksumpi kuin galvanoinnilla saavutetun pinnoitteen paksuus, minkä vuoksi kuumasinkitty teräs kestää galvanoitua terästä paremmin tuhkarakenteessa (Havukainen et al. 1987). Pinnoitteen syöpyessä laajasti korrosio pääsee vaikuttamaan suojattavaan teräkseen. Paksulla polymeerillä pinnoitetut sinkityt teräsputket ovat InfraRYL:in perusteella ainoat sallitut metallimateriaalit käytettäväksi rumpujen materiaalina syövyttävien sivutuoteympäristäytöjen yhteydessä (Rakennustieto 2015).

6.5.7 Polymeerit

Polymeerien eli muovien korroosiota ei ole tutkittu samalla laajuudella kuin metallien korroosiota. Suurin syy tälle on se, että muovi on verrattain uusi aine metallien käyttöön verrattuna. (Bergman 2000). Muovien korroosiota käsittelevät teokset ovat huomattavasti nuorempia kuin metallien korroosiota käsittelevät teokset. Muovien keksiminen voidaan sijoittaa teollisen vallankumouksen jälkeen 1900-luvun alkupuolelle, jolloin keksittiin ensimmäinen täysin synteettinen polymeeri, bakeliitti. Muovien laajempi tuotanto on kasvanut voimakkaasti 1950-luvulta lähtien, kun kaksi maailmassa eniten käytettyä muovilaatua keksittiin. Suomessa ensimmäinen muovitehdas aloitti toimintansa 1921 Tampereella (Muoviteollisuus 2015).

Polymeerien korrosio on metalleista poiketen hyvin hankala arvioida, sillä polymeereillä ei yleensä tapahdu metalleilla ominaista tasaista korroosiota. Lisäksi voidaan yleisesti sanoa polymeerien joko vastustavan syövyttävää ympäristöä täysin tai menettävän rakenteellisen kestäväytemensä nopeasti. Polymeereillä esiintyvät korroosiomekanismit ovat fyysiset haurastumiset, kuten pintakerroksen pullistumat (rakkulat) ja turpoaminen, hapettuminen, jossa polymeerien kemialliset sidokset katkeavat, hydrolyysi, jossa polymeerin rakenne muuttuu hapon vaikutuksesta, sekä säteilyn ja lämmön vaikutuksesta aiheutuvat rakenteelliset haurastumiset. (Schweitzer 2007a). Rakenteellisten muutosten vuoksi yksi yleisin korroosimuoto polymeereillä on jännityskorroosio, jonka vuoksi rakenteelliset heikkoudet laajenevat ja materiaali haurastuu (Bergman 2000).

Polymeerien haurastumiseen ja rakenteelliseen vahingoittumiseen vaikuttaa metalleista poikkeavat tekijät. Polymeerien rakenteellisen kestäväyden kannalta tärkeitä tekijöitä ovat nesteiden ja kaasujen läpäisevyys sekä muovien kyky absorboida korrodoivia aineita, eten-





kin orgaanisia liuoksia. Nämä ilmenevät usein muovin pintakerrosten pullistumina. Lisäksi UV-säteily aiheuttaa muovin polymeerirakenteessa vahinkoa. (Schweitzer, 2007a). Kuituvahvistettujen muovien yhteydessä ilmenee lisäksi metalleillekin tyypillisiä korroosiotapoja, kuten galvaanista reagointia muovien ollessa kosketuksissa terästen kanssa, sekä valikoivaa syöpymistä, jossa kuituvahvistukset syöpyvät polymeerin kerrosrakenteessa. (Bergman 2000).

Maan sisässä polymeerejä käytetään lähinnä erilaisissa putkirakenteissa ja geolujitteissa. Maassa materiaalit altistuvat monimutkaiselle korroosioympäristölle. Muovit pystyvät kuitenkin vastustamaan maan tavallisia, korroosiota aiheuttavia tekijöitä: vettä ja happea. Maan sisässä olevat putket ja lujitteet ovat lisäksi suojassa polymeereille haitalliselta auringon säteilyltä. Yleensä muoviputkien tapauksessa korroosio aiheutuu putken sisäpuoleisen aineen vaikutuksesta. Tämä on havaittavissa useissa muovien korroosiota käsittelevissä teoksissa. Lähes kaikissa korroosioesimerkeissä hyökkäys on tapahtunut muovimateriaalin sisäpuolelta. Ulkopuolelta vaikuttava mikrobiologinen korroosio on kuitenkin polymeereillekin mahdollisesti vakava uhka.

Maaperässä putken ulkopuolella voi tapahtua hyvinkin suuria rakenteellisia haurastumisia mikro-organismien, etenkin sulfaatteja pelkistävien bakteerien toimesta. Eräässä tutkimuksessa Wagner et al (1994) tutkivat monien luonnossa esiintyvien mikro-organismien vaikutuksia polymeerimateriaaleille. Useimmissa tapauksista todettiin jonkin asteista rakenteellista heikentymistä ja etenkin lasikuituvahvennetut polymeerit menettivät lähes kaiken rakenteellisen lujuutensa jo 90 päivässä sulfaatteja pelkistävien bakteerien toiminnalle altistumisen jälkeen. Negatiivisista tuloksista huolimatta tutkimuksella on ollut suuri merkitys biohajoavien muovimateriaalin tutkimuksen kannalta. (Little & Lee 2007). Eri polymeerityyppien vastustuskykyä erilaisille ympäristöille on esitetty taulukossa 6.7. Muovimateriaalien käyttö rumpujen yhteydessä on InfraRYL:in perusteella sallittua syövyttävien sivutuoteympäristäytöjen yhteydessä (Rakennustieto 2015). Lisäksi Havukainen et al. (1987) totesivat PVC-muovien kestäväen kivihiilen lentotuhkassa.

Taulukko 6. 7 Polymeerien kestävyys eri ympäristöolosuhteissa (Forsman et al. 2012).

| Polymeerityyppi | Vastustuskyky | | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|-----------------------|--------|---------|-----------------------|-----------|----------------|---------------|------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | Korkea lämpötila | Veden absorboituminen | Hapot | Emäkset | Biologinen hajoaminen | Suolavesi | Mineraaliöljyt | Lentobensiini | Liukeminen | UV-säteet, stabiloimaton polymeeri | UV-säteet, stabiloitu polymeeri |
| Polyesteri | Hyvä | Hyvä | Hyvä | Hyvä | Heikko | Heikko | Heikko | Heikko | Heikko | Heikko | Heikko |
| Polyamidi | Heikko | Hyvä | Heikko | Hyvä | Heikko | Hyvä | Heikko | Heikko | Heikko | XXXX | Heikko |
| Polyeteeni | XXXX | Hyvä | Hyvä | Hyvä | Heikko | Hyvä | Heikko | XXXX | Hyvä | XXXX | Hyvä |
| Polypropeeni | Heikko | Hyvä | Hyvä | Hyvä | Heikko | Hyvä | Heikko | XXXX | Hyvä | XXXX | Hyvä |

| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| Heikko | Kohtalainen | Hyvä | Erittäin hyvä |

7 Jäännöshiilen vaikutus kivihiilen lentotuhkan ominaisvastukseen

7.1 Aikaisemmat tuhkien korroosioselvitykset

Suomalaiset kirjallisuusviitteet tuhkien korroosiovaikutuksista viittaavat pääasiassa kahteen tutkimukseen: Havukaisen et al. (1987) raporttiin 'Kivihiilituhkien käyttökokeet kunnallistekniikan maarakenteissa' sekä Rämön (1999b) raporttiin 'Ylijäämämaiden ja kivihiilivoimalaitosten sivutuotteiden hyötykäyttö maarakentamisessa'. Kyseisen hankkeen kenttätutkimuksen tuloksista on laadittu myös laajempi tutkimusraportti (Rämö 1999a) 'Lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen korroosioselvitys', jossa tutkittiin kivihiilen lento- ja pohjatuhkan sekä rikinpoiston lopputuotteen vaikutusta useille metallimateriaaleille.

Rämön (1999b) raportoima tutkimus on osa niin kutsuttua rantatuhkaprojektia, jossa selvitettiin laboratoriokokein sekä koerakentamalla kivihiilivoimalan lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen sekä ylijäämämaiden käyttöä merenrantarakentamisessa. Rantatuhkaprojektissa tutkittiin ja kehitettiin sivutuotteiden ja sideaineiden reseptejä, sekoitus- ja varastointitekniikoita, selvitettiin sivutuotteiden ympäristökelpoisuutta ja laadittiin elinkaarianalyysit sekä toteutettiin koerakentamista. Rantatuhkaprojektin yhtenä tärkeimmistä tehtävistä oli selvittää lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen aiheuttama korroosioriski eri metalleille maaperässä. (Rämö 1999b). Kenttäkokeesta saatujen tulosten perusteella on laadittu korroosiovaikutustaulukko 7.1. Tutkimuksessa käytetyn lentotuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen seoksessa oli lentotuhkaa 70 % ja rikinpoiston lopputuotetta 30 %. Selvityksessä on lisäksi mainittu koekenttään jätettäväksi koekappale-erä myöhempää tutkimusta varten. (Rämö 1999a).

Tutkimustulos 6 kk maassa olleiden koekappaleiden osalta antoi viitteitä siihen, ettei lentotuhka ole korrodoiva sinkitylle ja bitumoidulle valuraudalle, haponkestävälle teräkselle eikä kuparille. Sen sijaan terästangon todetaan syöpyneen selvästi lentotuhkarakenteissa. Teräksen todettiin syöpyneen myös kalliomurskeessa. Rämö (1999a) on todennut raportissa, että valurautaputkiin kontrolloidusti tehdyissä naarmuissa havaittiin laboratoriokokeissa hieman korroosiota.

VTT:n alkuperäisessä koekappaleiden laboratoriotutkimusraportissa (Kaunisto 1997) on kuitenkin esitetty, että valuraudasta ja haponkestävästä teräksestä valmistetuissa putkissa "ei todettu korroosiota" ja kontrolloidusti naarmutettuja kohtia "ei voinut erottaa muusta huonokuntoisesta pinnoitteesta". Näiden perusteella ei siis voisi esittää tuhkien aiheuttavan voimakasta syöpymistä valuraudalle. Kaunisto (1997) on lisäksi esittänyt hiiliteräksen korroosion olevan voimakkaampaa lentotuhkan ja rikinpoiston lopputuotteen sekoituksessa kuin vesijohtovedellä kostutetussa lentotuhkassa. Tämän suhteen taulukon 7.1 tiedoissa on ristiriita laboratorion tutkimuslausunnon kanssa. Lisäksi Kauniston (1997) mukaan teräksellä on sorassa tapahtunut lievää yleistä syöpymistä, joka yhteenvedossa on esitetty siten, että teräksellä ei ole tapahtunut "mainittavaa korroosiota" sorassa. Kuparikaapelien on todettu syöpyneen "jonkin verran" rikinpoistotuotteen ja lentotuhkan sekoituksessa. Sen sijaan kuparikaapelit ovat kestäneet hyvin sekä sorassa että lentotuhkassa. Yhteenvetona on kerrottu, että suhteellisen lyhyen upotusajan kuluessa syöpymistä on tapahtunut vain hiiliteräksessä ja kuparikaapelissa lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen yhdistelmässä.

Taulukko 7. 1 Korroosiovaikutustaulukot (Rämö 1999b). Suluissa on esitetty tulkintani alkuperäisen tutkimusraportin (Kaunisto 1997) tuloksista.

Kenttäkoe (koeaika 6 kk)

| | GRP-putki | RGRP-putki | Fe-tanko | HT-putki | Cu-kaapeli |
|--------------------|-----------|------------|----------|----------|------------|
| LT + vesijohtovesi | 0 | 0 | ++ | 0 | 0 |
| LT + merivesi | 0 | ei tutk. | ei tutk. | ei tutk. | ei tutk. |
| LT + RPT (70/30) | 0 | 0 | ++ | 0 | + |
| Pohjakuona | 0 | ei tutk. | ei tutk. | ei tutk. | ei tutk. |
| Sora | 0 | 0 | + | 0 | 0 |

Laboratoriokokeet

| | GRP-putki | RGRP-putki | Fe-tanko | HT-putki | Cu-kaapeli |
|--------------------|-----------|------------|----------|----------|------------|
| LT + vesijohtovesi | 0 | +* (0) | ++ (+) | 0 | (0) |
| LT + RPT (70/30) | 0 | +* (0) | + (++) | 0 | (+) |
| Kalliomurske | 0 | +* (0) | + (+**) | 0 | (0) |

0 = ei korroosiovaikutusta
 + = hieman korroosiovaikutusta
 ++ = selvää / vahvaa korroosiovaikutusta
 * = naarmuista saatuja havaintoja
 ** = lievää yleistä syöpmistä

LT = kivihiilen lentotuhka
 RPT = rikinpoiston lopputuote
 GRP = valurauta+sinkitys+bitumointi
 RGRP = pintaa hieman naarmutettu GRP-putki
 Fe = seostamaton teräs, hiiliteräs
 Cu = kupari

Vanhojen tutkimusten tuloksia tarkasteltaessa tulee huomioida polttoaineiden ja polttotekniikoiden kehittyminen. Ennen rikinpoistotekniikan käyttöönottoa ja päästörajoitusten asettamista, kivihiilen sisältämän rikkipitoisen aineksen osuutta ei rajoitettu. Tämä osaltaan selittää aikaisemmin tutkittujen tuhkamateriaalien nykyistä korkeammat sulfaattipitoisuudet. Havukainen et al. (1987) laatimassa loppuraportissa on esitetty tutkimustuloksia korroosiokoekappaleille, joita oli useissa tuhkarakenteissa pääkaupunkiseudulla. Raportissa on esitetty kivihilituhkien syövyttävän metalleja enemmän kuin luonnon kiviainekset. Erityisesti seostamattoman teräksen (myös galvanoidun) ja valuraudan kerrotaan syöpyvän voimakkaasti Hanasaaren voimalaitoksessa syntyneessä lentotuhkassa.

Hanasaaren lentotuhkalla vuosina 1978–1981 määritettyjen kemiallisten ja fyysisten ominaisuus vaihteluarvojen perusteella, tutkimuksessa käytetyn lentotuhkan hehikutushäviö oli vaihdellut 1,0–12,6 % ja liukoisten suolojen määrä 1,6–3,4 % välillä. Tuoreen lentotuhkan rikkipitoisuus oli 0,4–1,6 % ja vesiliuoksesta mitattuna sulfaattipitoisuus 15 600 mg/kg. Tuhkan pH oli vaihdellut 12,0–12,6 välillä. Rakenteesta määritettynä Hanasaaren lentotuhkan ominaisvastus on ollut 500–700 Ωcm. Lindroosin (2015) tutkimusraportissa nykyikäisen vähärikkisen kivihiilen lentotuhkan sulfaatin liukoisuus ravistelutestissä oli 2 000–3 000 mg/kg. Lisäksi sen hehikutushäviö 800 °C lämpötilassa on ollut 2,9 %.

Havukainen et al. (1987) laatiman loppuraportin, Kauniston (1997) laatiman tutkimuslaskelmuksen sekä Rämön (1999a) raportin yhteenvedon perusteella ei voida tehdä yksiselitteistä johtopäätöstä kivihiilen lentotuhkien korroosiovaikutuksista. Sen sijaan kahden viimeksi mainitun raportin perusteella voidaan todeta rikinpoiston lopputuotteen luovan korrodoivan ympäristön johtuen sen sisältämisestä korkeista sulfaatti- ja kloridipitoisuuksista.

Rämö (1999a) on esittänyt korroosioselvityksessä jatkotutkimustarpeita, jotta yksiselitteisten johtopäätösten aikaansaaminen olisi mahdollista. Jatkotutkimustarpeiksi on listattu muun muassa myöhemmin esiin kaivettavien koekappaleiden tutkiminen ja niiden sekä vanhojen koekappaleiden tarkemman pinta-analyysin tekeminen. Koekenttään jätetty koekappale-erä koostui samoista metallikappaleista, joita rantatuhkaprojektissa tutkittiin. Koekappaleet haudattiin tutkimuskenttään samaan aikaan muiden koekappaleiden kanssa toukokuussa 1995. (Rämö 1999a).

Tämän diplomityön yhteydessä suoritettiin maastokatselmus, metalliesineiden toteaminen kentältä metallinpaljastimella, geofysikaalisia tutkimuksia sekä koekaivu Sorsavuorenraitilla Herttoniemessä. Maastossa metallinpaljastimella suoritettujen etsintöjen perusteella koekentän kohdalla havaittiin sijaitsevan useita metalliesineitä. Suoritettuihin geofysikaalisiin tutkimuksiin kuului maatumkaus ja maavastusluotaus. Koekentän aukikaivun yhteydessä paljastui, että koekenttä oli tuhoutunut. Suurin osa koekentän tuhkamateriaalista oli korvattu jätemaalla, joka sisälsi betoni- ja rautaromua sekä jonkin verran asfaltin palasia. Koekentän alueelle istutetut kookkaat puut sijaitsivat osin oletetun lentotuhkakentän kohdalla, jolloin osaa koekentästä ei ollut mahdollista aukikaivaa. Sorsavuoren koekentästä ei aukikaivun yhteydessä löytynyt yhtään koekappaletta. Kuvassa 7.1 on esitetty Sorsavuorenraitilla suoritettu koekuoppatutkimus. Koekaivun havainnot on esitetty yksityiskohtaisesti hankkeen kokousmuistion liitteenä (Ohjausryhmä 2015a).



Kuva 7. 1 Suoritetut koekuoppatutkimukset Sorsavuorenraitilla 1.-2.10.2015. Kuvassa on esitetty punaisella koekuoppien likimääräiset sijainnit, sinisellä suunnitelmien mukainen tutkimuskentän alueen raja (15 x 10 m²), katkoviivalla havaitun tuhkarakenteen vasen raja ja vihreällä alueella sijaitsevaa kasvillisuutta.

