

**SAMMUTINJAUHEJÄTTEEN
HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET**



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Hämeenlinna, syksy 2016

Iina Saukko

Bio- ja elintarviketekniikka
Hämeenlinna

Tekijä lina Saukko **Vuosi** 2016

Työn nimi Sammutinjauhejätteen hyötykäyttömahdollisuudet

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja on Envor Group Oy, joka on kierrätykseen ja jätteiden hyötykäyttöön keskittynyt perheyritys Kanta-Hämeessä, Forssassa.

Työn tavoitteena oli selvittää, voiko sammutinjauhetta hyödyntää esimerkiksi lannoitekäytössä sellaisenaan tai sekoitettuna vaikkapa veteen. Jauheiden tiedettiin sisältävän ympäristölle haitallisia aineita, joiden määrää myös haluttiin selvittää.

Työssä käytettiin Envor Group Oy:n oman laboratorion tutkimusvälineistöä ja taustaselvityksissä tutkittiin runsaasti kirjallisuutta ja lisäksi lannoite- ja jätelakien sisältöä. Osa tutkimuksesta suoritettiin Hämeen ammattikorkeakoulun bio- ja elintarviketekniikan ympäristöbiotekniikan laboratoriossa Visamäessä.

Työn keskeisenä tuloksena todennettiin se, että vaikka sammutinjauhejäte sisältää runsaasti ravinteita, se sisältää myös ympäristölle haitallisia aineita. Näistä kadmiumpitoisuus ylitti Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 lannoiteaineille säädetyn haitallisten aineiden raja-arvon.

Jatkossa voidaan pohtia esimerkiksi, olisiko jauheiden seostaminen johonkin toiseen materiaaliin ympäristöluvalla mahdollista, jolloin kadmiumin pitoisuus pienenesi.

Avainsanat Lannoitteet, haitalliset aineet, hyötykäyttö, ympäristöluvat, ongelmajätteet

Sivut 54 sivua, joista liitteitä 2 sivua

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna

Author lina Saukko **Year** 2016

Subject Utilization possibilities of fire extinguisher waste

ABSTRACT

This Bachelor's Thesis was commissioned by Envor Group Oy which is a family business focused on recycling and recovery services in Forssa, in the region of Häme.

The purpose of the thesis was to find out utilization possibilities of using waste of fire extinguisher powders, for example, as a fertilizer, either alone or mixed with water. The powders were known to contain harmful substances to the environment. The aim was also to find out the amount of these substances.

Experimental tests were conducted using Envor Group Oy's own laboratory, research methods and tools. Publications related to the field were studied including fertilizer and waste legislation. Some of the tests were carried out in the environmental laboratory of Biotechnology and Food Engineering at HAMK University of Applied Sciences.

The main results of the thesis show that although fire extinguisher waste contains plenty of nutrients, it also contains environmentally hazardous substances. The concentration of cadmium exceeded the limit value, which was set for harmful substances in fertilizers by Ministry of Agriculture and Forestry.

In the future studies could be conducted to find out if it is possible to mix extinguisher powders with some other dry material, such as compost with the environmental permit. This would lower the concentration of cadmium in nonvolatile content.

Keywords Fertilizers, harmful substances, utilization, environmental permits, hazardous wastes.

Pages 54 pages including appendices 2 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	SAMMUTUSJAUHEET.....	2
2.1	Jauhejätteen syntymäärät ja käsittely.....	2
2.2	Suomessa myytävät ja myydyt sammutinjauheet.....	3
2.3	Jauheiden koostumus.....	4
2.3.1	Monoammoniumfosfaatti.....	4
2.3.2	Ammoniumsulfaatti.....	5
2.3.3	Diammoniumvetyfosfaatti.....	6
2.4	Jauheiden apuaineet ja muut komponentit.....	6
2.4.1	Piiksididi.....	6
2.4.2	Silikaattimineraalit.....	6
2.4.3	Silikonit ja polysiloksaanit.....	7
2.5	Jauheiden esikäsittelyvaatimukset.....	8
2.6	Aikaisempi tutkimus.....	8
3	RAVINTEET JA LANNOITEAINEET.....	10
3.1	Typpiyhdisteet.....	10
3.2	Fosforiyhdisteet.....	11
3.3	Lannoittaminen.....	11
4	KOKEELLINEN OSIO.....	13
4.1	Välineet ja menetelmät.....	14
4.2	Ensimmäinen liukoisuuskoe.....	15
4.3	Toinen liukoisuuskoe.....	15
4.4	Toisen liukoisuuskokeen kuiva-ainemääritykset.....	18
4.5	Varsinainen liukoisuuskoe.....	18
4.5.1	Varsinaisen liukoisuuskokeen kuiva-ainemääritykset.....	21
4.5.2	Haitallisten aineiden määrittäminen.....	21
5	TULOKSET JA VIRHETARKASTELU.....	23
5.1	Ensimmäisen liukoisuuskokeen tuloksia.....	23
5.2	Toisen liukoisuuskokeen tuloksia.....	25
5.3	Toisen liukoisuuskokeen aikaiset virheet.....	30
5.4	Varsinaisen liukoisuuskokeen tulokset.....	31
5.5	Varsinaisen kokeen aikaiset virheet.....	44
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	46
	LÄHTEET.....	48

Liitteet

Liite 1 Haitallisten aineiden testausseleste

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe on sammutinjauhejätteiden hyötykäyttömahdollisuudet. Aihe on kiinnostava etenkin kiertotalouden ja ravinnekierrätyksen kannalta, koska sammutusjauheiden pääkomponentit vastaavat maailman käytetyimpiä lannoiteaineita. Teen opinnäytetyöni Envor Group Oy:lle, joka on Forssassa toimiva kiinteistö- ja jätehuoltopalveluja tarjoava yrityskokonaisuus. Aihe on rajattu ravinne- ja lannoiteosiossa koskemaan pelkästään sammuttimissa käytettäviä lannoiteaineita.

Työn keskeisimpänä tavoitteena on laadukas ja uutta tietoa tarjoava lopputyö, josta olisi hyötyä aiheen antaneelle yritykselle, mutta toisaalta myös muille sammutinjauheiden kanssa työskenteleville. Toisena tavoitteena on tarjota hyvät lähtökohdat uusille tutkimuksille, esimerkiksi kasvatuskokeille. Tavoitteiden saavuttamiseksi perehdyn työn alkuvaiheessa jauhejätteiden syntyyn, käsittelyyn, koostumukseen ja aikaisempaan tutkimustietoon. Kokeellisessa osiossa selvitetään jauheen soveltuvuutta lannoitekäyttöön, liukenevuutta veteen ja haitallisten aineiden pitoisuutta jauheessa.

Työssä kootaan yhteen teoriaa jauheiden osalta käyttämällä mm. pelastusalan kirjallisuutta ja käyttöturvallisuustiedotteita lähteinä. Lisäksi Turvata Oy Ab ja Sammu-Kaluste Oy ovat tarjonneet asiantuntijuuttaan ja jauheitaan tutkittaviksi.

Sammutinjauhejäte sisältää runsaasti sekä typpeä että fosforia. Kokeissa jauheista löydettiin myös haitallisia aineita, ja näistä kadmiumpitoisuus ylitti Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 lannoiteaineille säädetyn haitallisten aineiden raja-arvon. Sammutinjauheissa on potentiaalia lannoitekäyttöön, kunhan haitallisten aineiden haitat ympäristölle saadaan minimoitua. Jauheita kannattaisi kokeilla seostaa esimerkiksi kompostin kanssa, mutta tämä edellyttäisi vaarallisen jätteen sekoittamiskiellosta poikkeamista, mikä on mahdollista ainoastaan ympäristöluvalla.

2 SAMMUTUSJAUHEET

Tässä luvussa perehdytään sammutinjauheisiin ja jauhejätteisiin, aihetta koskeviin aiempiin tutkimuksiin ja mahdollisiin hyötykäyttömahdollisuuksiin. Lisäksi käsitellään muutamia jauhetta koskevia ongelmakohtia.