Jatkotutkimustarve on aikaisempien tutkimusten tulosten perusteella ilmeinen. Korroosiovaikutuksista ei voida tehdä yksiselitteisiä johtopäätelmiä ilman pitkäaikaista seuranta. Toisaalta aikaisemmin havaittuihin korroosioihin on mahdollisesti vaikuttanut tekijät, joita ei ole huomioitu aikaisemmissa tutkimuksissa. Yksi tällainen tekijä on palamatta jääneen hiilen vaikutus tuhkien syövyttävyyteen. Tämän diplomityön yhteydessä on tarkasteltu kokeellisesti jäännöshiilen vaikutusta kivihiilen lentotuhkan sähköiseen ominaisvastukseen.

Tämän diplomityön aikana on lisäksi tarkasteltu uuden koekentän rakentamisen mahdollisuutta. Alustavia suunnitelmia on laadittu koekentän rakentamisesta ja käyty keskusteluja koekentän mahdollisesta sijainnista muun muassa HSY:n ja HKR:n kanssa. Koerakentamisen eri vaihtoehtojen alustavat suunnitelmat on esitetty tämän työn liitteenä (liite 1). Tarkempi vaihtoehtotarkastelu on esitetty tämän diplomityön kokousmuistioissa (Ohjausryhmä 2015a; Ohjausryhmä 2015b).

7.2 Laboratoriotutkimus

Laboratoriotutkimuksen tavoitteena oli tarkastella ja todentaa palamatta jääneen hiilen vaikutusta lentotuhkan sähköiseen ominaisvastukseen. Mikäli palamatta jääneen hiilen kasvavalla osuudella on merkittävä vaikutus lentotuhkan ominaisvastukseen, voidaan muodostaa parempi kokonaiskuva – aikaisemmat tutkimukset huomioiden – tuhkien todellisista korroosiovaikutuksista.

Tutkimus koostui kolmesta vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin kokeessa käytettävät materiaalit: lentotuhkanäytteet kahdesta eri voimalaitoksesta sekä toisessa voimalaitoksessa käytettävän polttoainekivihiilen hienojakoinen jauhe. Lentotuhkanäytteistä yksi oli tuotettu tehokkaammalla polttotekniikalla varustetulla pölypolttolaitalla ja toinen näyte oli tuotettu heikomman palamisprosessin pölypolttolaitoksella. Tehokkaammalla polttotekniikalla tuotettu tuhkanäyte sisälsi vähemmän palamatta jäänyttä hiiltä, joka mitattiin hehikutushäviönä. Toisen tuhkanäytteen hehikutushäviö oli suurempi. Tutkimuksessa käytettävä kivihiilimurske hienonnettiin hienojakoiseksi jauheeksi, josta haihtuvien ja palavien aineiden osuus määritettiin hehikutushäviönä. Tässä tuli huomioida se, että kivihiili sisältää usein kosteuden ja hiilen lisäksi haihtuvia aineksia, jotka voidaan määrittää tarkemmin hehuttamalla näytettä hapettomassa tilassa. Tämän työn yhteydessä ei tarkasteltu erikseen haihtuvien aineiden osuutta, vaan hiilipitoisuus arvioitiin kokonaishehikutushäviön sekä polttoaineelle tyyppisten haihtuvien aineiden osuuden perusteella.

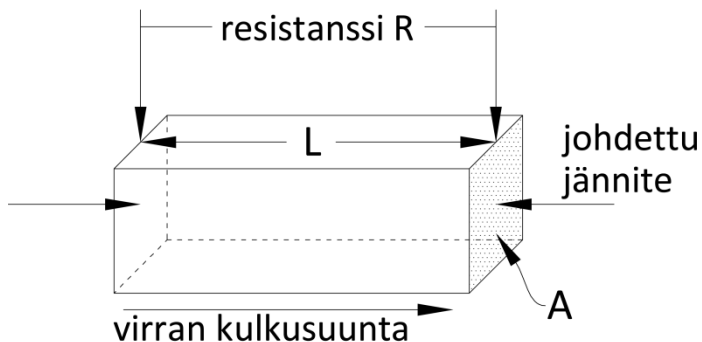
Toisessa vaiheessa suoritettiin sähköisen ominaisvastuksen mittausta Wennerin neljän elektrodin menetelmällä puulaatikkoon asetetuista tuhkanäytteistä. Tuhkan käsiteltävyyden ja paremman mittaustehokkuuden saavuttamiseksi näytteisiin sekoitettiin vettä noin 20 % tuhkanäytteen kokonaistilavuudesta. Näin ollen vesijohtoveden määrä oli noin 10 litraa, jolloin tuhkanäytteen kosteuspitoisuus oli noin 22–25 % riippuen tuhkan tilavuuspainosta. Tuhkanäytteisiin lisättiin kivihiilestä valmistettua hienojakoista jauhetta, jonka sisältämä alkuainehiili lisäsi kokonaishiilipitoisuutta lentotuhkassa. Oletuksena oli, ettei palamatta jäänyt hiili ollut muuttunut polttoprosessissa merkittävästi ja että sen sähköiset ominaisuudet olivat pysyneet lähes samoina alkuperäisen polttoaineen sisältämän hiilen kanssa. Tutkimuksessa käytettiin kahta eri hehikutushäviön omaavaa lentotuhkanäytettä, jotta tutkimustulos ei olisi riippuvainen ainoastaan oletuksesta, että kivihiili vastaisi hyvin palamatta jäänyttä hiiltä lentotuhkassa. Vesipitoisuudet ja hehikutushäviöt tutkittiin erikseen jokaisesta kokeen aikana valmistetusta näyte-erästä.

Tutkimustulokset esitettiin taulukoituina arvoina. Taulukoiduista arvoista tehtiin tulkintoja saatujen tulosten perusteella. Tutkimuksen tavoitteena oli todentaa jäännöshiilen vaikutus tuhkan sähköiseen ominaisvastukseen sekä arvioida nykyaikaisten tuhkamateriaalien ominaisvastuksen arvoja. Tutkimustuloksia tulkittaessa tuli huomioida tuoreiden tuhkien olevan yleisesti sähköä johtavampia kuin rakenteessa vajovesien vaikutuksesta uuttuneiden tuhkarakenteiden. Tutkimuksen hypoteesi on, että kasvava jäännöshiilipitoisuus laskee oleellisesti tuhkamateriaalin sähköistä ominaisvastusta.

7.3 Suoritetut tutkimukset

7.3.1 Sähköinen ominaisvastus

Materiaalin ominaisvastus eli resistiivisyys, jonka yksikkö on joko ohmimetri (Ωm) tai ohmisenttimetri (Ωcm), voidaan määrittää kahden toisiaan vastakkain olevan pinnan välisen materiaalin resistanssina. Ominaisvastus ρ voidaan määrittää kappaleen resistanssin, pituuden, ja poikkileikkauksen pinta-alan perusteella kuvan 7.2 ja kaavan 2 mukaisesti.



Kuva 7. 2 Ominaisvastuksen ja resistanssin välinen yhteys.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (2)$$

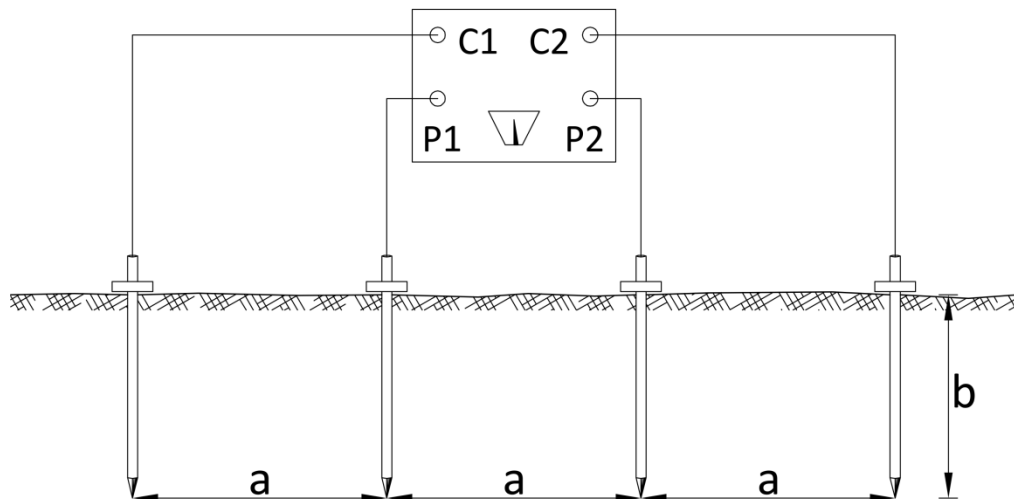
missä ρ on kappaleen ominaisvastus [Ωcm]
 R on kappaleen mitattu resistanssi [Ω]
 A on kappaleen pään pinta-ala [cm^2]
 L on kappaleen pituus [cm]

Maaperän ominaisvastus on kenttä- tai laboratoriokokeen avulla suhteellisen helposti määritettävä suure. Kenttäkokeessa sähköinen ominaisvastus on mahdollista mitata luonnontilaisesta maaperästä maavastusluotauksella, joka kuuluu geofysikaalisiin tutkimusmenetelmiin. Maavastusluotauksessa käytetään tavallisesti useaa maahan upotettavaa elektrodiä. Maavastusluotauksen etuja ovat häiriintymättömän maan ominaisvastuksen määrittäminen, maaperän olosuhdevaihteluista johtuvat erot mittaustuloksissa ja niiden graafinen esittäminen sekä paikan päällä tapahtuva mittaus. Maavastusluotauksen tulokseen vaikuttaa huomattavasti edellisten päivien sademäärät. Laboratoriossa vesipitoisuus voidaan määrittää tarkemmin.

Laboratoriossa suoritettava ominaisvastusmittaus noudattaa samoja periaatteita kuin maaperästä suoritettu mittaus. Laboratoriotutkimus voidaan suorittaa käyttäen suurta koelaatikkoa, josta ominaisvastus määritetään esimerkiksi Wennerin neljän elektrodin menetelmällä (kuva 7.3). Tällöin koelaatikossa (kuvassa 7.4 oikealla) sijaitseva näyte muodostaa

puoliavaruuden, jossa virta pääsee kulkemaan. Tämän työn yhteydessä suoritetaan Wennerin neljän elektrodin ominaisvastusmittaus laboratoriossa koelaatikossa. Tutkimuksessa käytetään puista koelaatikkoa, jonka tilavuus on noin 55 dm³. Tutkimuksessa käytetään resistiivisyyden mittaamiseen ABEM Terrameter SAS 300 C -laitteistoa. Maaperän resistiivisyyden mittaasetuksessa laitteisto laskee automaattisesti elektrodien välisen resistanssin ja ilmoittaa tuloksen kilo-ohmeina, ohmeina tai milliohmeina tuloksen suuruudesta riippuen. Teoriassa hyvissä olosuhteissa laitteiston mittausalueen laajuus on 0,05 mΩ:sta 1999 kΩ:iin. Laitteistosta on mahdollista valita suoritettavien mittaussarjojen lukumäärä yhden, neljän, 16 ja 64 mittauksen väliltä. Tämän tutkimuksen yhteydessä käytettiin neljää mittauskertaa. Oletettavaa on, että tuloksista johdettu keskiarvo antaa hyvän kuvan mittauksen todellisesta ominaisvastustuksen arvosta

Toinen tapa ominaisvastuksen määrittämiseksi on esitetty kuvassa 7.4 vasemmalla. Kuvan mukainen menetelmä soveltuisi hyvin pitkäaikaisen seurantakokeen sähköisten ominaisuuksien määrittämiseen eri ajankohtina, sillä määrittämisessä tarvittava näytemäärä on melko pieni. Lisäksi standardikokoinen elektrodilaatikko ei vaadi koelaatikon mukaista puoliavaruutta oikean mittaustuloksen saavuttamiseksi

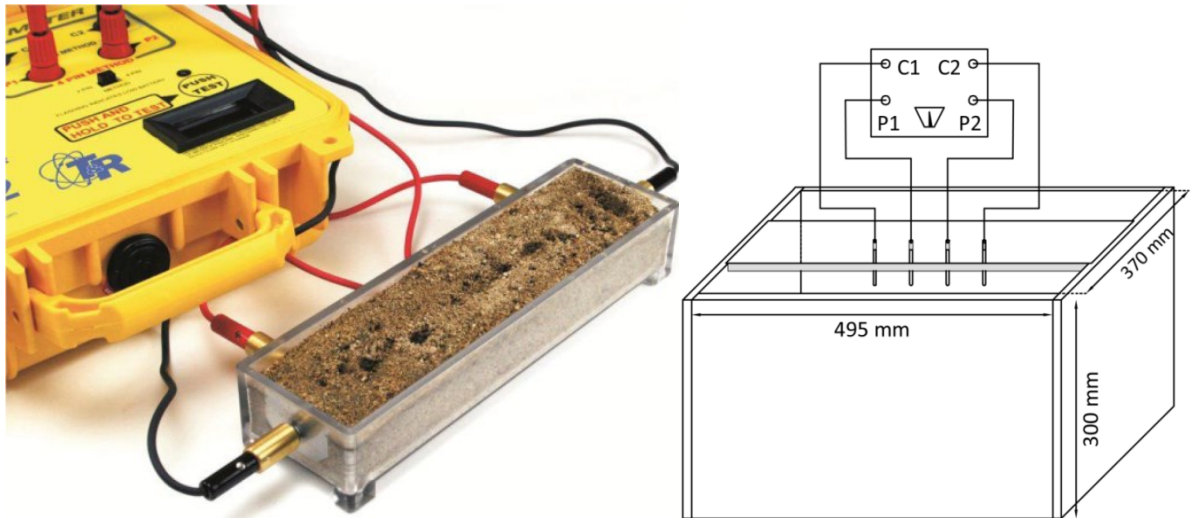


Kuva 7.3 Maaperän sähköisen ominaisvastuksen mittaaminen Wennerin neljän elektrodin menetelmällä (muokattu lähteestä Roberge 2008, 97).

Wennerin neljän elektrodin menetelmässä sähkövirta syötetään kahden uloimman elektrodin kautta ja potentiaaliero mitataan kahden sisemmän elektrodin välillä. Näin muodostuvan suljetun piirin resistanssi on riippuvainen elektrodien välisestä etäisyydestä ja väliaineen ominaisvastuksesta. Tutkittavan materiaalin ominaisvastus voidaan määrittää mitatuista resistanssi arvoista kaavan 3 mukaisesti (Chaker 1981).

$$\rho = \frac{4\pi a R}{1 + \frac{2a}{\sqrt{a^2 + 4b^2}} - \frac{2a}{\sqrt{4a^2 + 4b^2}}} = \frac{4\pi a R}{n} \quad (3)$$

- missä
- a on elektrodien välinen etäisyys [cm]
 - b on elektrodien upotussyvyys [cm]
 - R on mitattu resistanssi [Ω]
 - n on vakio, joka saa arvoja väliltä 1...2 riippuen a:n ja b:n suhteesta [-]



Kuva 7. 4 Sähköinen ominaisvastusmittaus neljän elektrodin Wennerin menetelmällä koe-laatikosta (oik.) ja elektrodilaatikolla (vas.) (vasen kuva Tinker & Rasor 2013).

Tämän työn yhteydessä tehdyssä laboratoriomittauksessa elektrodien välinen etäisyys oli 5 cm, joka pysyi vakiona laatikkoon mitoitettun muovisabluunan ansiosta. Elektrodit olivat upotettuina näytteeseen 5 cm, jolloin n saa arvon 1,187. Koejärjestelyssä mitatun resistanssin arvon ja tutkittavan materiaalin ominaisvastuksen välillä on yhteys:

$$\rho = \frac{4\pi aR}{n} = 52,92\text{cm} \cdot R \quad (4)$$

missä a on elektrodien välinen etäisyys [cm]
 n on 1,187 [-]
 R on mitattu resistanssi [Ω]

7.3.2 Vesipitoisuus

Näytteen sisältämä vesi määritetään sen osuutena kuiva-aineksesta kaavan 5 mukaisesti. Näytteen sisältämä veden massa määritetään kuivatusuunissa 105 °C lämpötilassa. Näytteitä tulee kuivata vähintään 5 tuntia. Tässä tutkimuksessa näytteitä kuivattiin uunissa yön yli noin 20–24 tuntia.

$$w = \frac{m_w}{m_s} \cdot 100 \% \quad (5)$$

missä w on vesipitoisuus [%]
 m_w on näytteessä olevan veden massa [g]
 m_s on näytteessä olevan kuiva-aineksen massa [g]

7.3.3 Hehkutushäviö

Näytteiden sisältämät haihtuvat ja palamatta jääneet ainekset voidaan määrittää hehkutushäviönä kaavan 6 mukaan. Näytteitä kuumennetaan hapellisessa tilassa ensin 550 °C lämpötilassa noin kuuden tunnin ajan, jolloin kaikki alkuainehiili palaa näytteestä. Näytteiden annetaan jäähtyä uunissa yön yli, jonka jälkeen näytteet kuivataan 105 °C lämpötilassa 30 minuuttia. Tällöin jäähtymisen aikana sitoutunut ilmankosteus pääsee vapautumaan näytteistä. Punnitsemalla näytteet saadaan laskettua hehkutuksen aikana palaneen ja höyrysty-

neen aineksen osuus. Punnitsemisessa käytettiin vaakaa, jonka tarkkuus on 0,01 g. Hehkutusuunissa poltettavat näytemäärät ovat massaltaan noin 1–2 g.