Jauheiden koostumuksesta ja käyttötarkoituksesta sekä turvallisuusasioista löytyy tietoa eri valmistajien käyttöturvatiedoista. Pelastusalan oppimateriaaleissa on kuvattu jauheiden ominaisuuksia ja käyttäytymistä sekä sammutusominaisuuksia tarkemmin. Opinnäytetyön tekemisessä suurin haaste on ollut tiedon löytäminen jauhejätteen hyötykäytöstä ja kierrätyksestä. Aihetta on tutkittu hyvin vähän, joten osoittautui hyvin tärkeäksi koota yhteen vähäisemmätkin luotettavat tietolähteet.

Tutkittava sammutusjauhe on ABC-tyyppistä, käytöstä poistettua sammutusjauhetta. ABC-tyypillä viitataan palojen luokitukseen A-, B- ja C-tyypin paloihin standardin SFS-EN 2 mukaan. Nämä jauheet valittiin tutkittavaksi niiden sisältämien lannoiteaineiden vuoksi.

2.1 Jauhejätteen syntymäärät ja käsittely

Jauhejätteiden syntymääriä on arvioitu maahantuojien TUKESille tekemien tilastointien perusteella. TUKESin markkinavalvonnan mukaan Suomessa myydään vuosittain 200 000 uutta sammutinta, joista osa korvaa vanhoja ja osa on uusia. Jauhesammuttimien osuus tästä on noin 90 %. Suomessa toimii tällä hetkellä noin 400 sammutinhuoltoa tekevää yksikköä, jotka olisivat kiinnostuneita kierrättämään jauheita lannoitekäyttöön. (TUKES 2016a; TUKES 2016b.)

Reino Pihlajamaan (haastattelut 28.4.2015 ja 19.6.2015) mukaan sammutinjauhejätettä syntyy vuosittain arviolta 400 tonnia. Sammutinhuoltoilikeet ottavat vastaan jauheita ja hävittävät niitä vaarallisena jätteenä kaatopaikoille. Esimerkiksi Kuopiossa toimiva Jätekuikko Oy käsittelee sammutinjauheita 150 €/t kaatopaikkahintaan. Jauheiden uusiokäyttö on pitkään kiinnostanut alalla toimivia ammattilaisia, mutta koska jauhejäte on hyvin marginaalinen jätejäte, sen tutkimiseen laajemmin ei ole saatu tarvittavaa yhteiskunnallista kiinnostusta ja tukea.

Jauheita ei ole virallisesti testattu, mutta alustavia kokeita on tehty aiemminkin. Kokeissa on tutkittu mm. jauheiden liukenemistä veteen ja lisäksi lannoitekäyttöä on testattu. Tehdyt kokeet on todettu kuitenkin epäonnistuneiksi eikä toivottua lopputulosta syntynyt. Tästä johtuen aihe on päätynyt aina opinnäytetyöksi saakka. (Pihlajamaa, haastattelut 28.4.2015 ja 19.6.2015.)

Käsisammuttimista jauhesammutinten enimmäishuoltoväli on kymmenen vuotta, jolloin viimeistään jauheet on vaihdettava kokonaan uusiin (Sisäasiainministeriön asetus 917/2005, 10 §.)

Nykyisen käytännön mukaan jauheet kerätään yhtenäiseen astiaan, kuten IBC-kontteihin tai 200 litran tynnyreihin. Mikäli jauheille löydettäisiin so- piva käsittelymenetelmä, kaikki ABC-tyyppin jauheet tultaisiin keräämään samaan säiliöön. (Pihlajamaa, haastattelu 28.4.2015.)

2.2 Suomessa myytävät ja mydyt sammutinjauheet

Suomessa myytäviä ABC-luokan sammutinjauheita on listattu alla olevaan Taulukkoon 1. Kuten taulukosta voidaan havaita, on jauheiden koostumuk- sissa suuria eroja, ja toisaalta jauheiden kaikkia komponentteja ei ole tie- dossa. Tiedot on kerätty jauheiden käyttöturvatiedoista ja mukaillen Rinteen ja Vaarin kokoamaa taulukkoa.

Taulukko 1. Suomessa myytäviä sammutinjauheita (Rinne & Vaari 2005, 12.)

Tuotenimi	Maahan- tuojaja/valmistaja	Pääkom- ponentit	Tiedossa olevat lisäaineet
Adex	Gloria GmbH	MAP, AS	
Prestolit ABC 2000/ Centrimax ABE 40	Presto Paloturvalli- suus Oy	MAP (35-45%), AS (55-65%)	
Centrimax ABE Plus (Prestolit ABC Ultra)	Presto Paloturvalli- suus Oy	MAP (80-90 %), AS (10-20%)	
Chemguard ABC Dry Chemical	Chemguard	MAP, AS	
Foray	Ansul	MAP (65-82%), AS (12-25%)	
Glutex	Gloria GmbH	MAP, AS	
TARDEX Fire Retar- dant	Ansul	AS > 90%	Mica (< 5 %), Me- tyyli H Polysilok- saani (< 10 %), Si- lika (< 3 %), Talkki (< 2 %)
Tropolar Forte	Gloria GmbH	MAP	
Furex ABC Standard	Caldic	MAP (21,5 %), AS (70 %)	
Furex 650	Caldic	MAP (48 %), AS	
ABC Fire Extinguisher	Kidde	MAP (25-95%), AS (0-70%)	
Glutex Ultra	Gloria GmbH	85-95 %	Mica (< 5 %), Me- tyyli H Polysilok- saani (< 10 %), Si- lika (< 3 %), Talkki (< 2 %)
HJ ABC Super Powder	Truebell Finland Oy	MAP > 85 %	Silikonijy, kiille, paakkuuntu- misenestoaine
Totalit G Cen	TOTAL Feuerschutz GmbH	MAP, AS	Kvartsi 5-10 %

2.3 Jauheiden koostumus

Jauheiden koostumuksia pystyy parhaiten selvittämään jauhevalmistajien tai maahantuojien laatimista ja jauheiden mukana tulevista käyttöturvatiedoista. Osa valmistajista kertoo hyvinkin tarkkaan jauheidensa sisällön, kun taas osa kertoo sen hyvin suurpiirteisesti.

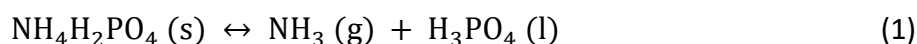
Tyypillinen sammutejauhe koostuu seuraavista komponenteista:

- 1) aktiivinen komponentti, yleensä epäorgaaninen suola tai urea
- 2) liukaste, edistää jauheen virtausta
- 3) paakkuuntumista estävä aine
- 4) vedenhylkivyyttä lisäävät aineet.

Sammutinjauheet seostetaan pääosin monoammoniumfosfaatista (MAP=ADP), ammoniumsulfaatista (AS) tai diammoniumvetyfosfaatista (DAP), näiden eri vahvuisista seoksista sekä edellä mainituista lisä- ja apuaineista. Aktiivisen aineosan pitoisuus vaihtelee yleensä 85–95 paino-%:n välillä. (Rinne & Vaari 2005, 12; Vaari 2004, 92–93.)

2.3.1 Monoammoniumfosfaatti

Monoammoniumfosfaatti $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (toiselta nimeltään ammoniumdivetyfosfaatti) MAP on hyvin käytetty typpi- ja fosforipitoinen lannoite. Se on myös fosforirikkain kiinteä fosforilannoite, jossa fosfaatin määrä on n. 48–61 %, riippuen hapon epäpuhtauksien määrästä. Typen määrä yhdisteessä on n. 10–12 %. Tyypillisin koostumus tälle lannoitevalmisteelle on 11-52-0. Monoammoniumfosfaattia valmistetaan antamalla ammoniakkin ja fosforihapon reagoida 1:1-suhteessa, alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti:



MAP on vakiinnuttanut paikkansa lannoitteena, koska se on vesiliukoinen ja riittävässä kosteuspitoisuudessa liukenee nopeasti maaperään. Liuetessa lannoitteesta irtoaa ammonium-ioni ja divetyfosfaatti-ioni, jotka edistävät normaalia kasvien kasvua.

Monoammoniumfosfaatti on hapan yhdiste ja sen pH vaihtelee välillä 4–4,5. Tämä tekee siitä erittäin hyvän lannoitteen neutraalille ja emäksiselle maaperälle. Jauhemuodossa oleva MAP on tärkeä osa suspensiolannoitteita. Mikäli jauhe on tehty erittäin puhtaasta haposta, sen muodostaa veteen liuetessaan kirkkaan liuoksen, jota voidaan ruiskuttaa lehdille tai lisätä kasteluveteen.

Monoammoniumfosfaatin käyttö ei aiheuta erityisiä varotoimia. Lievän happamuuden ansiosta ammoniakkia vapautuu vähemmän ilmakehään. Tämän vuoksi sitä voidaan käyttää itävillekin siemenille, ilman ammoniak-kivaurioiden vaaraa. Lehtiruiskutuksessa tai kasteluvetenä käytettävää

monoammoniumfosfaattia ei saa sekoittaa kalsium- tai magnesiumlannoitteiden kanssa. Kuten muidenkin fosforipitoisten lannoitteiden yhteydessä, olisi varmistettava, ettei lannoite pääse valumaan viemäriverkostoon.

Täysin puhdasta monoammoniumfosfaattia voidaan käyttää rehun ainesosana eläimille. Ammoniumtyppi syntetisoiutuu proteiineihin, ja divetyfosfaattia puolestaan käytetään eri aineenvaihdunnan toiminnoissa. (Monoammonium Phosphate n.d.)

Monoammoniumfosfaattia tuotetaan sammutinjauheeksi ja lannoitteeksi kymmeniä miljoonia tonneja, ja tuotanto keskittyy maanosiin, joissa fosfaattimineraaleja esiintyy, esimerkiksi Australiassa. Myös Saudi-Arabiassa olisi potentiaalia monoammoniumfosfaatin valmistajaksi. (Jones 2010, 170–171.)

Suomessa fosforilannoitteita ja niiden raaka-aineita tuottaa Yara Oy:n Siilinjärven tehdas (Yara Suomi Oy n.d.) sekä toinen potentiaalinen tuottaja olisi Lapissa sijaitseva Soklin fosfaattikaivos. (Gehör, kaivosseminaari 2010) Soklin kaivoshankkeen valmistelu on kuitenkin keskeytetty toistaiseksi (Talvitie 2015, Yle Uutiset 14.9.2015.)

2.3.2 Ammoniumsulfaatti

Ammoniumsulfaattia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ valmistetaan rikkihaposta ja ammoniakki-kaasupitoisesta vedestä alla esitetyn yhtälön mukaisesti:



Ammoniumsulfaattia kiteytyy liuoksen kyllästyessä, mutta kiteistä ammoniumsulfaattia voidaan valmistaa suoraan suihkuttamalla rikkihappoa ammoniakkikaasua sisältävään reaktoriin.

Ammoniumsulfaatti on epäorgaaninen, keinotekoinen lannoite, jonka pH on noin 5–6. Sen tehokkain vaikutus maaperässä lannoittavan vaikutuksen lisäksi on pH:n lasku, jonka vuoksi se soveltuu emäksiseen maaperään. Maaperässä yhdisteen sulfaatti-ionin vapautuessa muodostuu rikkihappoa, joka alentaa siten maaperän pH-tasapainoa. Tämän lisäksi ammoniumsulfaattia käytetään adjuvanttina, eli apuaineena tehostamaan hyönteisten, rikkakasvien ja sienitautien torjunta-aineiden vaikutusta. Ammoniumsulfaatti sitoo mm. rautaa ja kalsium-kationeja, jotka ovat molemmat liukoisia sekä veteen että kasvisoluihin. Ammoniumsulfaattia käytetään adjuvanttina mm. glyfosaatille ja glufosinaatille. (Ammonium Sulphate n.d.; New World Encyclopedia 2016.)

2.3.3 Diammoniumvetyfosfaatti

Diammoniumvetyfosfaatti (DAP) eli $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ valmistetaan samalla tavalla kuin monoammoniumfosfaatti. Sen typpipitoisuus (18 %) on suurempi kuin monoammoniumfosfaatissa, mutta fosfaattipitoisuus puolestaan on pienempi (46 %). DAP on lievästi emäksinen yhdiste, sen pH vaihtelee välillä 7,5–8,0. Mikäli maaperän pH on valmiiksi emäksinen, DAP:n lisäämisestä voi olla vapautuvan ammoniakkin vuoksi haittaa kasveille. Kuitenkin ajan kuluessa nitrifioivat bakteerit laskevat maaperän pH:ta, muuttaen ammoniumtyyppiä nitraatiksi. (Diammonium Phosphate n.d.)

2.4 Jauheiden apuaineet ja muut komponentit

Pääkomponenttien lisäksi jauhesammuttimissa käytetään sammuttimen toiminnan tehostamiseksi ja jauheen laadun säilyttämiseksi normaalina erilaisia apuaineita. Näitä ovat liukasteet, jotka edistävät jauheen virtaamista, paakkuuntumisenestoaineet, jotka estävät jauheen paakkuuntumisen, sekä vedenhylkivyyttä lisäävät aineet, joiden tehtävänä on estää kideveden imeytymistä suolarakeisiin. (Rinne & Vaari 2005, 11.)

Liukasteina käytetään piioksidia, kiillettä (esim. muskoviitti), bariumsulfaattia tai talkkia. Silikoniöljy voi toimia sekä paakkuuntumisenestoaineena että hydrofobisena eli vedenhylkivyyttä lisäävänä aineena. (Vaari 2004, 92–93.)

2.4.1 Piioksidi

Jauheissa käytettävällä piioksidilla eli silikalla SiO_2 on useita polymorfisia muotoja, eli erilaisia variaatioita. Yksi päämuodoista on kvartsi, jonka muoto muuttuu kuumennettaessa. Jokaisen muodon pää rakenne koostuu pii-atomeista, joita ympäröi tetraedrisesti neljä happiatomia. Nämä kompleksit liittyvät toisiinsa jakamalla yhden happiatomin. Tämä SiO_4 -yksikkö on kaikkien silikaattimineraalien perusyksikkö. Piioksidi reagoi ainoastaan fluorin ja vetyfluoridin kanssa. Piioksidi muodostaa natriumhydroksidiin liuetessaan vesiliukoisia silikaatteja alla esitetyn reaktioyhtälön mukaan.



(Laitinen & Toivonen 1997, 206–207.)

2.4.2 Silikaattimineraalit

Silikaatit koostuvat kaikki SiO_4 -perusyksiköistä, ja esiintyvät joko yksittäin SiO_4^{4-} -anioneina tai liittyen yhteen polymeeriketjuiksi. Silikaattimineraalit luokitellaan sen perusteella, miten perusyksiköt ovat liittyneet toisiinsa. Jaottelussa esiintyvät yksittäiset anionit, kuten oliviini, rengasmaiset rakenteet, kuten benitoiitti, ketjut, esimerkiksi diopsidi, nauhamaiset silikaatit,

kuten tremoliitti, verkkomainen talkki tai muskoviitti ja kolmiulotteinen kvartsi. (Laitinen & Toivonen 1997, 208.)

Metallit esiintyvät yleensä luonnossa silikaatteina. Tällaisia metalleja ovat esimerkiksi alumiini, rauta, magnesium, kalsium, natrium, kalium ja litium. Silikaattien rakenne on harvoin homogeeninen ja tyypillisimmin niitä tava-taankin erilaisina sekakiteinä, joissa samankokoiset metallikationit voivat korvata toisiaan kidehilassa. (Laitinen & Toivonen 1997, 208.)

Talkki on dolomiitista tai serpentiniitistä muodostunutta pehmeää hydrofobista mineraalia ja vastaa kemialliselta koostumukseltaan vesipitoista magnesiumsilikaattia $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Tyypillisesti talkki sisältää magnesi-umia 31,7 %, piioksidia 63,5 % ja vettä 4,8 %, mutta koostumus vaihtelee hieman riippuen malmin alkuperästä. Talkki on rakenteeltaan kerrokselli-nen silikaatti, joka koostuu magnesiumlevyistä, jotka ovat asettuneet ok-taedrisesti ja sijaitsevat tetraedrisesti muodostuneiden piioksidilevyjen vä-lissä. Juuri näiden piioksiditasojen takia talkki on hydrofobinen. Levyt py-syvät yhdessä heikkojen van der Waalsin voimien avulla. (Karian & Harutun 1999, 237–238.)