Näytteiden punnitsemisen jälkeen niitä kuumennetaan vielä 950 °C lämpötilassa noin viiden tunnin ajan, jolloin näytteiden sisältämät karbonaatit reagoivat ilman hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia. Hehkutusaika voidaan pitää lyhyempänä, sillä näytteet sisältävät vain vähän lämpötila-alueella 550–950 °C palavaa ainesta. Näytteiden annetaan jäähtyä hehkutusuunissa jälleen käsittelyn helpottamiseksi. Jäähtyneet näytteet kuivataan 105 °C lämpötilassa 30 minuutin ajan ennen punnitsemista ilmasta sitoutuneen kosteuden poistamiseksi.

$$\text{LOI} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \% \quad (6)$$

missä LOI on hehkutushäviö (Loss On Ignition) [%]
 m_i on näytteen alkuperäinen massa kuivana [g]
 m_f on näytteen palamatta jääneen aineksen massa [g]

7.3.4 Muut laboratoriotutkimukset

Tuhkanäytteiden rakeisuuden todentamiseksi suoritettiin hienoaineksen (<0,063 mm) määrittäminen pesuseulalla. Pesuseulonta suoritetaan kuivauskaapissa noin 105 °C lämpötilassa kuivatulla riittävän suurella näytemäärällä. Tässä tutkimuksessa käytetään noin 100 g näyteeriä.

Jäähtynyt kuiva näyte punnitaan ja kaadetaan pesuastiaan. Näytettä huuhdellaan riittävällä vesimäärällä 0,063 mm seulan läpi ja tämä toistetaan tarpeeksi monta kertaa, jotta jäljelle jäänyt aines ei sisällä yhtään hienoainesta. Seulalle ja pesuastiaan jäänyt aines yhdistetään ja asetetaan kuivauskaappiin kuivumaan. Kuivunut näyte punnitaan, jolloin saadaan selville alkuperäisen näytteen hienoainespitoisuus. Tässä tutkimuksessa pesuastiana käytettiin 0,063 mm läpäisevyyden seulaa, jossa näyte oli mahdollista huuhtoa seulaa vasten riittävällä vesimäärällä. Kuvassa 7.5 on esitetty kuva koemenetelmästä.



Kuva 7. 5 Tutkimuksessa käytetyn lentotuhkanäytteen pesuseulonta.

7.4 Tulokset ja niiden analysointi

7.4.1 Tutkimuksissa käytetyt näytteet

Lähtömateriaalit

Tutkimuksessa oli kaksi eri lentotuhkanäytettä (kuva 7.6) kahdelta eri voimalaitokselta. Tuhkamateriaalit on valittu siten, että toinen näytteistä (LT1) on peräisin voimalaitokselta, jonka hehkutushäviöt ovat tutkitusti pieniä, ja toinen (LT2) voimalaitoksesta, jossa syntyy korkeamman hiilipitoisuuden lentotuhkaa. Kolmas materiaali, kivihiili, on peräisin samasta voimalaitoksesta kuin lentotuhkanäyte LT2. Kivihiilinäyte (kuva 7.7) on yleisesti suomalaisissa voimalaitoksissa käytettävää bitumista kivihiiltä.



Kuva 7. 6 Tutkimuksessa käytetyt lentotuhkanäytteet LT1 (vas.) ja LT2 (oik.).



Kuva 7. 7 Tutkimuksessa käytetty kivihiilinäyte. Kuvan ruutupaperin yhden ruudun sivu on 5 mm.

Lentotuhkanäyte LT1 oli ulkoisilta ominaisuuksiltaan siltin tapainen runsaasti pölyävä vaalean harmaa materiaali. Lentotuhkanäyte LT1 koostui todennäköisesti suurelta osin pyöreistä lasimaisista alumosilikaateista, jolloin materiaalin pienestä kitkakulmasta johtuen kuivan näytteen koossapysyvyys oli heikko.

Lentotuhkanäyte LT2 oli ensimmäisen lentotuhkanäytteen tavoin runsaasti pölyävä materiaali. Näytteen värisävy oli huomattavasti tummempi johtuen korkeammasta palamattoman hiilen määrästä. Lentotuhkanäyte LT2 oli paremmin koossapysyvä, joka osaksi selittyy pienemmällä hienoainespitoisuudella. Näyte vaikutti kuitenkin omaavan koheesiomaalajeille tyypillistä tahmeutta, sillä se pysyi koossa jyrkemmässä seinämäkaltevuudessa. Lentotuhkanäytteen LT2 ja veden muodostama seos haisi voimakkaasti ammoniakilta. Lentotuhkanäytteen LT1 ja veden seoksessa ei ollut erottuvaa tuoksua.

Kivihiilinäyte sisältää noin 10–11 % kosteutta. Kuljetusämpärien, jossa kivihiilinäytteet saapuivat, sisäpuolelle oli tiivistynyt vesipisaroita ja näyte vaikutti käsiteltäessä kostealta. Kivihiilinäyte sisälsi suurimmaksi osaksi karkearakeista kivihiilimurskaa mutta myös suurempia paloja kivihiiltä. Kivihiilestä ei tavallisesti poisteta luonnontilaista kosteutta ennen polttamista. Kivihiilen kosteuspitoisuus on huomioitu ominaisvastuksen määrityksen yhteydessä koestetuissa näytteissä.

Kivihiilinäytteestä murskattiin tutkimusta varten noin 20 litraa hienojakoisempaa kivihiilijauhetta maamateriaaleille tarkoitettulla leukamurskaimella. Murskaimen leukaväliksi säädettiin pienin mahdollinen, jolloin pääasiallinen raekoko oli noin 2–4 mm. Kivihiili murskattiin leukamurskaimella kaksi kertaa mahdollisimman tasaisen laadun saavuttamiseksi. Laboratoriotutkimuksia varten kivihiilen hienontaminen suoritettiin peltiastiaa vasten vasaralla rikkomalla. Laboratoriotutkimuksilla määritettiin kivihiilen vesipitoisuus sekä hehkutushäviö, joten raekoolla ei ole näihin tutkimuksiin merkittävää vaikutusta. Taulukossa 7.2 on esitetty yhteenveto tutkimuksessa käytetyistä näytteistä sekä niiden ominaisuuksista. Laboratoriotulokset on esitetty liitteissä 2 ja 3.

Taulukko 7. 2 Tutkimuksessa tutkittujen näytteiden ominaisuustietoja.

| Ominaisuus | Lentotuhka 1 | Lentotuhka 2 | Kivihiilijauhe |
|---|--------------|--------------|----------------|
| Tunnus | LT1 | LT2 | KH |
| Rakeisuus [mm] | 0,002–0,1* | 0,002–0,1* | 0,002–10† |
| Hienoaineksen osuus (<0,063 mm) [%] | 69,1 | 59,9 | - |
| Tilavuuspaino kuivana [kg/m³] | 923‡ | 918‡ | 673–913* |
| Vesipitoisuus [%] | 0,47 | 0,39 | 10,7 |
| Hehkutushäviö 550 °C [%] | 3,8–5,1 | 8,3–9,5 | 85,4–86,8 |
| Hehkutushäviö 950 °C [%] | 5,1 | 7,9–9,5 | 86,5–87,9 |

*Kiviniemi et al. (2012)

†arvio

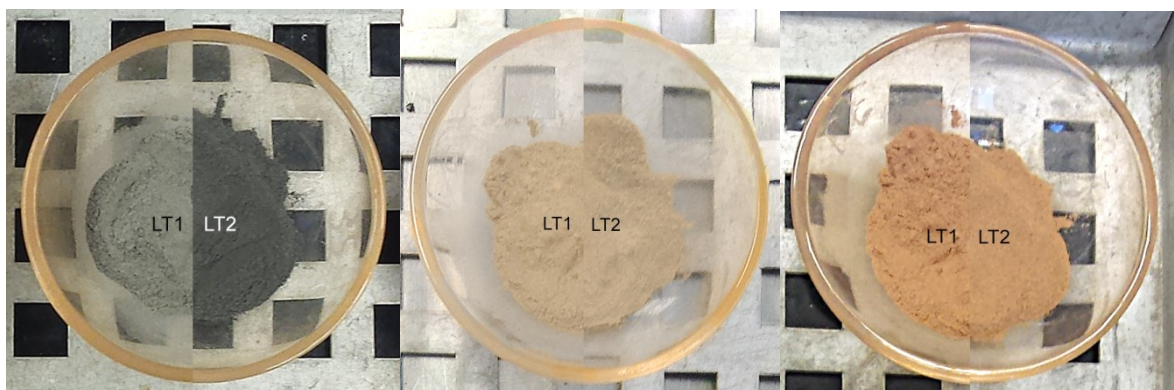
‡Engineering toolbox (2016)

Lähtömateriaalien ominaisuudet vastaavat hyvin tavanomaisia bitumisen kivihiilen lentotuhkille kirjallisuudessa esitettyjä ominaisuuksien arvoja. Tilavuuspainoja arvioitiin määrittämällä niiden paino mitta-astiassa, johon kuiva lentotuhkanäyte asetettiin. Kopauttamalla muutaman kerran pöytään saatiin näytteen pinta tasaantumaan, jolloin tilavuus pystyttiin lukemaan mitta-astiasta. Mitta-astiasta määritetyt tilavuuspainon arvot olivat melko lähellä toisiaan. Kuivatilavuuspainon arvot on esitetty taulukossa 7.2 arvioina johtuen käytetystä määrittystavasta. Lähtömateriaalina käytetyt lentotuhkanäytteet olivat kuivia (vesipitoisuus 0,4–0,5 %). Lentotuhkien kosteus johtuu lähinnä säilytyksen ja valmistelun aikana näytteisiin sitoutuneesta ilmankosteudesta.

Lentotuhkanäyte LT1 (kuvassa 7.8 vasemmalla) sisälsi oletetusti vähemmän palamatta jäänyttä hiiltä kuin lentotuhkanäyte LT2. Näytteiden hehkutushäviöt 550 °C lämpötilassa olivat keskimäärin 4,5 % (LT1) ja 8,9 % (LT2). Hehkutushäviöt 950 °C lämpötilassa olivat lentotuhkanäytteellä LT1 keskimäärin noin 5,1 % ja LT2-näytteellä noin 8,7 %. Kivihiilen hehkutushäviö 550 °C lämpötilassa oli noin 86,1 %, josta suurin osa muodostuu hiilen palamisesta näytteessä. Hiilen lisäksi osa näytteen painohäviöstä johtuu höyrystyvistä yhdisteistä ja kideveden poistumisesta. 950 °C lämpötilassa hehkutushäviö oli 1,1 %-yksikköä korkeampi ollen 87,2 %. Pääsääntöisesti lentotuhkanäytteiden painohäviö oli 0–0,01 g ja kivihiilellä 0,02 g uusintahekutusten jälkeen. Tämän perusteella lentotuhkanäytteiden karbonaattipitoisuus on pieni ollen 0–1 %. Kivihiilinäyte sisältää hehkutushäviön perusteella noin 1,1 % karbonaattiyhdisteitä.

Hehkutushäviötulosten tulokinnassa tulee huomioida laskennassa esiintyvä virhemarginaali. Vaa'an, jota punnituksissa käytettiin, mittatarkkuus on 0,01 g, ja hehkutushäviöiden lopullisessa laskennassa käytettävät näytemäärät olivat 0,63–1,99 g, jolloin 0,01 g muutos punnitustuloksessa vastaa 0,5–1,58 %-yksikön muutosta hehkutushäviön arvossa. Tästä johtuen esimerkiksi 950 °C hehkutushäviön arvo näytteellä LT2 on jopa pienempi kuin vastaava tulos 550 °C hehkutushäviönä mitattuna. Tämä johtuu mahdollisesti korkeassa lämpötilassa hehkutetun näytteen rautayhdisteiden hapettumisesta.

Kuvissa 7.8-7.9 on esitetty hehkutushäviömäärittämisessä käytetyt näytteet sekä eri hehkutustilanteissa kuumennetut näytteet. Kuvasta 7.8 on huomattavissa värimuutos ensimmäisen hehkutuksen jälkeen, jolloin kaikki vapaa hiilipitoinen aines paloi pois näytteistä. Toisella hehkutuskerralla näytteiden värisävy muuttui ruskeammaksi johtuen korkeasta lämpötilasta ja mahdollisesti osaksi karbonaattien palamisesta. Värisävy on lähellä poltetun saven punertavanruskeaa sävyä.



Kuva 7. 8 Lentotuhkanäytteet LT1 ja LT2 ennen hehkutushäviön määrittystä (vas.), 550 °C (kesk.) ja 950 °C (oik.) lämpötilassa hehkutuksen jälkeen.



Kuva 7. 9 Kivihiilinäytteet 550 °C (vas.) ja 950 °C (oik.) lämpötilassa hehkutuksen jälkeen.

Koestetut materiaalit

Edellä esitetyistä lähtömateriaaleista valmistettiin ominaisvastuksen mittaamisessa käytettäviä materiaalseoksia. Valmistetut seokset, niiden koostumustiedot sekä materiaaliominaisuudet on esitetty taulukossa 7.3. Taulukossa teoreettiset arvot on laskettu koostumus- ja lähtömateriaalitietojen (taulukko 7.2) perusteella. Hehkutushäviöt määritettiin pienillä (n. 1–2 g) näytemäärillä, jolloin lentotuhkien ja kivihiilijauheen seoksista määritetyt hehkutushäviön arvot eivät välttämättä kuvaa todellista koestetun materiaalin hiilipitoisuutta. Näitä tuloksia arvioitaessa on hyvä myös tarkastella teoreettisia hehkutushäviöitä, jotka kuvaavat tarkemmin todellisia jäännöshiilipitoisuuksia.

Koestetut materiaalit valmistettiin siten, että ämpärissä punnittu lentotuhkanäyte kaadettiin metalliseen astiaan, jossa lentotuhkan joukkoon kaadettiin vettä. Näytteiden vesipitoisuudet vaihtelivat hieman johtuen lähtömateriaalien eri kuivatilavuuspainosta. Lentotuhkan ja veden seosta sekoitettiin usean minuutin ajan metalli- ja muovikauhalla, kunnes seoksessa ei ollut havaittavissa ylimääräistä nestettä tai kuivaa lentotuhkaa. Lentotuhkaseos kaadettiin ja tasoitettiin puulaatikon reunoja myöten tasaisesti ilman, että näyte pääsi tiivistymään. Lopuksi muovisabluuna asetettiin koelaatikon reunojen syvennyksiin ja painettiin varovasti lentotuhkanäytteeseen kiinni. Elektrodit asennettiin varovasti näytteeseen painamalla. Sabluunan ansiosta (kuva 7.10) elektrodit eivät päässeet heilumaan näytteessä tutkimuksen aikana.



Kuva 7. 10 Koelaatikko täytettynä LTI-näytteen ja veden seoksella valmiina ominaisvastuksen mittausta varten (vas.) sekä lähikuva elektrodeista mittauksen aikana (oik.).

Lentotuhkien ja kivihiilijauheen seokset valmistettiin poistamalla aikaisemmin valmistettu lentotuhkan ja veden seos koelaatikosta erillisiin sankoihin ja ämpäreihin, joista seos kaadettiin jälleen metalliastiaan. Metalliastiassa joukkoon sekoitettiin kivihiilijauhetta tasaiset määrät. Koelaatikko täytettiin reunoja myöten lentotuhkan ja kivihiilen seoksella ja tasoitettiin kädellä. Alkuperäiseen lentotuhkanäytteeseen seostetun kivihiilijauheen määrä oli noin 6,5 kg. Kivihiilijauheliäyksestä johtuen seoksen kokonaistilavuus kasvoi, jonka vuoksi kaikki seostettu materiaali ei mahtunut koelaatikkoon. Ylijääneen materiaalmäärän perusteella on korjattu koelaatikossa olevien materiaaliseosten koostumuksia. Ylijääneestä materiaalista johtuen kokonaisvesimäärä pieneni kivihiilijauheliäyksen jälkeen. Koestettujen materiaalien koostumukset ja ominaisuudet on esitetty taulukossa 7.3. Teoreettinen vesipitoisuus on laskettu koostumustietojen perusteella.

Taulukko 7. 3 Koestettujen materiaalien ominaisuudet

| | LT1 | LT1+KH | LT2 | LT2+KH | |
|--|----------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| Koostumus: | lentotuhka | 44,95 kg | 41,08 kg ¹ | 40,91 kg | 37,39 kg ¹ |
| | kivihiilijauhe | 0,00 kg | 6,18 kg ¹ | 0,00 kg | 5,73 kg ¹ |
| | vesi | 10,10 kg | 9,89 kg ¹ | 10,10 kg | 9,84 kg ¹ |
| Vesipitoisuus, teor. [%] | 22,5 | 20,9 | 24,7 | 22,8 | |
| Vesipitoisuus, lab. [%] | 23,2 | 20,3 | 25,1 | 22,4 | |
| Hehkutushäviö, teor.² 950 °C [%] | - | 15,9 | - | 19,2 | |
| Hehkutushäviö, lab. 550 °C [%] | 3,8–5,1 | 15,7–20,6 | 8,3–9,5 | 13,2–15,8 | |
| Hehkutushäviö, lab. 950 °C [%] | 5,1 | 15,7–21,1 | 7,9–9,5 | 13,2–15,8 | |

1) arvio, joka perustuu lisättyyn kivihiilijauheeseen, seoksen ylijäämään sekä kivihiilijauheen omaan kosteuspitoisuuteen

2) arvio, joka perustuu lähtömateriaalien hehkutushäviöihin

7.4.2 Sähköinen ominaisvastus

Sähköinen ominaisvastus tutkittiin Wennerin neljän elektrodin menetelmällä kappaleessa 7.3.1 esitetyllä koejärjestelyllä. Ominaisvastuksen arvot mitattiin neljä kertaa erilaisissa tiiveysolosuhteissa. Mittaus suoritettiin kullekin materiaalille heti näyte-erän valmistamisen ja koelaatikkoon asettamisen jälkeen niin sanotussa normaalitilassa. Normaalitilassa näyte on kaadettu koelaatikkoon ja tasoitettu siten, että näyte ei päässyt tiivistymään ulkopuolisen voiman vaikutuksesta. Taulukossa 7.4 on esitetty saadut tulokset kokeessa käytyille materiaaleille. Tutkimuksen aikana huoneen lämpötila oli vakio 22 °C.