2.4.3 Silikonit ja polysiloksaanit

Silikonit ovat polymeerirakenteisia Si-O-Si-ketjuja, joihin on liittynyt orgaa-nisia ryhmiä. Yksinkertaisimmillaan silikonit ovat lineaarisia, mutta muo-dostavat myös renkaita ja monimutkaisia kolmiulotteisia verkkomaisia ra-kenteita. Orgaanisena sivuryhmänä on tyypillisesti alkyyryryhmä tai aro-maattinen fenyyli-ryhmä. Orgaaniset ryhmät ja pii-happi-verkon suuruus vaikuttavat silikonien ominaisuuksiin. Silikonit kestävät hyvin korkeita läm-pötiloja, eivätkä reagoi minkään kemikaalin kanssa helposti. Jarrunesteissä ja vettä hylkivinä aineina käytetään nestemäisiä silikoneja, kun taas vaha-maiset silikonit ovat hyviä voiteluaineita ja kiinteät muovimaiset silikonit sähköneristeitä. (Laitinen & Toivonen 1997, 208–209.)

Metyyli H Polysiloksaani, eli PMHS on väritön ja juokseva neste, jonka moo-limassa vaihtelee 1 500–2 200 g/mol välillä. Se on hydrofobinen, eikä liu-kene myöskään metanoliin, dimetyylisulfoksidiin (DMSO) eikä asetonitrii-liin. Sen sijaan se liukenee etanoliin sekä useimpiin eettereihin, kloorattui-hin hiilivetyliuottimiin sekä etanolin ja isopropanolin seokseen (i-PrOH), lämmitettyihin dimetyyliformamidiin (DMF) ja N-metyylipyrrolidoniin (NMP). Aineen kontaktia vahvojen happojen, emästen sekä hapettimien kanssa tulisi välttää, koska hajotessaan se vapauttaa rakenteestaan vetyä. PMHS:ää ei pidetä toksisena eli myrkyllisenä, mutta tarkkoja tutkimuksia ei ole tehty. Varotoimiksi suositellaan välttämään silmä- ja ihokontaktia sekä aineen hengittämistä. (Lavis & Maleczka, 2003.)

2.5 Jauheiden esikäsittelyvaatimukset

Sammutusjauheiden keskeisin ongelma on pölyävyys. Tämä johtuu jauheen pienestä raekoosta, joka on tyypillisimmillään 10–75 µm. (Rinne & Vaari 2005, 11.) Sammutustilanteessa kuten myös huoltotilanteissa jauheita leviää laajalle, mikä hankaloittaa käsittelyä ja toisaalta estää jauheen levittämisen sellaisenaan vaikkapa pelloille (Pihlajamaa, haastattelu 28.4.2015.) Tästä johtuen jauhe tulisi käsitellä vähemmän pölyävään muotoon.

2.6 Aikaisempi tutkimus

Sammutinjauhejätteen hyötykäyttö on kiinnostanut niin Suomessa kuin ulkomaillakin. Ranskassa on patentoitu menetelmä käsitellä ammoniumsulfaatti- ja monoammoniumfosfaattipohjaisia ja kaliumkarbonaatti ja -sulfaattipohjaisia jauheita lannoitteeksi sopivaan muotoon. Menetelmä perustuu jauheiden pölyämisen vähentämiseen viskoosin aineen, kuten mellassin tai vinassin avulla ja tämän jälkeen seoksen kuivaukseen kasvipohjaisella materiaalilla. (Cassan, 2007.)

Lisäksi jauheen hyödyntämistä asfaltin valmistuksessa käytettävän bitumin seosaineena on tutkittu ulkomailla ja kokeiden on havaittu olleen lupaavia. Tämä ei kuitenkaan paranna ravinteiden kiertokulkua, joten tämä on vain yksi vaihtoehto. (Praticò, Moro & Ammendola, 2010.)

Suomessa jauheiden koostumusta on tutkittu VTT:llä, jotta jauheita voitaisiin luotettavasti tunnistaa ja erottaa toisistaan. Jauheiden kemiallista koostumusta on tutkittu mm. röntgenfluoresenssianalyysillä, infrapunaspektrometrialla, atomiabsorptiospektrometrialla sekä termoanalyysin ja röntgendiffraktometrian avulla. Tuolloin tutkittiin 15 markkinoilla ollutta ABC-jauhetyyppiä. Röntgenfluoresenssimenetelmällä pystyttiin jakamaan fosfaattijauheet rikki- ja fosforipitoisuuden avulla kolmeen ryhmään:

- 1) Lähes pelkästään ammoniumfosfaattia sisältävät jauheet (fosforipitoisuus > 30 %)
- 2) Yhtä paljon ammoniumsulfaattia ja ammoniumfosfaattia sisältävät jauheet (fosforipitoisuus 10–20 %)
- 3) Selvästi enemmän ammoniumsulfaattia kuin ammoniumfosfaattia sisältävät jauheet (fosforipitoisuus < 10 %)

Jauheista määritettiin 13 alkuaineen pitoisuudet painoprosentteina. Jauheista löytyneet alkuaineet on esitetty Taulukossa 2 (s. 9).

Taulukko 2. Alkuaineet painoprosentteina tutkituissa jauheissa (Andstén & Weckman 1997, 28–29.)

Alkuaine	Paino- %
Happi	55–70
Natrium	< 2,5
Magnesium	<1,2
Alumiini	<1,4
Pii	< 6,0
Fosfori	5,0–28
Rikki	0,5–37
Kloori	0,01–2
Kalium	< 0,66
Kalsium	< 1,1
Titaani, osassa jauheista	< 0,22
Rauta	< 0,56
Barium, osassa jauheista	0,12–5,2

3 RAVINTEET JA LANNOITEAINEET

Tässä luvussa käsitellään jauheissa olevia ravinteita tarkemmin sekä niiden käyttöä lannoiteaineena. Näitä ravinteita ovat typpi- ja fosforiyhdisteet. Lannoitekäyttöä säädelään lainsäädännön avulla, samoin kuin lannoitteen valmistusta ja kaupallistamista.

Lannoitevalmistelain 539/2006 mukaan lannoiteaineiksi luetaan epäorgaaniset ja orgaaniset lannoitteet, kalkitus- ja maanparannusaineet, erilaiset kasvualustat ja mikrobivalmisteet sekä lannoitevalmisteena sellaisenaan käytettävät sivutuotteet. Laki säätelee lannoitevalmisteiden valmistusta, markkinoille saattamista sekä tuontia ja vientiä. Laki edellyttää lannoitteen valmistajalta omavalvontaa, jolla lannoitteen laatu voidaan varmistaa ja todentaa.

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 säädetään lannoitevalmisteiden tyypeistä ja tyyppinimiryhmistä sekä vaatimuksista tyyppinimiryhmittäin. Lisäksi asetuksessa säädetään lannoitevalmisteiden merkintä-, laatu-, pakkaus-, kuljetus-, käyttö- ja raaka-ainevaatimuksista. Asetuksessa on myös säädetty lannoitevalmisteessa esiintyvien haitallisten aineiden enimmäispitoisuus liitteessä IV. (MMM 24/11, Liite IV.)

3.1 Typpiyhdisteet

Ilmakehän koostumuksesta 78 til.-% on typpeä ja lisäksi sitä esiintyy luonnossa epäorgaanisina suoloina NaNO_3 ja KNO_3 . Typpeä valmistetaan teollisesti ilmasta tislaamalla, kun taas laboratoriossa sitä voidaan valmistaa ammoniumnitraattiliuosta kuumentamalla. Typpi varastoidaan joko painestettuna teräsastioissa tai nesteytettynä normaalipaineessa lämpöeristetyssä astiassa. Ionisoimaton ammoniakki NH_3 on pistävän hajuinen ja väritön kaasu, jota valmistetaan teollisesti Haber–Bosch-menetelmällä. Ammoniakista taas valmistetaan muut typpiyhdisteet, kuten urea, typpihappo ja erilaiset lannoitteet. (Laitinen & Toivonen 1997, 159–162.)