Tulosten perusteella normaalitilan ominaisvastus on pienin lentotuhkanäyte LT1 ja kivihiilen seoksella ollen 4 559 Ωcm. Pelkän lentotuhkanäytteen LT1 ominaisvastus normaalitilassa on 5 535 Ωcm, eli noin 21 % korkeampi LT1:en ja kivihiilen seokseen verrattuna. Tämä ei kuitenkaan toistu lentotuhkanäytteestä LT2 rakennetuilla näytteillä. Sen sijaan LT2-näytteellä on tuloksen perusteella noin 11 % korkeampi ominaisvastus LT2:en ja kivihiilen seokseen nähden ollen 8 487 Ωcm.

Taulukko 7. 4 Koestettujen materiaalien ominaisvastuksen arvoja mitattuna Wennerin neljän elektrodin menetelmällä laboratorio-olosuhteissa.

| | Sähköinen ominaisvastus [Ωcm] | | | |
|--------|---|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Normaalitila | +1 min | Tiivis rakenne ¹ | Löyhä rakenne ² |
| LT1 | 5 535 | 5 400 ± 100 ³ | 3 800 ± 200 ³ | 8 000 ± 1 000 ³ |
| LT1+KH | 4 559 | 4 517 | 3 182 | 6 610 |
| LT2 | 8 487 | 7 923 | 4 289 | 13 349 |
| LT2+KH | 9 430 | 7 387 | 3 161 | 13 918 |

1) käsin tiivistetty mahdollisimman tiiviiseen muotoon.

2) tiivistetyn rakenteen rikkominen ja uudelleen sekoitettu mahdollisimman löyhään tilaan.

3) arvio, joka perustuu muilla näytteillä havaittuihin korrelaatioihin.

Normaalitilassa määritettiin kaksi ominaisvastuksen arvoa. Mittausten välinen aika oli tässä tutkimuksessa yksi minuutti. Tulosten perusteella voidaan arvioida lyhyen aikavälin vaikutusta tuloksiin ja siten esimerkiksi eri koemateriaalierien valmistukseen, sekoittamiseen ja mittaamisen aloittamiseen kuluneen ajan vaikutusta. LT1-näytteen ja kivihiilen seoksesta mitattujen arvojen perusteella lyhyellä aikavälillä ei ole suurta vaikutusta mitattuihin ominaisvastuksen arvoihin. Sen sijaan LT2-näytteestä valmistettujen seosten ominaisvastuksen arvoihin oli lyhyellä aikavälillä merkittävä vaikutus. Ominaisvastuksen arvot laskivat LT2 ja veden seoksella 7 % ja LT2 ja kivihiilen seoksella 22 % yhden minuutin aikana.

Kolmas mittaus suoritettiin tiivistetylle rakenteelle. Koelaatikon materiaali painettiin kädellä niin tiiviiseen muotoon, kuin oli mahdollista. Tiivistettynä näytteen tilavuus oli noin 20 % normaalitilaa pienempi. Tiivistettynä näytemateriaali kuvaa parhaiten rakenteessa olevaa lentotuhkaa. Optimivesipitoisuudessa ja koneellisesti tiivistettäessä materiaali olisi saatavissa vieläkin tiiviimpään muotoon. Tämän kokeen tarkoituksena oli saada tietoa samassa tiiviystilassa olevien koemateriaalien ominaisvastuksen arvojen vaihteluista. Tulosten perusteella oli etenkin lentotuhkanäyte LT2:lla havaittavissa merkittävää ominaisvastuksen arvon pienenemistä kivihiielijauheliäisyyksen jälkeen. Kummankin lentotuhkanäytteen ja kivihiielijauheen seoksien ominaisvastuksen arvot olivat lähellä toisiaan ollen noin 3 200 Ωcm . Pelkän LT2-näytteen ja veden seoksen ominaisvastus mitattiin olevan noin 4 300 Ωcm . LT1-näytteestä ei mitattu tiivistetyn rakenteen ominaisvastuksen arvoa, mutta sen voidaan arvioida muihin tuloksiin perustuen olevan noin 3 600–4 000 Ωcm .

Tiivistetyt rakenteen rikkomisen ja uudelleensekoittamisen jälkeen mitatut arvot kuvaavat mahdollisimman irtonaisen ja löyhän rakenteen ominaisvastuksen arvoja. Mitatut arvot vaihtelivat eri lentotuhkista valmistettujen seosten välillä. LT1-näytteen ja kivihiielijauheen seoksella mitattu ominaisvastuksen arvo oli noin 6 600 Ωcm . LT2-näytteestä valmistetuilla seoksilla mitattiin molemmilla huomattavasti korkeammat ominaisvastuksen arvot, jotka olivat noin 13 500 Ωcm .

7.4.3 Lisätutkimukset

Tutkimustulosten epäjohdonmukaisten korrelaatioiden sekä näytteiden rakentamisesta johtuvien muuttujien vuoksi todettiin tarpeelliseksi suorittaa lisätutkimuksia tarkempien korrelaatioiden selvittämiseksi ja lopullisten johtopäätösten saavuttamiseksi. Lisätutkimuksessa suoritettiin samantapaiset kokeet aikaisempaan koejärjestelyyn nähden. Lisätutkimukset

suoritettiin pienemmällä näytemäärällä. Lisätutkimuksessa mitatuista resistanssiarvoista ei voida johtaa luotettavasti ominaisvastuksen arvoja alkuperäisen koejärjestelyn tavoin, sillä ominaisvastuksen määrittämisen vaatimaa puoliavaruutta ei tällä koejärjestelyllä saavuteta. Lisätutkimuksessa suoritettujen resistanssimittausten tulokset on esitetty taulukossa 7.5.

Koejärjestely koostui puulaatikkoon aikaisemmin tutkitun LT2+KH näytteen päälle asetetusta pohjalevystä, joka oli laatikon tavoin vesivaneria. Valepohja eristettiin alapuolisesta täyttömateriaalista aaltopahvilla. Pohjalevyn avulla koelaatikon tilavuus oli noin 15 dm³, jolloin koelaatikon täyttö ja tyhjennys oli mahdollista suorittaa nopeammin. Kuvassa 7.11 on esitetty pohjalevyllä varustettu koelaatikko.



Kuva 7. 11 Resistanssin mittauksessa käytetty pienempi näytetilavuus.

Taulukko 7. 5 Pienennetyllä laatikkotilavuudella (15 dm³) mitatut resistanssin arvot eri materiaaliseoksilla.

| | Vesipitoisuus [%] | Mitattu resistanssi [Ω] | | | |
|---------------------|---------------------------|----------------------------|--------|----------------|---------------|
| | | Normaalitila | +1 min | Tiivis rakenne | Löyhä rakenne |
| LT1 | 25,3 ¹ | 83,4 | 80,0 | 38,7 | 80,2 |
| LT2 | 30,5 ¹ | 146,8 | 130,4 | 42,4 | 95,6 |
| KH | 25–30 ¹ (10,0) | 315 (1123,8 ²) | - | 333,5 | - |
| LT1+KH ³ | 22,06 | 328,0 | - | - | - |
| LT2+KH ³ | 23,22 | 340,3 | - | - | - |

- 1) laskettu jakamalla lisätyn veden massa kuivan näytteen massalla
- 2) luonnollinen kosteus, vesipitoisuus noin 10 %
- 3) aikaisemmassa ominaisvastusmittauksessa käytetty materiaali

Pienemmässä laatikkotilavuudessa näytteet valmistettiin alkuperäisen tutkimuksen tavoin. Materiaalit seostettiin suhteessa samalla vesimäärällä (2,72 litraa) metalliastiassa, kunnes seos oli silmämääräisesti homogeeninen. Seos kaadettiin koelaatikkoon ja tasoitettiin kä-

dellä laatikon reunoja myöten. Tutkitut näytteet olivat lentotuhkan LT1 ja veden seos sekä lentotuhkan LT2 ja veden seos. Lisäksi tutkittiin alkuperäisen kivihiilinäytteen sekä aikaisemmasta kokeesta säilöttyjen materiaaliseosten resistanssiarvoja.

Suoritettujen mittausten perusteella voidaan todeta yksiselitteisesti LT1-näytteen olevan selvästi sähköä johtavampi LT2-näytteeseen verrattuna. LT1-näytteen ja veden seoksen resistanssiksi mitattiin $83,4 \Omega$, kun se oli LT2-näytteellä $146,8 \Omega$. Ajan vaikutus oli huomattavissa myös tässä koejärjestelyssä. Lentotuhkanäytteiden ja veden seosten resistanssi laski kolmessa minuutissa 5–11 %. Tiivistetystä rakenteesta mitatut resistanssin arvot olivat odotetusti lähellä toisiaan edellisen kokeen tavoin. Mitatut resistanssi arvot olivat noin 40Ω . Uudelleen sekoitetussa löyhässä rakenteessa mitatut resistanssin arvot olivat $80,2 \Omega$ ja $95,6 \Omega$. Arvoista suurempi oli jälleen LT2-näytteessä.

Pienemmällä koelaatikon tilavuudella suoritettiin lisäksi resistanssimittaus lähtömateriaalina olleelle kivihiilinäytteelle. Kivihiilen mitattu resistanssi luonnontilaisessa kosteudessa (10,7 %) oli 1124Ω , joka oli tuloksena yllättävä. Kivihiilen odotettiin käyttäytyvät grafiitin tavoin, jolloin resistanssia olisi haastava mitata tässä tutkimuksessa käytetyllä menetelmällä liian suuren sähkönjohtavuuden vuoksi. Tuloksen perusteella kivihiilimurske vaikuttaa olevan sähköä melko heikosti johtava materiaali, joka ominaisvastukseltaan vastaisi luonnon hiekkaa tai soraa (ominaisvastus arviolta $50\,000 \Omega\text{cm}$). Kivihiilen joukkoon sekoitettiin 2,72 litraa vettä aikaisempien näytteiden tavoin, jolloin mitattu resistanssi oli 315Ω . Huomioiden vielä kivihiilen oman kosteuden, oli seoksen vesipitoisuus huomattavasti korkeampi aikaisemmillä materiaaleilla tehtyihin tutkimuksiin verrattuna. Tiivistämisellä ei ollut selvää vaikutusta resistanssin arvoon. Tiivistämisen aikana näytteeseen lisätty vesi ehti todennäköisesti vajota karkearakeisessa kivihiilessä vaikuttaen mitattuun resistanssiin.

Viimeisenä materiaali-parina tutkittiin aikaisemmassa koejärjestelyssä ominaisvastuksen määrittämisessä käytettyjä lentotuhkien ja kivihiilen seoksia. Materiaaliseokset olivat säilöttyinä suljetuissa ämpäreissä yön yli, eikä niistä päässyt poistumaan kosteutta. Vesipitoisuusmäärittämisensä perusteella kosteuspitoisuus oli lisääntynyt hieman. LT1+KH –seoksen laboratoriossa määritetty kosteuspitoisuus resistanssimittauksessa oli 22,1 % ja LT2+KH –seoksen 23,2 %. Kummastakin materiaaliseoksesta mitatut resistanssin arvot olivat lähes samantarvoisia ollen LT1+KH –seoksella 328Ω ja LT2+KH –seoksella 340Ω . Mitatut resistanssilukemat ovat huomattavasti suurempia tuoreisiin, juuri valmistettuihin materiaalseoksiin verrattuna vaikka näytteiden vesipitoisuudet olivat lähes samansuuruisia aikaisemmin valmistettuihin lentotuhkien ja veden seoksiin verrattuna.

7.4.4 Tulosten analysointi

Tulosten perusteella vesipitoisuudella, näytteen tiiviydellä sekä sen valmistamisen ja mittauksen välisellä ajalla on merkittävä vaikutus tuhkien ominaisvastuksen arvoon. Tämän laboratoriokokeen perusteella voidaan arvioida tutkimuksessa käytettyjen tuoreiden lentotuhkien ja veden seosten ominaisvastusten olevan $3\,000$ – $5\,000 \Omega\text{cm}$ välillä tutkimuksessa todetussa vesipitoisuudessa ja tiiviyydessä.

Mittausajanhetkellä oli havaittavissa selkeä vaikutus kaikilla tutkituilla tuhkanäytteillä. Ominaisvastuksen arvo laski aluksi näytteen valmistuksesta alkaen. Tämä johtunee osaksi materiaali-partikkelien uudelleenjärjestymisestä, niiden välisen huokosvedenpaineen tasoittumisesta tai veden kapillaarisesta liikkeestä näytteessä sekä elektrodien ja maan välisen

kosketuspinnan parantumisesta näiden seurauksena. Lentotuhkamateriaalista LT2 valmistettujen näytteiden ominaisvastuksen arvot laskivat enemmän LT1:stä valmistettuihin näytteisiin verrattuna. Yhden päivän säilytyksessä olleet näytteet olivat sähköä huomattavasti heikommin johtavia tuoreisiin näytteisiin verrattuna. Näiden näytteiden resistanssiarvoista arvioituna ominaisvastus vastaisi jo luonnon silttiä tai hiekkaa.

Tiivistämisellä oli selvä vaikutus mitattuihin tuloksiin. Pienimmät ominaisvastuksen arvot mitattiin tiivistetyiltä lentotuhkanäytteillä, joihin oli sekoitettu kivihiiltä. Kivihiililisäyksellä tai tuhkan hehikutushäviöllä on tulosten perusteella vähän merkitystä lentotuhkan ominaisvastuksen arvoon. Tutkimuksessa todettiin hiilipitoisuuden lisäyksen pienentävän mitattuja ominaisvastuksen arvoja. Hiilipitoisuuden perusteella ei kuitenkaan voida tehdä johtopäätöksiä tuhkan ominaisvastuksesta, sillä korkean hiilipitoisuuden lentotuhkalla (LT2) oli pääsääntöisesti korkeampi ominaisvastus. Kokeissa aikaisemmin todettu ajan vaikutus on mahdollisesti vaikuttanut lentotuhkien ja kivihiilen seosten mittaustuloksiin. Alkuperäisen lentotuhkanäytteen ja kivihiilen lisäyksen välillä kuluneen ajan vuoksi ominaisvastus on mahdollisesti laskenut lentotuhkien ja veden seosten arvoista, vaikka vesipitoisuus on kivihiililisäyksen jälkeen pienempi.

Tehdyn tutkimuksen perusteella tuhkien hehikutushäviöllä ei ole merkittävää vaikutusta tuhkien ominaisvastuksen arvoon, vaan tuhkien muut ominaisuudet, kuten liukenevat suolat ja raekoko, vaikuttavat ominaisvastukseen hiilipitoisuutta enemmän. Naik et al. (2010) suorittamat tutkimukset oli tehty kahdella eri kivihiililajilla. Korkean hehikutushäviön lentotuhka oli peräisin bitumisesta kivihiilestä (Ramme 2015) ja matalan hehikutushäviön lentotuhka oli todennäköisesti peräisin puolibitumisesta kivihiilestä tai ligniitistä, sillä se sisälsi noin 22 % kalsiumoksidia (CaO). Tämän työn tutkimukseen sekä aikaisempaan Naik et al. (2010) suorittamiin tutkimuksiin vedoten voidaan todeta bitumisen kivihiilen lentotuhkien ominaisvastuksen olevan yleisesti matalampi muiden kivihiilten lentotuhkiin verrattuna. Syynä ei kuitenkaan ole korkea hiilipitoisuus, kuten Naik et al. (2010) sekä Ramme (2015) ehdottavat. Korkean hiilipitoisuuden vaikutusta galvaaniseen korroosioon ei tule kuitenkaan unohtaa.

Mittaustulosten perusteella tuoreilla tuhcaseoksilla esiintyy merkittäviä eroja ominaisvastuksen arvoissa. Erot tasaantuvat eri tutkimuksessa käytettävillä lentotuhkaseoksilla tiivistettäessä sekä ajan kuluessa. Tulosten vertailukelpoisuuden vuoksi olisi suotavaa toteuttaa tutkimukset aina samalla menetelmällä saman ikäisillä näytteillä. Rakenteessa metallien kanssa kosketuksissa pitkään olleet tuhkat eivät todennäköisesti vastaa ominaisvastukseltaan laboratoriossa tuoreilla tuhkillä mitattuja arvoja.

8 Johtopäätelmät ja jatkotoimenpiteet

Korroosio on tutkimusalana moniulotteinen ja haastava. Ympäristön aiheuttamia korroosiovaikutuksia on usein vaikeaa ennakoida ilman pitkäaikaisseuranta. Olemassa olevat korroosiotutkimukset ovat pääasiassa vuosikymmenien takaa, ja niiden soveltuvuus Suomessa nykyään poltettavien vähärikkisille kivihiiltä tuhille on kyseenalainen. Lisäksi kasvaneesta biomassan poltosta ja yhdyskuntajätteen energiahyödyntämisestä johtuen tuhkien korroosiovaikutusta joudutaan lähitulevaisuudessa päivittämään uusiomateriaalien monimuotoiset materiaaliominaisuuden huomioiden.

Tuhkien korkean pH:n vaikutus tulee aina huomioida materiaalikohtaisesti. Yhden materiaalin syöpyminen tietyllä pH-arvolla ei tarkoita ympäristön olevan aggressiivinen kaikille materiaaleille. Korkea pH (9–13) on muutamille metalleille, kuten alumiinille, voimakkaasti syövyttävä, jolloin nämä metallit tulee rajata käytön ulkopuolelle. Osalle metalleista, kuten teräkselle ja valuraudalle, korkea pH on todettu suotuisaksi. Emäksinen ympäristö ei kuitenkaan estä täysin näiden metallien syöpymistä, jos ympäristössä on muita korroosiotekijöitä, kuten liuenneiden suolojen aggressiivisia anioneja, kuten kloridi-ioneja, tai galvaanista pariutumista lentotuhkan sisältämän jäännöshiilen kanssa.

Ominaisvastusta on pidetty vahvasti korroosion nopeuteen vaikuttavana tekijänä ja se on hyväksytty melko hyväksi arviointikeinoksi maamateriaalien aiheuttaman korroosioriskin arvioimiseen. Pelkästään ominaisvastusta tarkasteltaessa tuoreen tuhkan arvot ovat selkeästi pienempiä maamateriaalien arvoihin verrattuna. Toisaalta vanha tai vanhentettu tuhkarakenne todennäköisesti vastaisi sähköisiltä ominaisuuksiltaan paremmin luonnon maamateriaalia kuin tuoretta tuhkaa.