Kun ammoniakki ionisoituu, syntyy ammoniumioni NH_4^+ :



Typen muotoon, eli ammoniakin ja ammoniumionin väliseen suhteeseen, vaikuttaa vesiliuoksen pH ja lämpötila. Alhaisessa pH:ssa reaktio painottuu oikealle ja korkeassa pH:ssa vasemmalle. Yleisesti huoneenlämmössä ja pH:n ollessa alle 6,0 ammoniumtyypen pitoisuus on hyvin suuri ja ammoniakin puolestaan hyvin pieni. Vastaavasti kun pH korkea, ammoniumtyyppi muuttuu ammoniakkimuotoon. NH_3 -pitoisuus on n. 10 %, kun pH on 8,0 ja

pH:n ollessa hieman yli 9,0 pitoisuus on n. 50 %. Mikäli sekä pH että lämpötila ovat alhaiset, ammoniumtyypen pitoisuus on entistä suurempi ja ammoniakkin pienempi. (Sawyer 2008)

Typellä on merkittävä rooli kasvien kasvun ja kehityksen kannalta. Se on tärkeässä osassa viljojen ja palkokasvien muodon eli morfologian kehittymisessä sekä erilaisissa fysiologisissa että biokemiallisissa toiminnoissa. Typeä on esimerkiksi entsyymeissä, klorofyllissä, nukleiinihappoissa, proteiinien varastoinnissa, soluseinissä sekä muissa solun komponenteissa. Se on tärkeä aminohappojen, amidien, nukleotidien, pigmenttien ja joidenkin hormonien rakennusaine. Proteiinit taas koostuvat aminohapoista rakenteista polypeptidiketjuista. Aminohapot ovat osa DNA:ta ja RNA:ta, jotka sisältävät solujen geneettisen informaation ja ohjaavat proteiinien synteesiä. Koska klorofylli sisältää typeä, typen puutos aiheuttaa kasveissa kloroottisuutta, eli kalvakuutta. Typellä on roolinsa myös sakkaroosin synteesissä, sekä sakkaroosin käsittelyssä energian lähteenä. Tästä johtuen alhainen typen saanti johtaa heikkoon kasvuun sekä heikentää merkittävästi sadon tuottopotentiaalia. (Fageria 2014, 5–6.)

3.2 Fosforiyhdisteet

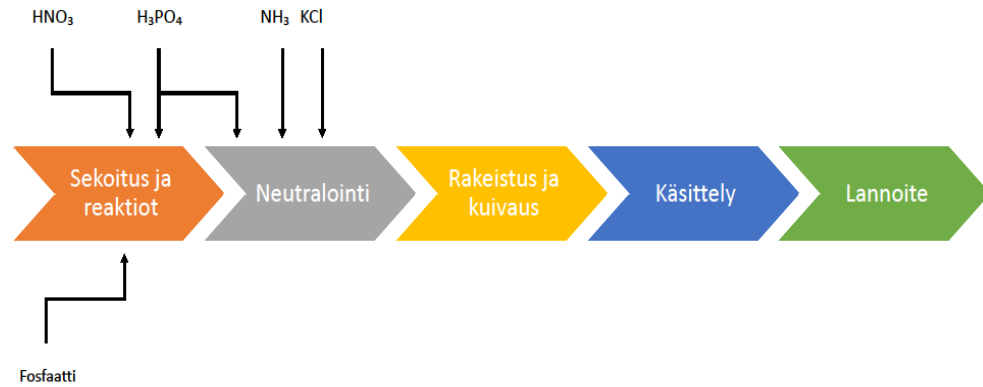
Fosforipitoisuus maankuoressa on n. 0,112 % ja fosforia sisältäviä mineraaleja ovat esim. fosforiitti ja apatiitti. Selkärankaisten luustossa fosforia löytyy kalsiumfosfaattina. Fosfori muodostaa hapetusluvulla +I fosfiinihappoa H_3PO_2 , hapetusluvulla +III fosforihapokkeen H_3PO_3 ja hapetusluvulla +V fosforihapon H_3PO_4 . Viimeksi mainittu fosforihappo, eli ortofosforihappo on tärkein lannoiteteollisuudessa käytetty kemikaali. Yli 90 % fosforista käytetään fosforihappona. Fosforihappo on kolmenarvoinen happo ja muodostaa kolmenlaisia ioneja: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ja PO_4^{3-} . Niiden vesiliuokset ovat voimakkaasti emäksisiä. (Laitinen & Toivonen 1997, 166–169.)

Maaperässä on fosforia orgaanisissa ja epäorgaanisissa yhdisteissä. Näistä epäorgaaniset fosfori-ionit $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ja PO_4^{3-} ovat kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Kokonaisfosforipitoisuudesta näytteessä ei voida päätellä mitään kasville hyödyllisen fosforin määrästä. (Hartikainen n.d.)

3.3 Lannoittaminen

Lannoituksen tarkoituksena on lisätä maahan ravinteita, sekä parantaa sadon laatua. Tärkeimpiä lannoiteaineita on edellä esitellyt lannoiteaineet typpi ja fosfori, ja näiden lisäksi kalium. Lisäksi kasvit tarvitsevat erilaisia hivenaineita, kuten magnesiumia, kalsiumia, rikkiä, rautaa, sinkkiä. Lannoitteet ovat epäorgaanisia suoloja, ja niiden tulisi olla mahdollisimman helppoliukoisissa muodossa. Lannoitteiden raaka-aineista typpi saadaan ammoniakista ja typpihaposta, fosfori apatiitista ja fosforihaposta sekä kalium kaliumkloridista tai -sulfaatista. Lisäksi käytetään rikkihappoa ja muita lisäaineita valmistuneen lannoitteen jälkikäsitteilyyn. Kuvassa 1 (s.12) on

esitelty seoslannoitteen valmistusprosessi Laitisen ja Toivosen mukaan. (Laitinen & Toivonen 1997, 173.)



Kuva 1. Seoslannoitteiden valmistusprosessi.

Lannoitteiden sisältävät ravinteet ilmoitetaan prosenttiosuuksina, esimerkiksi 6-12-8, jolloin typpipitoisuus on 6 %, fosforipitoisuus 12 % ja kaliumpitoisuus 8 %. Karjanlannan ravinnepitoisuus on suhteellisen pieni ja sen ravinnekoostumus on noin 0,5-0,24-0,5. Tällöin tuoretonnissa lietelantaa on typpeä 5 kg, fosforia 2,4 kg ja kaliumia 5 kg. (Manahan 1994, 434–435.)

4 KOKEELLINEN OSIO

Kokeellisen työn tarkoituksena oli selvittää jauheiden ja niissä olevien ravinteiden liukenemista puhtaaseen veteen sekä kemikaalilla käsiteltyyn veteen. Kokeita tehtiin Envor Biotech Oy:n omassa laboratoriossa sekä Hämeen ammattikorkeakoulun laboratoriossa Visamäessä. Lisäksi KVVY ry (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry) analysoi yhdestä näyteliuoksesta lannoiteaineissa yleisesti esiintyvien haitallisten aineiden pitoisuudet. Kokeet toteutettiin kesän 2015 aikana. Kokeiden suunnittelu oli ongelmallista, johtuen täysin uudesta tutkittavasta aiheesta, ja aiheeseen liittyvän kirjallisen materiaalin vähäisyydestä. Koesuunnitelmaa jouduttiin muuttamaan useampaan kertaan tästä syystä.

Ennen varsinaisen liukoisuuskokeen aloittamista suoritettiin esitestauksia, joiden avulla selvitettiin alustavasti ravinteiden liukenemista jauheista ja etsittiin sopivaa väkevyyttä valmistettavalle liuokselle. Kokeissa tutkittaviksi jauheiksi valikoitui saatavuuden mukaan saksalaisen Glorian valmistamat jauheet Adex, Glutex, Glutex Ultra sekä Tropolar Forte (Turvata Oy Ab 2011a, 2011b, 2011c ja 2011d) Ruotsalaisen Presto-konsernin jauheista saatiin tutkittavaksi Prestolit ABC-jauhe (Presto 2015) Lisäksi tutkittavaksi saatiin Totalin saksalaisvalmisteinen Totalit G Cen, ks. Kuva 2. (TOTAL Feuerschutz GmbH 2014.)



Kuva 2. Kokeissa käytetyt 6 jauhetta. Glutex Ultra, Tropolar Forte, Glutex, Adex, Totalit G Cen ja Prestolit ABC.

4.1 Välineet ja menetelmät

Punnituksessa käytettiin Ohaus Pioneerin PA214C-analyysivaakaa. Pipetoinneissa käytettiin FinnpiPETin 5 ml:n pipettiä sekä Biohitin Sartorius Pro-line Plus 1 ml:n pipettiä. Näytepulloina käytettiin kierrekorkillisia Erlenmeyer-pulloja ja laimennokset tehtiin 100 ml:n mittapulloihin. Näytteitä sekoitettiin Starlabin Orbital Shakerissa, joka on esitetty kuvassa 3. Kuiva-ainetta määritettiin SFS 3008 -standardin pohjalta haihdutusuunissa ja haihdutusastioina käytettiin posliiniupokkaita. Näytteet jäähdytettiin eksi-kaattorissa.



Kuva 3. Starlab Orbital Shaker.

Näytteistä analysoitiin spektrofotometrisesti Hach Lange DR 3900-spektrofotometrillä ammoniumtyyppiä, kokonaistyyppiä sekä kokonaisfosforia. Analyysikyvetteinä käytettiin Hach Langen LCK 302 -, LCK 338 - ja LCK 350 -reagenssikyvettejä.

4.2 Ensimmäinen liukoisuuskoe

Ensimmäiseen liukoisuustestiin valittiin edellä mainituista jauheista Prestolit, Glutex ja Totalit G Cen. Kemikaaleiksi valittiin 40-prosenttinen rikkihappo (H_2SO_4) ja 50-prosenttinen lipeä (NaOH). Näytteet valmistettiin sekoittamalla kutakin jauhetta yksittäin 5 g 150 ml:aan vettä, ja lisäämällä rikkihappoa (näytteet 2, 4, 6, ja 8) ja natriumhydroksidia (näytteet 1, 3, 5 ja 7) 15 ml jokaiseen pulloon. Jauhepitoisuus pulloissa oli n. 30 g/l. Lisäksi valmistettiin seospullost, joissa oli 3 eri jauheen seosta yhteensä 6 g, vettä 200 ml ja kemikaalia 25 ml. Jauhepitoisuus näissä pulloissa oli n. 27 g/l. Yhteensä näytteitä valmistettiin 8 kappaletta. Ensimmäisen liukoisuustestien koematriisi on esitetty Taulukossa 3.

Taulukko 3. Ensimmäisen liukoisuustestien koematriisi

Näyte	Jauhe	Kemikaali	Vesi
1	Glutex, 5g	NaOH, 15 ml	150 ml
2	Glutex, 5g	H_2SO_4 , 15 ml	150 ml
3	Totalit G, 5g	NaOH, 15 ml	150 ml
4	Totalit G, 5g	H_2SO_4 , 15 ml	150 ml
5	Prestolit, 5g	NaOH, 15 ml	150 ml
6	Prestolit, 5g	H_2SO_4 , 15 ml	150 ml
7	Seos, 6 g	NaOH, 25 ml	200 ml
8	Seos, 6 g	H_2SO_4 , 25 ml	200 ml

Näytteet suljettiin tiiviisti kierrekorkilla ja asetettiin sekoittajaan. Sekoittimen nopeudeksi asetettiin 200 rpm.

Pulloista otetuista näytteistä mitattiin ammoniumtyppi 1 vrk:n, 6 vrk:n ja 8 vrk:n kuluttua. Lisäksi mitattiin kokonaistyyppi epäsuorasti; 8:n, 9:n ja 10 vrk:n kuluttua. Kokonaisfosfori määritettiin 9 vrk:n kuluttua kaikista pulloista. Saatujen tulosten perusteella oli helpompi lähteä suunnittelemaan kokeiden jatkoa. Ensimmäisen liukoisuustestien tulokset on esitetty luvussa 5.1.

4.3 Toinen liukoisuuskoe

Edellisen kokeen jälkeen koematriisia muutettiin hieman. Tämä siksi, että jauheen määrä todettiin liian suureksi ravinteiden määritystä varten. Lisäksi kemikaalin määrää pienennettiin. Tässä kokeessa käytettiin kaikkia kuutta saatavilla ollutta jauhetta (ks. luvun 4 alku, s. 13). Jauheista valmistettiin punnitsemalla tasalaatuinen seos, josta taas punnittiin näytepulloihin 1 g jauhetta. Pulloihin punnittiin lisäksi 250 g tislattua vettä. Lopuksi jokaiseen pulloon lisättiin yhtä kemikaalia 5 ml siten, että rinnakkaisissa pulloissa oli sama kemikaali. Viimeiseen näytepullopariin ei lisätty kemikaalia. Pulloissa 1A–4B jauhepitoisuus oli n. 3,9 g/l ja pulloissa 5A ja 5B 4 g/l.

Kemikaaleiksi valittiin 40-prosenttinen rikkihappo (H_2SO_4), 50-prosenttinen natriumhydroksidi (NaOH), 35-prosenttinen vetyperoksidi (H_2O_2) ja 33-prosenttinen suolahappo (HCl). Kuvassa 4 on esitetty näytepullot ennen asettamista sekoittajaan.



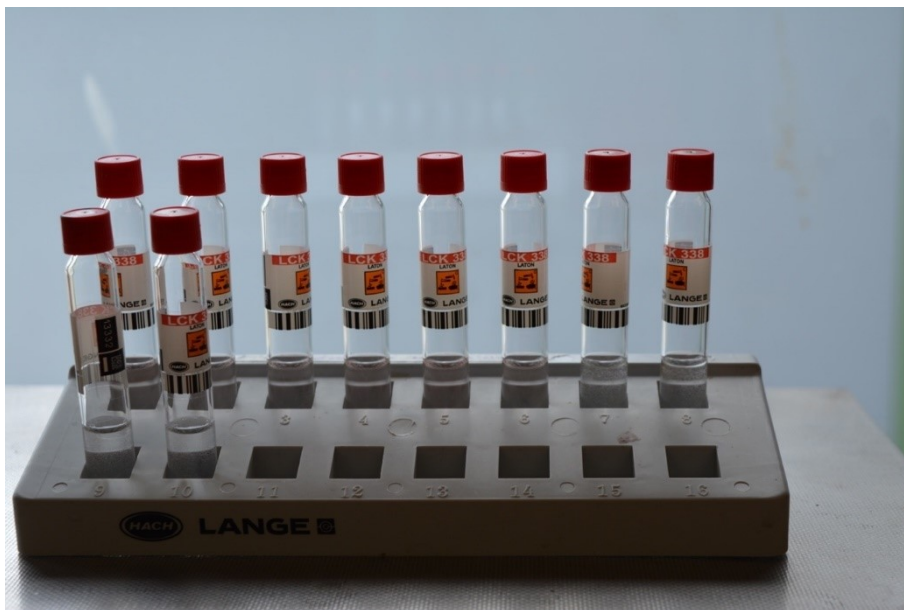
Kuva 4. Toisen liukoisuustestin näytepullot valmiina sekoittajaan.

Taulukossa 4 on havainnollistettu koejärjestelyt. Näyteastiat suljettiin tiiviisti ja asetettiin sekoittajaan. Sekoittimeen asetettiin sekoitusnopeudeksi > 250 rpm. Sekoitusajaksi valittiin 14 vrk, jonka puolivälissä ja lopussa mitattiin ravinnepitoisuudet typen ja fosforin osalta. Kokeen tulokset on esitetty luvussa 5.2 ja kokeen aikaisia virheitä on analysoitu luvussa 5.3.