Tuhkien ongelmaksi usein esitetään niiden sisältämät haitalliset aineet ja korroosioriskin arvioinnissa etenkin liukoiset suolat. Eri polttoaineiden tuhkien sisältämien haitta-aineiden ja suolojen liukoisuuksissa on suuria eroja, minkä vuoksi niiden aiheuttamia ongelmia ei voida yleistää kaikille tuhille. Haitta-aineiden luomat haasteet keskittyvät pääasiassa tuhkien ympäristökelpoisuuteen. Sen sijaan liukenevat suolat vaikuttavat oleellisesti materiaalia ympäröivän elektrolyytin sähkönjohtavuuteen ja siten tuhkarakenteen ominaisvastukseen. Lisäksi liuenneiden suolojen aggressiiviset anionit, etenkin kloridit, voivat osallistua metallien syöpymisreaktioihin aiheuttaen rakennetta heikentävää paikallista korroosiota.

Tuhkat koostuvat pääasiassa kiteisistä ja lasimaisista partikkeleista, joiden alkuainekoostumukset vastaavat luonnossa esiintyvien piin, alumiinin ja raudan eri yhdisteiden koostumuksia. Maamateriaaleista poiketen tuhkillä tavataan huomattavat määrät polttoprosessissa palamatta jäänyttä hiiltä, joka määritetään hehkutushäviönä. Jäännöshiilen osuudella ei tässä työssä tehdyn tutkimuksen perusteella voida sanoa olevan merkittävää vaikutusta tuoreen tuhkan ominaisvastukseen. Sen sijaan on mahdollista, että jäännöshiili aiheuttaa galvaanista korroosiota epäjaloilla metalleilla, kuten seostamattomilla teräksillä (etenkin galvanoidut ja kuumasinkityt teräkset), valuraudoilla sekä alumiinilla.

Tämän työn tutkimusosion tulokset vahvistavat edelleen käsitystä siitä, että eri tuhkalajit tulee tarkastella itsenäisinä materiaaleina. Geoteknisten tai ulkoisten ominaisuuksien, kuten värisävyyn, perusteella ei pysty arvioimaan tehokkaasti tuhkamateriaalin vaikutusta metallien korroosioon. Tutkimuksessa käytetyn koemenetelmän haasteena oli näytteeltä vaadittu suuri tilavuus, jonka vuoksi näytteiden rakentamiseen kului paljon aikaa, joka mahdollises-

ti vaikutti mittaustuloksiin. Ominaisvastuksen mittaaminen standardikokoisella elektrodi-laatikolla vähentäisi mittaustekniikasta ja koejärjestelystä aiheutuvaa virhettä tuloksiin, jolloin tutkimustulokset olisivat vertailukelpoisempia ja riippumattomia mittauksen suorittajasta.

Uuden, hyvin dokumentoidun koekentän rakentaminen todettiin työn aikana välttämättömäksi tuhkamateriaalien korroosiovaikutusten arvioimiseksi tarkemmin todellisissa olosuhteissa. Alkuperäinen suunnitelma olemassa olevien korroosiokoekappaleiden tutkimisesta kariutui Sorsavuorenpuiston 1990-luvulla rakennetun tutkimuskentän jo aikoinaan tapahtuneen tuhoutumisen vuoksi. Maaperässä (ja tuhkassa) tapahtuvan korroosion ennakointi ilman empiiriseen tutkimukseen perustuvaa tietoa on haastavaa, sillä korrosio on useiden eri osatekijöiden vaikutuksesta ilmenevä tapahtuma. Korroosiovarojen arviointi on aina perustunut pieneen määrään havaintoja sekä merkittävään konservatismiin. Tuhkat eroavat maa-aineksista jossain määrin sekä fysikaalisilta että kemiallisilta ominaisuuksiltaan, joten tarkempaan selvyyteen tuhkien aiheuttamasta korroosioriskistä päästään rakentamalla laaja, yhteisissä olosuhteissa toteutettu koerakenne.

Koerakenteen tulisi sisältää vähintään kahtena tai kolmena eri ajankohtana (noin 5–20 vuoden aikana) rakenteesta kaivettavia koekappaleita. Tutkimuksessa käytettävät tuhka- ja putkimateriaalit tulisi valita sellaisiksi, joita arvioidaan tulevaisuudessa muodostuvan ja käytettävän. Tutkimus voidaan laajentaa koskemaan tarvittaessa muita uusiomateriaaleja, joiden hyödyntämistä UUMA II –hankkeessa pyritään edistämään. Pitkäaikaisseurantakokeen tulosten perusteella voidaan arvioida tutkittujen materiaalien todellisia korroosiovaikutuksia sekä laatia tulosten perusteella tuhkamateriaalien ominaispiirteet huomioiva korroosioriskin arvioimiseen tarkoitettu taulukko.

Tässä työssä tehdyn kirjallisuusselvityksen sekä tehtyjen tutkimusten perusteella voidaan todeta pääkaupunkiseudun energiantuotannossa syntyvien kivihiilituhkien olevan mahdollisesti ei-syövyttäviä materiaaleja, mikäli niiden jäännöshiilen osuus hehikutushäviönä mitattuna on tarpeeksi alhainen. Korkea jäännöshiilipitoisuus on mahdollisesti galvaanisen korrosio aiheuttaja epäjaloilla metalleilla, joille emäksinen ympäristö olisi muuten suotuisa. Rikinpoiston lopputuotteen seostaminen lentotuhkaan lisää selkeästi syövyttävyyttä alentamalla sähköistä ominaisvastusta sekä lisäämällä suolojen aggressiivisten anionien määrää merkittävästi, eikä sen käyttöä voida suositella metallirakenteiden yhteydessä. Ilman pitkäaikaisseurantaa ei voida varmasti arvioida eri metallien todellisia syöpymisnopeuksia tuhkamateriaaleissa.

Korroosion ilmenemisen kannalta tuhkamateriaalien aggressiivisten anionien pitoisuudet ovat merkittäviä. Kloridit aiheuttavat pistesyöpymää useille metalleille, joiden korroosiokestävyys perustuu passiivikalvon syntymiseen. Pistesyöpymäriskin vuoksi vaadittava korroosiovara on syytä olla suurempi tuhkamateriaaleissa kuin luonnon maamateriaaleissa. Ainesvahvuuden kasvattamisen sijasta voidaan teräs- ja valurautaputkien yhteydessä suositella käyttämään korroosiosuojausmenetelminä sinkkipinnoitetta (mieluiten kuumasinkitys) yhdistettynä epäorgaaniseen tai orgaaniseen pinnoitteeseen, kuten bitumi- tai polymeeripinnoitteeseen. Lisäksi katodinen suojaus voi osoittautua tehokkaaksi korroosionestomenetelmäksi matalan ominaisvastuksen omaavien tuhkamateriaalien yhteydessä. Uhrautuvien anodien käyttöä tuhkarakenteiden yhteydessä tulisi tutkia tarkemmin tulevaisuudessa.

Lähdeluettelo

Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 172 s. VTT Tiedotteita 2045. ISBN 951-38-5740-9.

American Coal Ash Association. 2013. ACAA 2013 CCP survey results and production & use charts. Verkkajulkaisu. [Viitattu 11.11.2015]. Saatavilla: <https://www.acaa-usa.org/Publications/Production-Use-Reports>.

Aromaa, J. 1996. Katodinen suojaus maaperässä – Perusteita. Espoo: materiaalitekniikka oy. 10 s.

Aromaa, J. 2014a. Korroosiomuodot. Osa 1. Korroosionestotekniikan perusteet. 7. luento. Luentomateriaalit 27.11.2014. Espoo: Aalto-yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu. Materiaalitekniikan laitos. 52 s. [Viitattu 28.1.2016]. Saatavilla: <https://mycourses.aalto.fi/course/view.php?id=7670§ion=7>.

Aromaa, J. 2014b. Korroosiomuodot. Osa 2. Korroosionestotekniikan perusteet. 7. luento. Luentomateriaalit 27.11.2014. Espoo: Aalto-yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu. Materiaalitekniikan laitos. 67 s. [Viitattu 10.2.2016]. Saatavilla: <https://mycourses.aalto.fi/course/view.php?id=7670§ion=7>.

Aromaa, J. 2014c. Sähkökemialla. Korroosionestotekniikan perusteet. 2. luento. Luentomateriaalit 19.9.2014. Espoo: Aalto-yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu. Materiaalitekniikan laitos. 48 s. [Viitattu 5.1.2016]. Saatavilla: <https://mycourses.aalto.fi/course/view.php?id=7670§ion=2>.

Aromaa, J. 2015. Tekniikan tohtori ja vanhempi luennoitsija, Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu, materiaalitekniikan laitos. Espoo, PL 16200, 00076 Aalto. Haastattelu 27.8.2015.

Aromaa, J. 2016. Energiantuotannon tuhkien korroosiovaikutus – kirjallisuusselvitys. Sähköposti 5.1.2016.

Averill, B.A. & Eldredge, P. 2013. Principles of general chemistry. Vol 1. Verkkajulkaisu. 3023 s. [Viitattu 7.12.2015]. Saatavilla: <http://2012books.lardbucket.org/pdfs/principles-of-general-chemistry-v1.0.pdf>.

Bergman, G. 2000. Managing corrosion on plastics – An analysis of experience from industrial applications. Corrosion NACEpo 2000. 55th Annual Conference & Exposition. Orange County Convention Center, Orlando, Florida, Yhdysvallat: 26–31.3.2000.

Bonn, T., Antila, T., Di Napoli, C., Ilmarinen, K., Keskitalo, K., Leino, L., Manninen, M., Männistö, J., Nickull, S., Petänen, A., Piekkari, L-K., Seitsalo, P., Turkulainen, S. & Vepsä, H. 2011. Fortum Power and Heat Oy:n Naantalin voimalaitos. Ympäristövaikutusten arviointiselostus. 188 s. Saatavilla: http://fortum.com/fi/energiantuotanto/s%C3%A4hk%C3%B6n-ja-l%C3%A4mm%C3%B6n-yhteistuotanto/suomessa/Documents/Fortum_Naantali_YVS.pdf.

- Chaker, V. 1981. Simplified method for the electrical soil resistivity measurement. Teoksessa: Escalante E. (toim.). Underground corrosion. Philadelphia, Yhdysvallat: American society for testing and materials. S. 61–91. ASTM special technical publication 741. ASTM publication code number (PCN) 04-741000-27.
- Chesner, W., Collins, R. & MacKay, M. 1998. User guidelines for waste and by-product materials in pavement construction. Virginia, Yhdysvallat: U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Office of Engineering Research and Development. 683 s. Publication no. FHWA-RD-97-148.
- Choi, Y-S., Kim J-G. & Lee, K-M. 2005. Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete. Corrosion Science Vol 48:7 S. 1733-1745.
- Chuan, M.C., Shu, G.Y. & Liu, J.C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 90:3–4. S. 543–556. [Viitattu 28.1.2016]. ISSN 1573-2932.
- Davis, J.R. (toim.). Corrosion of aluminum and aluminum alloys. 1999 Yhdysvallat: ASM International. 315 s. ISBN 0-87170-629-6. Saatavilla: <https://books.google.com/books?isbn=161503238X>.
- DeLaune, R. D. & Reddy, K.R. 2005. Redox potential. Teoksessa: Hillel, D. (toim.). Encyclopedia of soils in the environment. Academic Press. S. 366–371. ISBN 978-0-12-348530-4.
- Dettenborn, T. 2013. Betonimurskerakenteiden pitkäaikaistoimivuus. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Espoo. 110 s.
- DiGioia Jr, A., McLaren, R. & Taylor, L. 1979. Fly ash structural fill handbook, final report. Kalifornia, Yhdysvallat: Electric Power Research Institute. 213 s. EPRI report no. EA-1281.
- Electric Power Research Institute (EPRI). 2009. Coal ash: Characteristics, management and environmental issues. Verkkojulkaisu, 17.9.2009. [Viitattu 11.11.2015]. Saatavilla: <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=00000000001019022>.
- Emilsson, S. 2006. International handbook from extarcion of forest fuels to ash recycling. Jönköping: Swedish forest agency. 42 s. ISBN 91-975555-1-7. Saatavilla: http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=Recash_International_Handbook_Final2006_EN.pdf
- Energiateollisuus ry. 2013. Kaukolämpöjohtojen suunnittelu- ja rakentamisohjeet. Verkkojulkaisu, 4.11.2013. 46 s. [Viitattu 29.1.2016]. Saatavilla: http://energia.fi/sites/default/files/images/suositus11_2013_kl-johtojen_suunnittelu_ja_rakentamisohjeet.pdf.
- Energiateollisuus ry. 2015a. Energialähteet. Verkkosivusto. [Viitattu 11.11.2015]. Saatavilla: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/energialahteet>.

Energiateollisuus ry. 2015b. Kivihiili. Verkkosivusto. [Viitattu 16.9.2015]. Saatavilla: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/energialahteet/kivihiili>.

Energiateollisuus ry. 2015c. Polton sivutuotteet. Verkkosivusto. [Viitattu 1.9.2015]. Saatavilla: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/ymparisto-ja-kestava-kehitys/ymparistovaikutukset/polton-sivutuotteet>.

Engineering ToolBox. 2016. Classification of coal. Verkkosivusto. [Viitattu 18.1.2016] Saatavilla: http://www.engineeringtoolbox.com/classification-coal-d_164.html

Eur-lex. 2006. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) n:o 1907/2006. Saatavilla: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:fi:PDF>

Finergy. 2000. Tuhkarakentamishoje tie-, katu- ja kenttärakenteisiin. Helsinki: Energia-alan keskusliitto ry Finergy. 73 s.

Finlex. 2006. Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakennuksessa (591/2006). [Viitattu 27.8.2015] Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060591>.

Finlex. 2011. Jätelaki (646/2011). [Viitattu 27.8.2015] Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646>.

Finlex. 2014a. Ympäristönsuojeluasetus (713/2014). [Viitattu 27.8.2015] Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140713>.

Finlex. 2014b. Ympäristönsuojelulaki (527/2014). [Viitattu 27.8.2015] Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>.

Finlex. 2015. Valtioneuvoston asetus jätteistä annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta (86/2015). [Viitattu 21.9.2015] Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20150086>.

Fischer, K. P. & Bue, B. 1981. Corrosion and corrosivity of steel in norwegian marine sediments. Teoksessa: Escalante E. (toim.). Underground corrosion. Philadelphia, Yhdysvallat: American society for testing and materials. S. 24–32. ASTM special technical publication 741. ASTM publication code number (PCN) 04-741000-27.

Flagan, R. C. & Seinfeld, J. H. 1988. Fundamentals of air pollution engineering. New Jersey, Yhdysvallat: Prentice-Hall, Inc. 542 s. ISBN 0-13-332537-7.

Fontana, M. G. 1986. Corrosion engineering. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill. 556 s. ISBN 0-07-100360-6.

Forsman, J., Koivisto, K. & Korkiala-Tanttu, L. Geolujitetut maarakenteet. Verkkajulkaisu. 159 s. [Viitattu 29.1.2016]. Liikenneviraston oppaita 2/2012. ISBN 978-952-255-104-7 ISSN 1798-6605. Saatavilla: http://www2.liikennevirasto.fi/julkaisut/pdf3/lop_2012-02_geolujitetut_marakenteet_web.pdf

- Fortum Power and Heat Oy. 2015. Biovoimalaitos. Verkkosivusto [Viitattu 25.10.2015]. Saatavilla: <http://www.fortum.com/countries/fi/kampanjat/kaukolampo/lahilampo/pages/biovoimalaitos.aspx>
- Gamage, N., Liyanage, K., Setunge, S. & Fragomeni, S. 2011. Overview of different types of fly ash and their use as a building and construction material. Proceedings of the international conference of structural engineering, construction and management. Kandy, Sri Lanka. Saatavilla: http://www.academia.edu/2311198/OVERVIEW_OF_DIFFERENT_TYPES_OF_FLY_ASH_AND_THEIR_USE_AS_A_BUILDING_AND_CONSTRUCTION_MATERIAL.
- Gardiner, C.P., & Melchers, R.E. 2002. Corrosion of mild steel by coal and iron ore. Corrosion Science. Vol 44/2002. S. 2665–2673. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0200063X>.
- Gupta, H. 2012. Allotropes of carbon. Verkkojulkaisu. [Viitattu 21.9.2015]. Saatavilla: http://www.slideshare.net/harshit_97/allotropes-of-carbon-11554893.
- Harju, Terho. 2004a. Kupari ja kupariseokset. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korrosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 488–509. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Harju, Tapio. 2004b. Sinkki ja sinkkipinnoitteet. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korrosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 594–605. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Havukainen, J. & Järvinen, K. 2005. Salmisaaren hiilivaraston alue – vanhat tuhkarakenteet. Helsinki: Helsingin kaupunki, Kiinteistövirasto, Geotekninen osasto. 18 s.
- Havukainen, J. 2000. More than 20 years' experience of coal ash utilization in Helsinki. NGM-2000, XIII Nordiska Geoteknikermötet, Helsinki 5.-7.6.2000. 8 s.
- Havukainen, J. 2015. Diplominsinööri. Ramboll Finland Oy. Espoo, PL 25, 02601 Espoo. Haastattelu 12.8.2015.
- Havukainen, J., Hämäläinen, A. & Latvala, A. 1987. Kivihiilituhkien käyttökokemukset kunnallistekniikan maarakenteissa. Tuhkaprojektin loppuraportti. Helsingin kaupunki, Kiinteistövirasto, Geotekninen osasto. 84 s. Geoteknisen osaston tiedote 45.
- Heikkinen, P. 2000. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Verkkojulkaisu. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 74 s. [Viitattu 21.9.2015]. Tutkimusraportti 150. ISBN 951-690-767-9. ISSN 0781-4240. Saatavilla: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_150.pdf.
- Helen Oy. 2016. Energialähteet. Verkkosivusto. [Viitattu 25.1.2016]. Saatavilla: <https://www.helen.fi/helen-oy/tietoa-yrityksesta/energiantuotanto/energialahteet/>
- Helminen, M. 2015. Suomenojan voimalaitos. Ohjausryhmän kokous. Espoo, 8.10.2015.