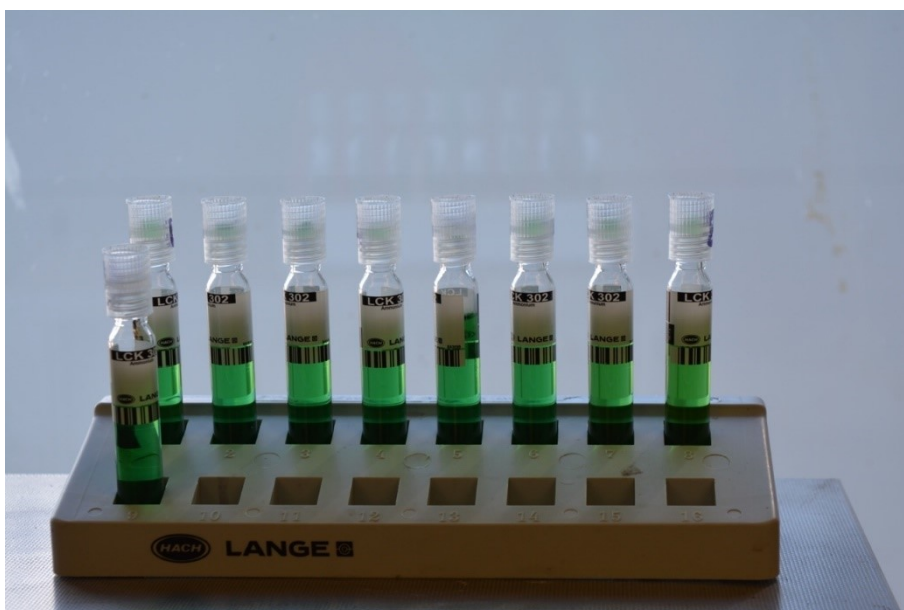
Taulukko 4. Toisen liukoisuustestin koematriisi

Näyte	Jauheseosta	Kemikaali	Vesi
1A	1 g	H_2SO_4 , 5 ml	250 ml
1B	1 g	H_2SO_4 , 5 ml	250 ml
2A	1 g	HCl , 5 ml	250 ml
2B	1 g	HCl , 5 ml	250 ml
3A	1 g	NaOH , 5 ml	250 ml
3B	1 g	NaOH , 5 ml	250 ml
4A	1 g	H_2O_2 , 5ml	250 ml
4B	1 g	H_2O_2 , 5ml	250 ml
5A	1 g	-	250 ml
5B	1 g	-	250 ml

Kuvassa 5 (s. 17) on esitetty kokonaistypen määrittämissä käytetyt LCK 338 -analyysikyvetit. Kuvassa 6 (s. 17) puolestaan on ammoniumtypen määrittämissä käytetyt LCK 308 -analyysikyvetit. Kuvassa 7 (s. 18) on kokonaisfosforin määrittämissä käytetyt LCK 350 -analyysikyvetit.



Kuva 5. Kokonaistypen määrittämisessä käytetyt LCK 338 -analyysikvyetit.



Kuva 6. Ammoniumtypen määrittämisessä käytetyt LCK 338 -analyysikvyetit.



Kuva 7. Kokonaisfosforin määrittämisessä käytetyt LCK 350 -analyysikyvetit.

4.4 Toisen liukoisuuskokeen kuiva-ainemääritykset

Näytteistä määritettiin kuiva-aine kuivaamalla 5 ml jokaista näytettä 20 h 105 °C:ssa. Kuivaamisen jälkeen näytteet jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin. Tavoitteena oli ilmoittaa ravinteiden määrä kuiva-ainetta kohti. Jauheita oli vedessä n. 4 g/l, jonka lisäksi näyteliuoksissa 1A–4B oli kemikaalia 5 ml, jolloin jauhepitoisuus laski hieman, mutta oli kuitenkin n. 3,9–4,0 g/l.

4.5 Varsinainen liukoisuuskoe

Esitestien jälkeen aloitettiin varsinaiset kokeet. Näissä kokeissa toistettiin toinen liukoisuuskoe uudelleen pienin muutoksin. Varsinaisessa liukoisuuskokeessa kaikista 6:sta jauheesta (ks. luvun 4 alku, s. 13), tehtiin tasalaatuinen seos, josta jauhetta punnittiin 1 g näytteisiin 1–9, jonka jälkeen pulloihin punnittiin vettä 200 g. Pulloissa 1–4 käytettiin 5 ml:n ja pulloissa 5–8 1 ml:n kemikaalilisäyksiä, tavoitteena selvittää kemikaalien määrän vaikutus ravinteiden liukenemiseen. Pulloissa 1–4 jauhepitoisuus oli n. 4,8 g/l ja pulloissa 5–8 4,9 g/l. Lisäksi vertailunäyte (näyte 9) ei sisältänyt mitään kemikaalia. Näytteessä 9 jauhepitoisuus oli 5 g/l.

Lisäksi haluttiin tutkia 25-prosenttisen jauhevesiseoksen liukenemista (näyte 10, Kuva 10, s. 20) lisäämällä 400 ml:n dekantterilasiin 20 g jauheesta ja 80 g tislattua vettä, jolloin jauhepitoisuudeksi saatiin 250 g/l. Dekantterilasi peitettiin ja asetettiin magneettisekoittajaan.

Ammoniumtyypen, kokonaistypen ja kokonaisfosforin lisäksi mitattiin kaikista näytteistä kuiva-aine kokeen lopuksi SFS 3008 -standardin mukaan, jotta tuloksia voitaisiin ilmoittaa kuiva-ainetta kohti. Taulukossa 5 on esitetty varsinainen koematriisi. Luvussa 5.4 on esitetty varsinaisen liukoisuuskokeen tulokset ja virheiden analysointia on luvussa 5.5.

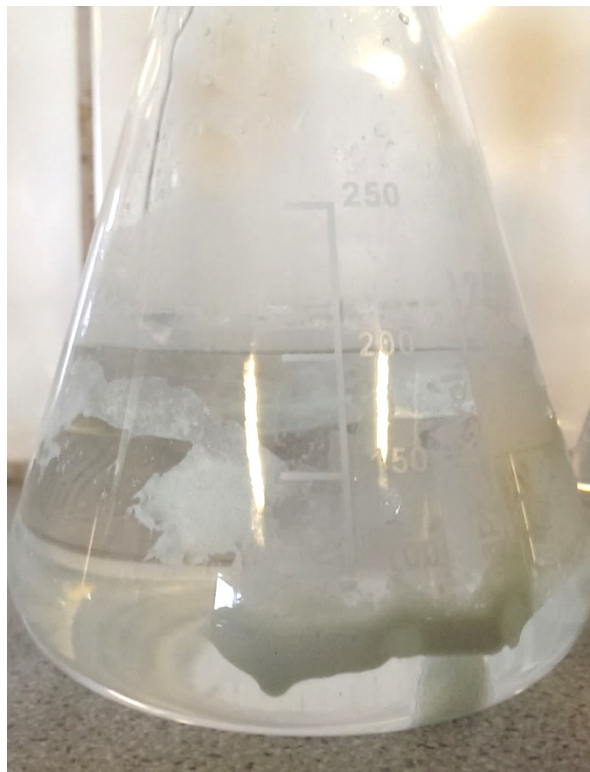
Taulukko 5. Varsinaisen kokeen koematriisi

Näyte	Jauheesta	Kemikaali	Vesi
1	1 g	H ₂ SO ₄ , 5 ml	200 g
2	1 g	HCl, 5 ml	200 g
3	1 g	NaOH, 5 ml	200 g
4	1 g	H ₂ O ₂ , 5 ml	200 g
5	1 g	H ₂ SO ₄ , 1 ml	200 g
6	1 g	HCl, 1 ml	200 g
7	1 g	NaOH, 1 ml	200 g
8	1 g	H ₂ O ₂ , 1 ml	200 g
9	1 g	-	200 g
10	20 g	-	80 g

Kuvassa 8 on esitetty kemikaalilisäyksen vaikutusta liukenemiseen. Ylemmät pullot (1.) kuvattiin ennen kemikaalilisäystä ja alemmat pullot (2.) kemikaalilisäyksen ja pikaisen sekoittamisen jälkeen. Kuvassa 9 on havainnollistettu jauheesta käytäytymistä vedessä.



Kuva 8. Pullot (1.) ennen kemikaalilisäystä ja pullot (2.) kemikaalilisäyksen jälkeen.



Kuva 9. Jauheseoksen käyttäytyminen vedessä.



Kuva 10. Näyte 10, 25 %-liuos.