- Henrikson, S. 2004. Valuraudat, hiiliteräkset ja niukkaseosteiset teräkset. Suom. Hinttala, J. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosioikäkirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 443–454. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Hiilitieto. 2015. Perustietoa hiilestä. Verkkosivusto. [Viitattu 15.7.2015]. Saatavilla: <http://hiilitieto.fi/perustietoa-hiilesta/>.
- Hinds, G. (toim.). 1996. The electrochemistry of corrosion. Verkkojulkaisu. Corrosion Doctors Publications, 1996. S. 4–5. [Viitattu 9.12.2015]. Saatavilla: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/the_electrochemistry_of_corrosion_with_figures.pdf.
- HS. 1996. Rakentajien mukaan kohu lentotuhkasta on väärinkäsitys. Helsingin Sanomat, 18.10.1996.
- Hulkkonen, S. 2015. Kattilat, polttoaineet, polttotekniikat. Energiantuotanto ja –käyttö teollisuudessa. 5. luento. Luentomateriaalit 29.1.2015. Espoo: Aalto-yliopisto. Insinööritieteiden korkeakoulu. Energiatekniikan laitos. 48 s. [Viitattu 15.10.2015]. Saatavilla: <https://mycourses.aalto.fi/course/view.php?id=6029§ion=1&lang=en>.
- Huotari, N. 2012. Tuhkan käyttö metsälannoitteena. 2nd ed. Oulu: Metsäntutkimuslaitos. 47 s. ISBN 978-951-40-2403-0. Saatavilla: <http://www.metla.fi/julkaisut/isbn/978-951-40-2403-0/Tuhkaopas-2012-2painos.pdf>.
- Huttunen, E., Soikkeli, J., Heikkilä, A-P., Kujala, K. & Palko, J. 2005. Metsäteollisuuden lentotuhkien käyttö tie-, katu- ja kenttärakenteissa, Suunnittelu- ja mitoitusohje. Finncao Oy. 22 s.
- Häkkinen, A. 1996. Tutkija pitää Herttoniemenrannan lentotuhkaa myrkyllisenä. Rakennuslehti, 17.10.1996. Nro. 30.
- Häkkinen, P. & Riikkilä, T. 2011. Etelä-Suomen aluehallintoviraston päätös, 21.10.2011. Nro 120/2011/1. Dnro ESAVI/85/04.08/2011. Saatavilla: http://www.avi.fi/documents/10191/56818/esavi_paatos_120_2011_1-2011-10-21.pdf.
- Höglund, K. 2004. Alumiinin anodisointi. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosioikäkirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 636–644. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Izquierdo, M & Querol, X. 2011. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview. International journal of coal geology. [Verkkolehti] Vol. 94. S. 54–66. [Viitattu 10.11.2015]. ISSN 0166-5162. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516211002230>.
- Jack, T. & Wilmott, M. 2011. Corrosion by soils. Teoksessa: Winston, R. R. (toim.). Uhlig's corrosion handbook. 3rd ed. New Jersey, Yhdysvallat: John Wiley. S. 333–349. ISBN 978-0-470-08032-0.
- Javarherdashti, R. 2008. Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight. Lontoo: Springer. 164 s. ISBN 978-1-84800-073-5.

Jätelaitosyhdistys ry. 2014. Tilastoja ja tunnuslukuja. Verkkosivusto. [Viitattu 17.11.2015]. Saatavilla: <http://www.jly.fi/jateh6.php?treeviewid=tree2&nodeid=6>.

Kaartinen, T., Laine-Ylijoki, J., Koivuhuhta, A., Korhonen, T., Luukkanen, S., Mörsky, P., Neitola, R., Punkkinen, H. & Wahlström, M. 2011. Pohjakuonan jalostus uusiomateriaaliksi. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 98 s. VTT Tiedotteita 2567. ISBN 978-951-38-7680-7. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2010/T2567.pdf>.

Kaesche, H. 2003. Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems. Berliini, Saksa: Springer-Verlag. 594 s. ISBN 3-540-00626-5.

Kallio-Könnö, M. 2014. Puolikuivan rikinpoistoprosessin lopputuotteen kustannustehokas laadunhallinta. diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. Helsinki. 65 s.

Kaunisto, T. 1997. Tutkimusselostus N:o VAL74-7075. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 5 s. VTT Valmistustekniikka.

Ke, T-C. & Lovell, C. W. 1992. Corrosivity of Indiana bottom ash. Teoksessa: Geoenvironmental and engineering properties of rock, soil, and aggregate. Washington, Yhdysvallat: National Academy Press. S. 113–117. Transportation Research Record No. 1345. Saatavilla: <http://trid.trb.org/view.aspx?id=370726>.

Kim, B. & Prezzi, M. 2008. Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures. Construction and building materials. Vol 22:4 S. 694-702. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806002868>.

Kiuru, R. 2015. Liite1_OR_kyselypohja.xlsx. Sähköposti 14.8.2015.

Kiuru, R. 2016. Kivenlahden puupellettiä polttava lämpökattila. Sähköposti 25.1.2016.

Kiviniemi, O., Sikiö, J., Jyrävä, H., Ollila, S., Autiola, M., Ronkainen, M., Lindroos, N., Lahtinen, P. & Forsman, J. 2012. Tuhkarakentamisen käsikirja, Energiantuotannon tuhkat väylä-, kenttä- ja maarakentamisessa. Verkojulkaisu, 13.1.2012. 65 s. [Viitattu 8.7.2015]. Saatavilla: http://energia.fi/sites/default/files/tuhkarakentamisen_kasikirja.pdf.

Klemola, K. 2014. Kivihiili. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Kemiantekniikan osasto, Teknillinen kemian laboratorio. Verkojulkaisu, 2.1.2014. 21 s. [Viitattu 11.11.2015]. Saatavilla: <http://www.kimmoklemola.fi/2014/kivihiili.pdf>.

Koivunen, K. 2007. Jätteenpolton tuhkien käsittelytekniikoiden ympäristövaikutukset. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Helsinki. 109 s.

Korhonen, R. & Hietanen, O. 2004. Maaperä. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 317–322. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

Korpijärvi, K., Mroueh, U-M., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Kivikoski, H., Järvelä, E., Wahlström, M. & Mäkelä, E. 2009. Energiantuotannon tuhkien jalostaminen maarakennus-

- käyttöön. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 75 s. VTT Tiedotteita 2499. ISBN 978-951-38-7318-9. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2009/T2499.pdf>.
- Kyröläinen, A. 2004. Ruostumattomat teräkset. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 455–487. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Lahtinen, P. 2001. Fly ash mixtures as flexible structural materials for low-volume roads. Helsinki: Tiehallinto. Finnra Reports 70/2001. 95 s. ISBN 951-726-826-2. ISSN 1457-9871. Saatavilla: <http://lib.tkk.fi/Diss/2001/isbn9512257076/isbn9512257076.pdf>.
- Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U-M., Vahanne, P., Wahlström, M., Vestola, E., Salonen, S. & Havukainen, J. 2005. Yhdyskuntajätteen termisen käsittelyn kuonista ja tuhkista hyötykäytettäviä ja loppusijoitettavia tuotteita. Kansainvälinen esiselvitys. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 83 s. VTT Tiedotteita 2291. ISBN 951-38-6546-0.
- Laine-Ylijoki, J., Wahlström, M., Peltola, K., Pihlajaniemi, M. & Mäkelä, E. 2002. Seospoltton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 51 s. VTT Tiedotteita 2141. ISBN 951-38-5892-9. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2002/T2141.pdf>.
- Leinikka, M. 2013. Leijukerrokattilan pohjahiekka. Kuvaus, pdf 28.11.2013. Fortum Power and Heat Oy.
- Leino, T., Häkkä-Rönholm, E., Nieminen, J., Koukkari, H., Hieta, J., Vesikari, E. & Törnqvist, J. 1998. Teräsrakenteiden käyttöikäsuunnittelu. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 119 s. VTT Tiedotteita 1937. ISBN 951-38-5409-4. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1998/T1937.pdf>.
- Leppänen, M. 1996. Sivutuotteiden käyttömahdollisuudet maarakentamisen eri osa-alueilla. Maarakennuspäivä 96, MANK 22.10.1996.
- Lillman, E., Mauno, U. & Salmenperä, H. Sten, S. & Liippo, L. (toim.). 2009. Etelä- ja Länsi-Suomen jätesuunnittelu. Taustaraportti. Tuhkat ja kuonat. Verkkojulkaisu. Lounais-Suomen ympäristökeskus. Lounais-Suomen ympäristökeskuksen raportteja 09/09. 67 s. [Viitattu 27.10.2015]. ISBN 978-952-11-3538-5. Saatavilla: <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B5B065099-7562-4D60-A785-12877BE196A9%7D/93080>.
- Lind, T. 1999. Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass. Espoo: Valtion teknillisen tutkimuskeskus. 80 s. VTT Tiedotteita 378. ISBN 951-38-5365-9.
- Lindroos, N. 2015. Metsä ja energiateollisuuden jätejakeiden ympäristökelpoisuus maarakentamisessa. Tutkimusraportti 31.12.2015. Espoo: Ramboll Finland Oy. 40 s.
- Little, B. & Lee, J. 2007. Microbiologically influenced corrosion. New Jersey, Yhdysvallat: John Wiley. 279 s. ISBN 978-0-0471-77276-7.
- Lommi, M. 2015. Vantaan energian tuhkamäärät. Sähköposti 10.11.2015.

Lonka, H. & Loukola-Reskeeniemi, K. (toim.). 2015. Kiviaines- ja luonnonkiviteollisuuden kehitysnäkymät. Helsinki: Työ- ja elinkeinoministeriö. 75 s. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja 54/2015. ISBN 978-952-327-048-0. Saatavilla: https://www.tem.fi/files/44123/TEMjul_54_2015_web_28102015.pdf

Marttila, A. & Österbacka, J. 2014. Mustasaaren jätteenpolttolaitoksen kattilatuhka ja savukaasunpuhdistusjäte. Selvitys tuhkien ominaisuuksista ja haitallisuudesta ympäristölle. Verkkojulkaisu, 18.2.2014. 34 s. [Viitattu 15.12.2015]. Saatavilla: <http://www.westenergy.fi/img/Selvitys%20tuhkien%20ominaisuuksista.pdf>.

Matsushima, I. 2011. Carbon steel – Corrosion by soils. Teoksessa: Winston, R. R. (toim.). Uhlig's corrosion handbook. 3rd ed. New Jersey, Yhdysvallat: John Wiley. S. 609–613. ISBN 978-0-470-08032-0.

Miller, F. P., Foss, J. E. & Wolf, D. C. 1981. Soil surveys: their synthesis, confidence limits, and utilization for corrosion assessment of soil. Teoksessa: Escalante E. (toim.). Underground corrosion. Philadelphia, Yhdysvallat: American society for testing and materials. S. 3–22. ASTM special technical publication 741. ASTM publication code number (PCN) 04-741000-27.

Moilanen, A. & Äijälä, M. 1984. Kivihiilen ominaisuudet. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 125 s. VTT Tiedotteita 391. ISBN 951-38-2189-7.

Moilanen, M. 2009. Metsätuhkan ravinteet takaisin metsään. Helsinki: Motiva Oy. 8 s. Saatavilla: http://www.motiva.fi/files/3014/Metsatuhkan_ravinteet_takaisin_metsaan.pdf.

Motiva Oy. 2010. Sivutuotteista hyötyä tuottajalle, käyttäjälle ja ympäristölle. Verkkojulkaisu. [Viitattu 26.1.2016]. Saatavilla: http://www.motiva.fi/files/7959/Materiaalitehokkuuden_parhaat_kaytannot_Rudus_Oy_Sivutuotteista_hyotya_tuottajalle_kayttajalle_ja_ymparistolle.pdf.

Muoviteollisuus ry. 2015. Muoviteollisuus ennen ja nyt. Verkkosivusto. [Viitattu 8.12.2015]. Saatavilla: <http://www.muoviteollisuus.fi/fin/muovitieto/muoviteollisuus/historiaa>.

Mäkelä, E., Wahlström, M., Mroueh, U-M., Keppo, M. & Rämö, P. 1995. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maanrakentamisessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 78 s. VTT Tiedotteita 809. ISBN 951-38-4518-4.

Mäkelä, E., Wahlström, M., Pihlajaniemi, M., Mroueh, U-M., Keppo, M. & Rämö, P. 1999. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteet ja lentotuhka maarakentamisessa. Jatkotutkimus. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 61 s. VTT Tiedotteita 1952. ISBN 951-38-5420-5.

Mäkelä, H. & Höynälä, H. 2000. Sivutuotteet ja uusiomateriaalit maarakenteissa. Materiaalit ja käyttökohteet. Helsinki: Tekes. 97 s. Teknologia katsaus 91/2000. ISBN 952-9621-97-3. ISSN 1239-758X.

Naik, T.R. & Kolbeck, H.J. 1991. Review of reports on compatibility of CLSM fly ash slurry with buried cables and pipes. Milwaukee, Wisconsin, Yhdysvallat: University of

Wisconsin, Milwaukee, Department of civil engineering and mechanics. Report No. 112. Saatavilla: <http://www4.uwm.edu/cbu/Papers/1991%20CBU%20Reports/REP-112.pdf>.

Naik, T.R., Kumar, R., Ramme, B.W. & Kraus, R.N. 2010. Effect of high-carbon fly ash on the electrical resistivity of fly ash concrete containing carbon fibers. Second international conference on sustainable construction materials and technologies. Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italia: 28–30.6.2010. Saatavilla: <http://www.claisse.info/2010%20papers/k54.pdf>.

Nieminen, P. 1980. Korroosiosta kivihiililentotuhkassa. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu, rakennusgeologian laboratorio. 20 s.

Nikula, A. 2004. Korroosion torjuntakeinoja korroosion estämiseksi esiintymismuodoittain. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 165–220. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

Oasmaa, K. 2015. Tuhkamääriä. Sähköposti 20.11.2015.

Ohjausryhmän kokous 8.10.2015. Pöytäkirja 12.10.2015. Espoo: Fortum Power and Heat Oy, Suomenojan voimalaitos, Hylkeenpyytäjantie 4, Takkahuone.

Ohjausryhmän kokous 23.11.2015. Pöytäkirja 2.12.2015. Espoo: Ramboll Finland Oy, Säterinkatu 6, neuvotteluhuone Ahjo.

Ohlström, M. 1998. Energiantuotannon pienhiukkaspäästöt Suomessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 114 s. VTT Tiedotteita 1934. ISBN 951-38-5404-3.

Ojala, E. 2010. Selvitys puu- ja turvetuhkan lannoite sekä muusta hyötykäytöstä. Verkkojulkaisu. 36 s. [Viitattu 27.10.2015]. Saatavilla: http://energia.fi/sites/default/files/tuhkaselvitys_eo_final.pdf.

Ojanperä, H. 1982. Lentotuhkan käyttö hiekkamoreenin kantavuuden ja routimisominaisuuksien parantamiseksi. Diplomityö. Helsingin teknillinen korkeakoulu, Espoo. 111 s.

Oka, S. 2004. Fluidized bed combustion. New York, Yhdysvallat: Marcel Dekker, inc. 580 s. ISBN 0-8247-4699-6.

Pekkala, S. 2012. Puun ja turpeen seospolton vaikutus tuhkan hyötykäyttökohteisiin. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta. 132 s.

Perälä, A. 2014. Teräspaalujen pitkäaikaiskestävyys. Geotekniikan päivä. BioRex, Helsinki: 6.11.2014. S. 107–118.

Punakallio, E. & Pitkänen, P. 2008. Katodinen suojaus. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 22 s. Tutkimusselostus N:o VTT-S-00756-08.

Puska, M. 2004. Alumiini ja alumiiniseokset. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 529–538. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

- Rakennustieto Oy. 2015. InfraRYL Net-palvelu. Taulukko 14340:T1. Rumpujen sallitut korroosionkestävyysluokat eri tie- ja katuolosuhteissa. [Viitattu 29.1.2015]. Saatavilla: <https://www.rakennustieto.fi/infraryl>.
- Ramme, B. 2015. Effect of High-Carbon Fly Ash on Resistivity. Sähköposti 16.11.2015.
- Ranta, J., Wahlström, M., Ruohomäki, J., Häkkinen, T. & Lindroos, P. 1987. Hiilivoimailoiden rikinpoistojätteet. Esitutkimus. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 140 s. VTT Tiedotteita 741. ISBN 951-38-2943-X.
- Ritonummi, T., Haverinen, J., Jauhiainen, M., Koivisto, H., Putkonen, C., Rahnasto, O., Rajala, A., Salminen, P., Viheriävaara, H., Antila, H. & Tommila, M. 2004. Kivihiilen käytön hallittu rajoittaminen sähkön ja lämmön tuotannossa. Toimikunnan mietintö. Työ- ja elinkeinoministeriö. Saatavilla: <https://www.tem.fi/files/13636/Mietinto.pdf>.
- Roberge, P. R. 2008. Corrosion engineering: principles and practice. 1st ed. Yhdysvallat: McGraw-Hill. 754 s. ISBN 978-0-07-148243-1.
- Rautaruukki Oyj. 2013. Runkovesijohtojärjestelmä. Verkkojulkaisu. 11 s. [Viitattu 2.11.2015]. Saatavilla: <http://www1.ruukki.fi/~~/media/Finland/Files/Infra/Paineputket%20esitteet%20ja%20ohjeet/Ruukki-Runkovesijohtojärjestelmä.pdf>.
- Rudus Oy. 2008. Pohjatuhkaohje. Käyttöohje rakentamiseen ja suunnitteluun. Verkkojulkaisu. 11 s. [Viitattu 2.11.2015]. Saatavilla: www.rudus.fi/Download/24034/Pohjatuhkaohje.pdf.
- Rämö, P. 1999a. Lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen korroosioselvitys. Helsinki: Tekes. 24 s. Teknologia katsaus 71/99. ISBN 951-53-1439-9.
- Rämö, P. 1999b. Ylijäämämaiden ja kivihiilivoimalaitosten sivutuotteiden hyötykäyttö maarakentamisessa. Helsinki: Tekes. 68 s. Teknologia katsaus 70/99. ISBN 951-53-1438-0.
- Saarinen, S. (toim.). 2015. Kiertotalous toimii betonirakentamisessa. Betoni –lehti. 3/2015. s. 42–47. ISSN 2322-1262.
- Salkinoja-Salonen, M. 2004. Biologinen korrosio. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 432–441. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Schweitzer, P. 2007a. Corrosion engineering handbook. Corrosion of polymers and elastomers. 2nd ed. Boca Raton, Florida, Yhdysvallat: Taylor & Francis. 575 s. ISBN 978-0-8493-8245-1.
- Schweitzer, P. 2007b. Corrosion engineering handbook. Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals. 2nd ed. Boca Raton, Florida, Yhdysvallat: Taylor & Francis. 727 s. ISBN 978-0-8493-8243-7.

Senapati, M. 2011. Fly ash from thermal power plants – waste management and overview. *Current Science*. Vol. 100, no. 12. S. 1791-1794. Saatavilla: <http://www.currentscience.ac.in/Volumes/100/12/1791.pdf>.

SFS-EN 10020. 2000. Teräslajien määritelmät ja luokittelu. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 15 s.

SFS-EN 10088-1. 2014. Ruostumattomat teräkset. Osa 1: Ruostumattomien terästen luettelo. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 127 s.

SFS-EN 14713-1. 2010. Sinkkipinnoitteet. Ohjeet ja suositukset rauta- ja teräsrakenteiden korroosionestoon. Osa 1: Yleiset suunnitteluperiaatteet ja korroosionkestävyys. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 36 s.

SFS-EN 1993-5 + AC. 2007. Teräsrakenteiden suunnittelu. Osa 5: Paalut. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 88 s.

Siitonen, T. 1991. Rikinpoistotuotteiden ja kivihiilen lentotuhkan toksisuudesta ja liukoisuudesta. Helsinki: Imatran Voima Oy. 64 s. T&K tiedotteita, IVO-B-12/91.

Siitonen, P. 2004a. Korroosion sähkökemiallinen perusta. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 25–42. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

Siitonen, P. 2004b. Korroosioprosessien termodynamiikka. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 43–61. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

Siitonen, P. 2004c. Passivaatio ja korroosion ilmenemismuodot. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 90–125. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.

Soini, J. 2015. Jätteenpolton tuhkat – huomispäivän materiaaliressurssi? Seminaariesitys. Tuhkasta timantteja III –teemaseminaari. Pori: 3.2.2015. Ekokem Oy. Saatavilla: <http://www.slideshare.net/Prizztech/jtteenpolton-tuhkat-jaakko-soini>.

Sormunen, A. Pohjakuonan mineraaliaineksen hyötykäyttö tuo säästöjä jätelaitoksille. Verkkosivusto, 27.10.2015. [Viitattu 4.2.2016]. Saatavilla: <http://www.uuma2.fi/ajankoh-taista>.

Stransfield, A. 1914. The electric furnace. Its construction, operation and uses. 2nd ed. New York, Yhdysvallat: McGraw-Hill. 415 s. Saatavilla: <https://archive.org/stream/electricfurnace00stangoog#page/n10/mode/2up>.

Suomen virallinen tilasto (SVT). 2015a. Energian hankinta ja kulutus. Verkkojulkaisu. Helsinki: Tilastokeskus. [Viitattu 1.2.2016]. ISSN 1799-795X. Saatavilla: <http://www.stat.fi/til/ehk/index.html>.

- Suomen virallinen tilasto (SVT). 2015b. Jätetilasto. Verkkojulkaisu. Helsinki: Tilastokeskus. [Viitattu 11.11.2015]. ISSN 1798-3339. Saatavilla: <http://www.stat.fi/til/jate/index.html>.
- Suomen virallinen tilasto (SVT). 2015c. Polttoaineluokitus 2015. Polttoainemikkejien ja muiden energialähteiden määritelmät 2015. Verkkojulkaisu. Helsinki: Tilastokeskus. [Viitattu 8.12.2015]. Saatavilla: https://www.stat.fi/tup/khkinv/khkaasut_polttoaineluokitus_maaaritelmat_2015.pdf.
- Suomen virallinen tilasto (SVT). 2016a. Kivihiilen kulutus. Joulukuu 2015. Liitetaulukko 1. Kivihiilen kulutus. Verkkojulkaisu. Helsinki: Tilastokeskus. [Viitattu 1.2.2016]. ISSN 1798-2561. Saatavilla: http://www.stat.fi/til/kivih/2015/12/kivih_2015_12_2016-01-28_tau_001_fi.html.
- Suomen virallinen tilasto (SVT). 2016b. Kivihiilen kulutus. Joulukuu 2015. Verkkojulkaisu. Helsinki: Tilastokeskus. [Viitattu 1.2.2016]. ISSN 1798-2561. Saatavilla: http://www.stat.fi/til/kivih/2015/12/kivih_2015_12_2016-01-28_tie_001_fi.html.
- Suominen, M. 2014. Helsinki ja UUMA II. Esitys 7.10.2014. Verkkojulkaisu. [Viitattu 8.12.2015]. Saatavilla: <http://www.uuma2.fi/>.
- Tang, P., Florea, M., Spiesz, P. & Brouwers, H. 2015. Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants. *Construction and Building Materials* 83 (2015) S. 77-94.
- Tarkkio, T. 2014. Lentotuhkan pitkäaikaistoimivuus teiden ja kenttien päällysrakenteissa. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere. 138 s.
- Teir, S. 2002. Modern boiler types and applications. Steam boiler technology ebook. Verkkojulkaisu. Espoo: Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto. 14 s. [Viitattu 10.12.2015]. Saatavilla: http://www.energy.kth.se/compedu/webcompedu/ManualCopy/Steam_Boiler_Technology/Modern_boiler_applications/modern_boiler_types_and_applications.pdf.
- Tieaho, I. 2013. Roudan syvyyden ja routanousun mallintaminen Luoman koekohteessa. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Espoo. 97 s.
- Tiehallinto. 2007. Päällysrakenteen stabilointi. Suunnitteluvaiheen ohjaus. Helsinki: Tiehallinto. 52 s. TIEH 2100055-v-07. ISBN 978-951-803-971-9. Saatavilla: http://alk.tiehallinto.fi/thohje/pdf/2100055-v-07paallysrakenteen_stabilointi.pdf.
- Tukiainen, H. 2016. Tuhkien sijoittaminen kaatopaikalle sekä jätemaksut. Sähköposti 21.1.2016.
- Törnqvist, J. 2004. Teräsputkipaalujen korroosio. Mitoitus empiiriseen aineistoon pohjautuen. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 42 s. ISBN 952-5004-53-8.
- UUMA2. 2015. Materiaalit. Verkkosivusto, 14.9.2015. [Viitattu 3.2.2016]. Saatavilla: <http://www.uuma2.fi/materiaalit>.

- Wagner, P., Ray, R., Little, B. & Tucker, W. 1994. Microbiologically influenced degradation of fiber-reinforced polymeric composites. *Materials Performance*. [Verkkolehti]. Vol. 33:4. S. 46–49. [Viitattu 16.9.2015]. Saatavilla: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a280751.pdf>.
- Wahlström, M., Eskola, P., Laine-Ylijoki, J., Leino-Forsman, H., Mäkelä, E., Olin, M. & Juvankoski, M. 1999. Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 79 s. VTT Tiedotteita 1995. ISBN 951-38-5604-6. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1999/T1995.pdf>.
- Vandenbergh, R. E., de Resende, V. G., da Costa, G. M., De Grave, E. 2010. Study of loss-on-ignition anomalies found in ashes from combustion of iron-rich coal. *Fuel*. Vol. 89. S. 2405–2410. Saatavilla: http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2080/1/AR_TIGO_StudyLossIgnition.pdf.
- Vehlow, J. 2002. Bottom ash and APC residue management. Expert meeting on Power Production from Waste and Biomassa – IV Hanasaari Cultural Center, Espoo, Finland, 8-10.4.2002. Espoo: VTT Information Service, 151-76. Saatavilla: <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/res-02-helsinki.pdf>.
- Vesanto, P. 2006. Jätteenpolton parhaan käytettävissä olevan tekniikan (BAT) vertailuasikirjan käyttö suomalaisessa toimintaympäristössä. Jätteenpolton BREF 2006. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 99 s. Suomen ympäristö 27/2006. ISBN 952-11-2309-5. Saatavilla: http://energia.fi/sites/default/files/sy27_pdf1.pdf.
- Vestola, E. Pohjanne, P. Carpén, L. Kaunisto, T. & Ahlroos, T. 2006. Kalsiumkloridin sivuvaikutukset. Helsinki: Tiehallinto. 72 s. Tiehallinnon selvityksiä 38/2006. ISBN 951-803-769-8. Saatavilla: http://alk.tiehallinto.fi/julkaisut/pdf/3201014-vkalsiumkloridin_sivuvaik.pdf.
- White, H. J. 1953. Electrical resistivity of fly ash. *Air Repair*. Vol 3:2. S. 79–86. DOI 10.1080/00966665.1954.10467606. Saatavilla: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00966665.1953.10467606>
- Viirola, H. & Raivio, P. 2000. Portlandsementin hydrataatio. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 61 s. VTT Tiedotteita 2041. ISBN 951-38-5763-8. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2041.pdf>.
- Yläsaari, S. Korroosio ja korroosionesto. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry. Korroosio-käsikirja. 2nd ed. Rajamäki: KP-Media Oy. S. 17–24. Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. ISBN 951-97101-7-5.
- Österbacka, J. 2013. Tuhkasta parempaa raaka-ainetta. [Verkkolehti]. *Uusiouutiset* Vol. 24:1 S. 8-9. [Viitattu 3.11.2015]. Saatavilla: <http://www.tekes.fi/globalassets/global/ohjelmat-ja-palvelut/ohjelmat/green-growth/aineistot/juttuja-mediassa/uusiouutiset-vol24-2013--tuhkasta-parempaa-raaka-ainetta.pdf>.

Liiteluettelo

Liite 1. Jatkotutkimussuunnitelma. 6 sivua.

Liite 2. Tuhka- ja kivihiilinäytteiden tutkimustulokset, vesipitoisuus. 3 sivua.

Liite 3. Tuhka- ja kivihiilinäytteiden tutkimustulokset, hehikutushäviö. 2 sivua.

Liite 1. Jatkotutkimussuunnitelma

Tausta

Verkostojen omistajat edellyttävät riittävää varmuutta siitä, että tuhkat esimerkiksi putkikaivannon lopputäytönä eivät aiheuta maa-materiaaleista poikkeavaa korroosiota verkostolle tai korroosioriski on sellainen, että se on hallittavissa esimerkiksi yksinkertaisilla luotettavilla toimenpiteillä. Tämän selvittämiseksi tulee järjestää pitkäaikaisseuranta.

Pitkäaikaiskokeessa tutkitaan energiantuotannon tuhkien ja rikinpoistotuotteen aiheuttamaa korroosioriskiä eri metallimateriaaleille. Käytettävien tuhkamateriaalien valinnassa huomioidaan tulevaisuudessa syntyvät voimalaitostuhkat ja -kuonat sekä rikinpoiston lopputuote. Energiantuotannossa syntyvien sivutuotteiden ja jätteiden lisäksi on mahdollista laajentaa tutkimusta huomioimaan muita uusiomateriaaleja, joiden korrosoivasta vaikutuksesta ei ole tarpeeksi tietoa. Vertailumateriaaleina toimivat luonnon tavalliset maamateriaalit, kuten hiekka ja sora tai muuten täyttöön soveltuva täyttömateriaali.

Kokeen avulla saadaan uutta tietoa tuhkamateriaalien ja uusiomateriaalien syövyttävyydestä eri metallimateriaaleilla. Tällä hetkellä tuhkien korroosiovaikutusarviot ovat pääasiassa 1970–1980-luvuilta sekä lyhytaikaisen seurannan perusteella vuodelta 1995. Nykyaikaisille vähärikkisille kivihiilen tuhkiille nämä tutkimukset eivät ole riittäviä arvioimaan nykytuhkien korroosiovaikutuksia. Lisäksi tulevaisuudessa yhä enenevässä määrin syntyvien seostuhkien ja yhdyskuntajätteenpolton kuonien korroosiovaikutuksista ei ole havaintoihin perustuvaa tietoa.

Tuhkien syövyttävyyteen vaikuttavat ominaisuudet ovat muuttuneet aikaisempien pitkäaikaisseurantakokeiden ajalta. Etenkin liukoisten suolojen määrä, sähkönjohtavuus/ominaisvastus sekä hehikutushäviöt ovat muuttuneet korroosion kannalta suotuisampaan suuntaan.

Koejärjestely

Vaihtoehto 1: Laatikkokoe

Korroosio seurantakoe suoritettaisiin koelaatikoissa, joiden täyttömateriaalit koostuvat kokeessa tutkittavista koemateriaaleista. Laatikoihin on upotettuna eri metalleista valmistettuja putkia sekä tarvittaessa muita osia, kuten venttiilejä ym. Kokeessa olisi eri ajankohtina esiin kaivettavia koelaatikoita. Koejärjestelyn tilantarve pieni, <math>< 50 \text{ m}^2</math>. Laatikkokokeen selviä etuja on sen pieni tilantarve sekä koelaatikoiden uudelleensijoittaminen tarvittaessa.

Vaihtoehto 2: Koekenttä

Korroosio seurantakoe suoritettaisiin laajassa, hyvin dokumentoidussa korroosio kentässä, joka koostuu useista eri ajankohtina esiin kaivettavista lohkoista, jotka sisältävät eri koemateriaalit osakenttinä. Jokaisessa koemateriaalissa on upotettuna eri metalleista valmistettuja putkia sekä tarvittaessa muita osia, kuten venttiilejä ym. Koejärjestelyn tilantarve suuri, noin 200–250 m². Tilantarve on riippuvainen käytettävien materiaalien määrästä sekä esiin nostamisen ajankohdista.

Aikataulu

Lopullisten tulosten saaminen edellyttää vähintään kahtena eri ajankohtana esiin kaivettavia koekappaleita. Ensimmäisen erän tutkimus olisi suotavaa tehdä yhden vuoden maassa olleille koekappaleille. Korroosio usein on ensimmäisen vuoden aikana huomattavasti voimakkaampaa, jonka jälkeen korroosionopeuden voidaan katsoa vakiintuvat. Tietojen perusteella voidaan jo yhden vuoden jälkeen arvioida korroosion hidastuvan, jolloin yhden vuoden aikana tapahtunut syöpyminen kaksinkertaistuu todennäköisesti vasta seuraavan 5–10 vuoden sisällä. Optimitilanteessa toisen koekappale-erän tutkiminen tapahtuu korroosionopeuden vakiintuessa, jolloin viimeisen tutkimuserän tuloksista voidaan esittää selkeä syöpymisnopeuden muutos ajan suhteen. Toisen koekappale-erän tutkimus tapahtuisi 5–15 vuoden päästä ja viimeisen erän tutkimus 15–25 vuoden päästä.

Laajuus

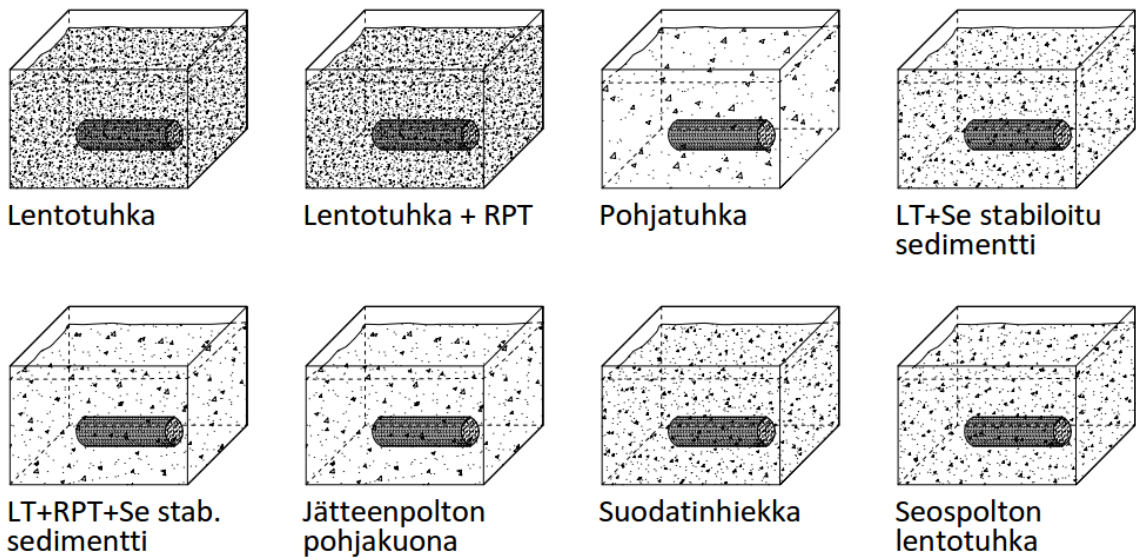
Tutkittavat uusiomateriaalit pitävät sisällään vähintään energiantuotannossa syntyvät tuhkat ja rikinpoiston lopputuotteen. Lisäksi tutkimus on syytä laajentaa koskemaan useita muita uusiomateriaaleja, joiden syövyttävyydestä ei ole tarpeeksi tietoa. Tutkimuksessa käytettävät metallimateriaalit koostuvat yleisesti maassa käytettävien metallirakenteiden materiaaleista. Pääpainona kokeessa on tarkoitus tutkia erilaisten putkimateriaalien ja pintoitteiden toimivuutta tuhkarakenteissa. Tutkimusta voidaan laajentaa edelleen käsittelemään korroosionestotekniikoita, mm. katodisen suojauksen tehokkuutta uusiomateriaalien yhteydessä sekä uusiomateriaalien ympäristöominaisuuksia esimerkiksi lysimetrikokeen avulla.

Sijainti

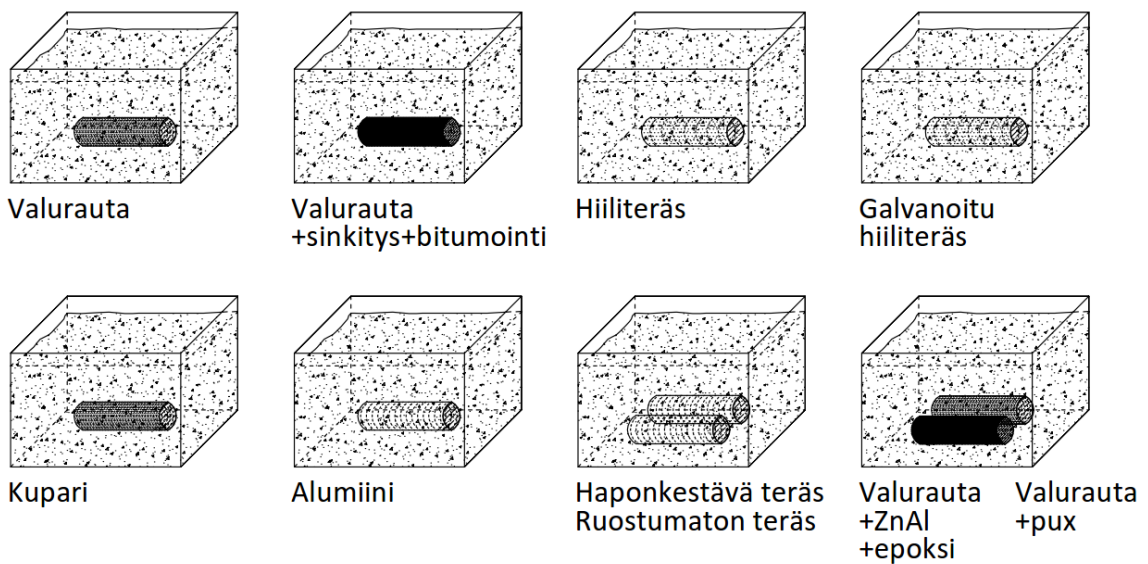
Koejärjestely vaatii huomattavan määrän tilaa. Diplomityön aikana tarkasteltiin useita eri vaihtoehtoja koerakenteen sijoittamiselle. Tarkastellut vaihtoehdot pitivät sisällään mm. Sepänmäen meluvallin, Ämmäsuon kaatopaikan suljetut rakenteet sekä voimalaitosten tontit, joista viimeisin todettiin melko haastavaksi toteuttaa johtuen voimalaitosten tarvitsemista uusista yksiköistä, joiden tarve ei ole helposti ennustettavissa. Sepänmäen meluvalli olisi mahdollisesti toiminut koerakennusalueena, mutta kokeen järjestäminen ei sopinut tämän työn aikataulun kanssa. Lisäksi lupajärjestelyt olisi ollut haastavia toteuttaa nopealla aikataululla.

Koerakenteen sijainnilta vaaditaan ehdottomasti varmaa pysyvyyttä, jotta vältytään Sorsavuorenpuiston kaltaiselta tilanteelta. Alueella tulee olla voimassa joko koerakenteen mahdollistava ympäristölupa tai mahdollisuus hankkia vaaditut luvat. Lisäksi alue tulee olla hyvin valvottu. Koerakentamisen kannalta Ämmäsuon kaatopaikka voisi olla toimiva sijainti.

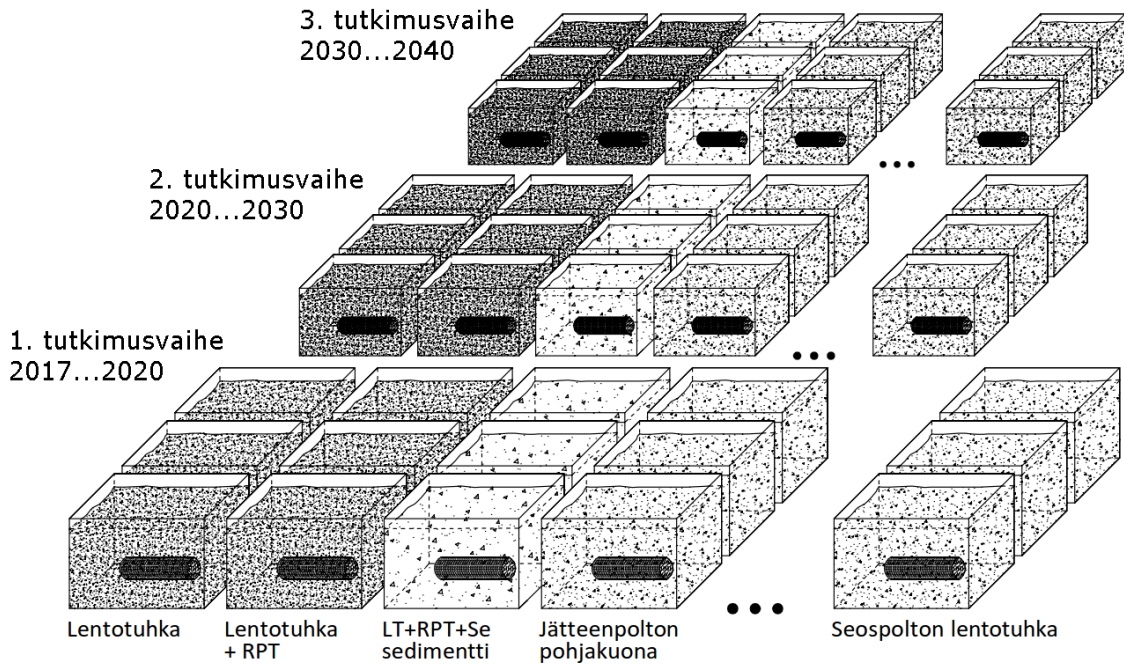
Vaihtoehto 1: Laatikkokoe



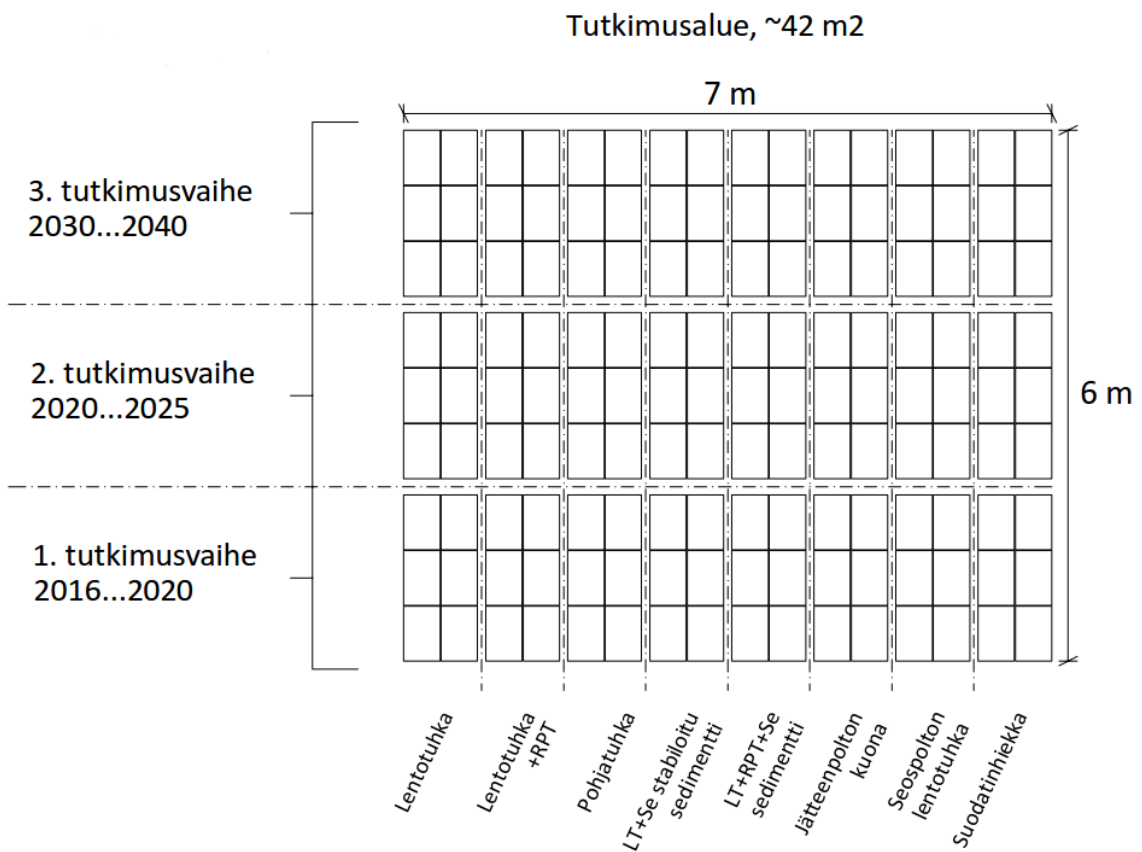
Kuva 1 Esimerkki laatikkokokeessa käytettävistä tuhkamateriaaleista.



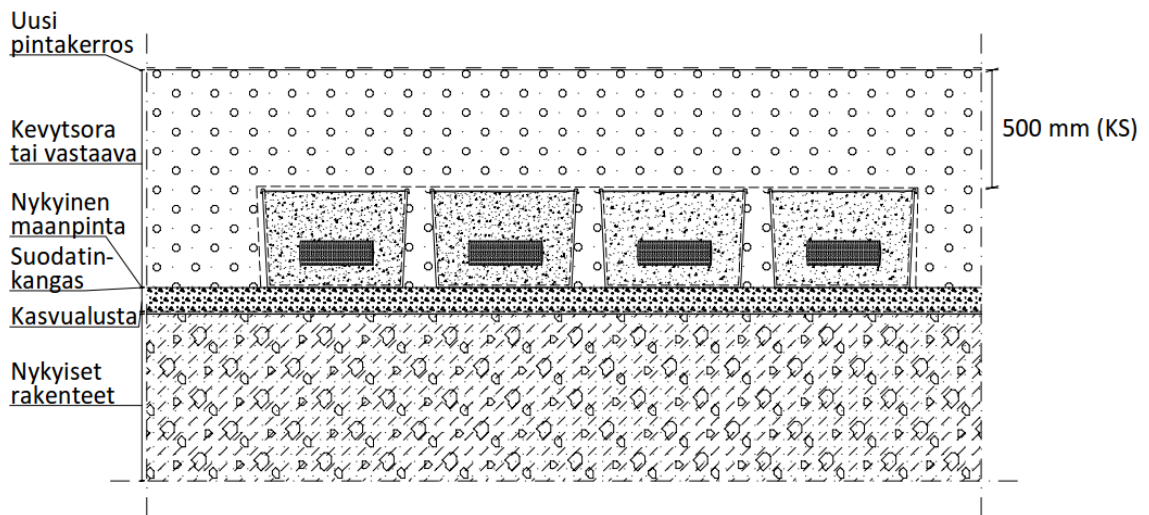
Kuva 2 Esimerkki laatikkokokeessa käytettävistä metalli- ja pinnoitemateriaaleista.



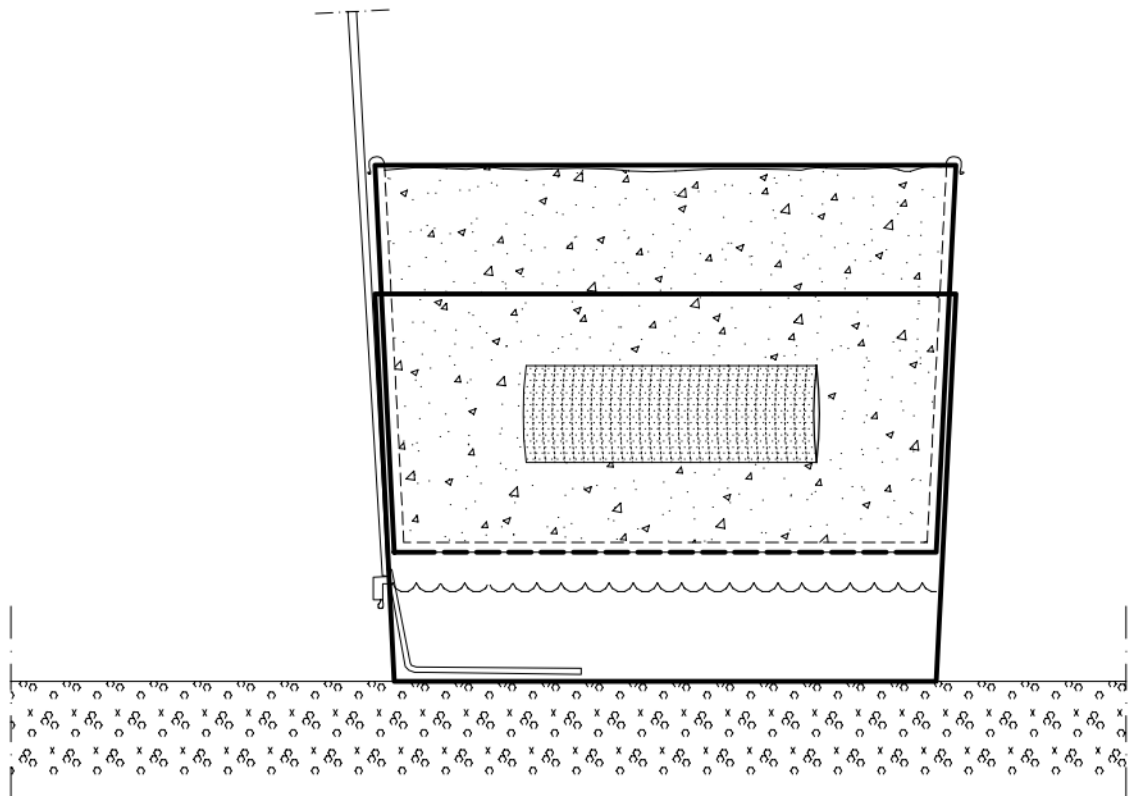
Kuva 3 Esimerkki laatikkokokeen tutkimusalueesta ja -vaiheista.



Kuva 4 Esimerkki laatikkokokeen tutkimusalueesta.



Kuva 5 Laatikkokokeen periaateleikkaus.



Kuva 6 Laatikkokokeen yhteydessä tehtävä lysimetrikoe.

Vaihtoehto 2: Koekenttä

Koekenttä rakennetaan massiivisena kenttärakenteena. Koekentän periaate on sama kuin vaihtoehdon yksi laatikkokokeessa. Koejärjestelyn tilantarve on huomattavasti suurempi laatikkokokeeseen verrattuna. Diplomityön aikana koekenttäratkaisulle ei löytynyt sopivaa aluetta sen suuren koon vuoksi. Lisäksi koejärjestelyä ei voi siirtää koeajan aikana.

Pilotointialue voitaisiin rakentaa esimerkiksi suljetun kaatopaikkarakenteen päälle tai suuren uusiomateriaalikohteen, kuten meluvallin, alueella. Alueen olisi hyvä olla joko loiva rinne tai tasainen alue, jotta vesi ei jää seisomaan rakenteeseen vaan suodatautuu samantapaisesti kuin tavallisesta rakennekerroksesta.

Koerakenne olisi n. 0,8-1,2 m paksu ja se suljettaisiin paksuudeltaan vähintään 100 mm murske- tai kevytsorapatjalla. Koemateriaalit tulee erottaa pohjamaasta sekä murskepatjasta suodatinkankaalla. Murskepatjan päälle mahdollisesti kasvukerros ja nurmi, jos tällainen on tarpeen. Osakentät erotetaan toisistaan 0,2 mm paksulla rakennusmuovilla.

LT, LT+RPT ja luonnonmaakentät ovat korroosiotutkimuksen kannalta tärkeimmät, joten nämä kentät voisivat sisältää enemmän ja pidempiä koekappaleita (esim. 800 mm x 200 mm). Muihin osakenttiin sijoitettavat koekappaleet voisivat olla lyhyempiä (esim. 200 mm x 100 mm). Esimerkki koekentässä tutkittavista materiaaleista sekä tilantarpeesta on esitetty kuvassa 7.

| | 2016- 2020 | 2020- 2030 | 2030- 2040 | | |
|--|---------------|---------------|---------------|----------|--|
| | | | | 1 | |
| | | | | 2 | |
| LT | 10 kpl | 10 kpl | 10 kpl | 3 | 45 m ² /m ³ |
| | | | | 4 | |
| | | | | 5 | |
| | | | | 6 | |
| LT+RPT | 10 kpl | 10 kpl | 10 kpl | 8 | 45 m ² /m ³ |
| | | | | 9 | |
| | | | | 10 | |
| PT | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 11 | 18 m ² /m ³ |
| | | | | 12 | |
| LT stabiloitu sedimentti (ruoppausmassa) | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 13 | 18 m ² /m ³ |
| | | | | 14 | |
| LT stabilointi koekenttä | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 15 | 18 m ² /m ³ |
| | | | | 16 | |
| Jätteenpolton kuona I | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 17 | 18 m ² /m ³ |
| | | | | 18 | |
| Jätteenpolton kuona II | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 19 | 18 m ² /m ³ |
| | | | | 20 | |
| kalliomurske | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 22 | 27 m ² /m ³ |
| | | | | 23 | |
| | | | | 24 | |
| hiekkä | 6 kpl | 6 kpl | 6 kpl | 25 | 27 m ² /m ³ |
| | | | | 26 | |
| | A B C | D E F | G H I | | |
| | | | | yhteensä | |
| | | | | | 234 m²/m³ |

Kuva 7 Esimerkki koekentässä tutkittavista materiaaleista sekä tilantarve.