4.5.1 Varsinaisen liukoisuuskokeen kuiva-ainemääritykset

Näytteistä määritettiin kuiva-aine vedelle, lietteelle ja sedimentille tarkoitettun SFS 3008 -standardin mukaan. Kuiva-aineella tarkoitetaan liuenutua ja kiinteää massaa, joka jää jäljelle, kun näytettä kuivataan standardin ohjeiden mukaan. Näytettä mitattiin mittapipetillä kuivattuun upokkaaseen 2,5 ml, jonka jälkeen upokkaat kuivattiin 105 °C:ssa n. 20 h. Kuivauksen jälkeen upokkaat jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin. Kuivauksessa suoritettiin vielä tarkistuspunnitukset, koska näytteen kuivuminen ei jokaisessa näytteessä onnistunut. Näytteiden kuivaamista jatkettiin tunnin ajan, jonka jälkeen näytteet jäähdytettiin ja punnittiin uudelleen. Kokonaispainohäviö ei saanut ylittää 0,2 %. Ehdon toteutuessa voitiin todeta, ettei näyte kuivu enempää.

Kuvassa 11 on havainnollistettu näytteiden kuivumisen ongelmallisuutta. Upokkaan pohjalle jäi pisaroita lisäkuivauksesta huolimatta.



Kuva 11. Näytteiden kuivuminen oli epätäydellistä.

4.5.2 Haitallisten aineiden määrittäminen

Jätelain 646/2011 mukaan jätteen haltijalla on velvollisuus käyttää jäte uudelleen tai hyödyntää sitä muuten, ja jollei tämä ole mahdollista, tulee jäte loppukäsittellä kaatopaikkasijoittamista varten. Jätteen hyötykäyttämättömyyksiä voidaan selvittää laboratoriokokein. Tällöin jätteestä tutkitaan haitallisten aineiden kokonaispitoisuudet.

Haitallisten aineiden pitoisuuden määrittämistä varten varsinaisessa liukoisuuskokeessa ollut 0,5-prosenttinen näyteliuos (näyte 9) lähetettiin KVVY:lle analysoitavaksi. Jauhe-vesiliuoksesta analysoitiin arseeni, lyijy, kadmium, kromi, kupari, nikkeli, sinkki ja elohopea. Tutkimuksen tulokset

on esitetty kokonaisuudessaan Liitteessä 1. Taulukossa on 6 on esitetty tutkimuksessa käytetyt analyysimenetelmien standardit.

Taulukko 6. KVVY:n käyttämät analyysimenetelmästandardit

Määrittäminen	Menetelmän nimi
Arseeni	SFS-EN ISO 17294-1;2006 ja SFS-EN ISO 17294-2;2005
Lyijy	SFS-EN ISO 17294-1;2006 ja SFS-EN ISO 17294-2;2005
Kadmium	SFS-EN ISO 17294-1;2006 ja SFS-EN ISO 17294-2;2005
Kromi	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif.
Kupari	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif.
Nikkeli	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif.
Sinkki	SFS-EN ISO 11885, 2009; SFS-EN ISO 15587-2, 2002
Elohopea	SFS-EN ISO 17852:2008

5 TULOKSET JA VIRHETARKASTELU

Tässä luvussa käydään läpi kaikkien kolmen liukoisuuskokeen tuloksia. Luvuissa 5.1 ja 5.2 käydään läpi ensimmäisen ja toisen liukoisuustestin tulokset ja luvussa 5.4 varsinaisen liukoisuuskokeen tulokset. Toisen liukoisuuskokeen virhetarkastelu on luvussa 5.3 ja varsinaisen liukoisuuskokeen luvussa 5.5.

5.1 Ensimmäisen liukoisuuskokeen tuloksia

Näytepulloja tarkkailtiin aistinvaraisesti ensimmäisen puolen tunnin ajan ja seuraavan kerran vuorokauden kuluttua kokeen aloittamisesta, jatkaen aina kokeen päättymiseen asti. Puolen tunnin aikana lipeällä käsitellyistä pulloista vapautui ammoniakkikaasua korkean pH:n vuoksi. Noin 19 tunnin kuluttua näytepulloja tarkkailtiin uudelleen, jolloin havaittiin selkeästi, että lipeällä käsitellyt näytteet olivat sekoittuneet homogeenisemmin ja liuoksessa olevat kiinteät partikkelit kerääntyivät hitaasti pinnalle, kun näytteitä seisotettiin. Rikkihapolla käsitellyissä näytteissä havaittiin silmämääräisesti tarkasteltuna jauheen flokkautuneen riekalemaisiksi partikkeleiksi. Seisotuksen aikana jauhetta kerääntyi sekä pintaan että astian pohjalle. Kuvassa 12 on esitetty näytepullot vuorokauden kuluttua kokeen aloittamisesta ja kuvassa 13 (s. 24) kuuden vuorokauden kuluttua. Kuvista voidaan todeta ainakin se, että sama jauhe saa eri värisävyn riippuen kemikaalista, esimerkkinä pullot 1 ja 2, 3 ja 4, sekä 7 ja 8. Lisäksi 6 vuorokauden kuluttua näytteet olivat hieman sakeampia, kuin vuorokauden kuluttua kokeen aloittamisesta. Rikkihapolla käsitellyt näytteet (pullot 2, 4, 6 ja 8) olivat tasalaatuisimpia, eli jauhe sekoittui parhaiten näissä näytteissä nesteeseen. Tosin jauhe seisottamisen jälkeen laskeutui astian pohjalle.



Kuva 12. Näytepullot vuorokauden kuluttua kokeen aloittamisesta.



Kuva 13. Näytepullot 6 vuorokauden kuluttua kokeen aloittamisesta.

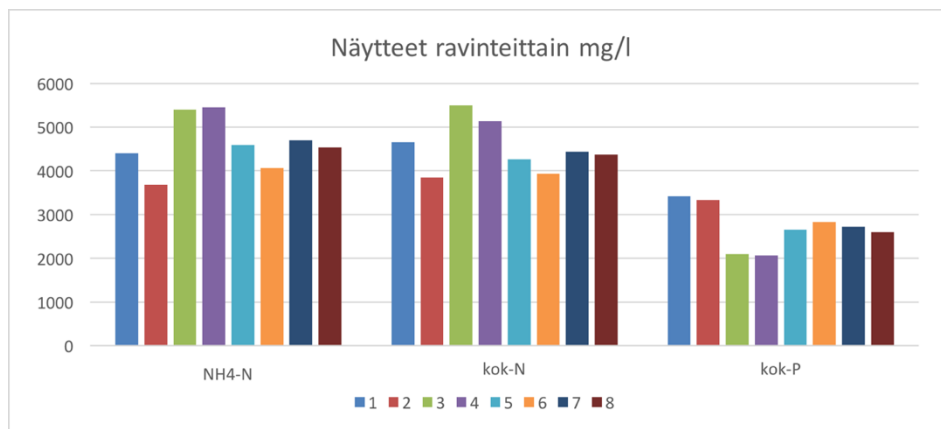
Näytteistä määritettiin ammoniumtyppi-, kokonaistyyppi-, ja kokonaisfosforipitoisuudet luvussa 4.1. esitellyillä pikatesteillä.

Taulukossa 7 on esitetty näytepulloista mitatut ravinnepitoisuudet yksikössä mg/l. Ammoniumtyppitulokset mitattiin 8 vrk kokeen aloittamisen jälkeen, kokonaistyyppi 9 ja 10 vuorokauden jälkeen ja kokonaisfosforitulokset mitattiin 9 vrk kokeen aloittamisesta. Jauhepitoisuus oli pulloissa 1–6 n. 30 g/l ja pulloissa 7–8 n. 27 g/l.

Taulukko 7. Ravinteet näytteittäin, yksikössä mg/l

Näyte ja kemikaali	NH ₄ -N (mg/l)	kok-N (mg/l)	kok-P (mg/l)
1 (NaOH)	4400	4660	3420
2 (H ₂ SO ₄)	3685	3850	3330
3 (NaOH)	5400	5500	2100
4 (H ₂ SO ₄)	5450	5140	2060
5 (NaOH)	4585	4260	2660
6 (H ₂ SO ₄)	4070	3930	2830
7 (NaOH)	4700	4440	2720
8 (H ₂ SO ₄)	4535	4370	2600

Kuvassa 14 on esitetty näytteet ravinteittain. Kuviosta voidaan todeta lähinnä se, että natriumhydroksidilla käsitellyissä näytteissä (1, 3, 5 ja 7) ravinteita on liuennut lähes poikkeuksetta hieman enemmän kuin rikkihapolla käsitellyissä näytteissä (2, 4, 6 ja 8). Näytteitä jouduttiin laimentamaan runsaasti, jopa 50-kertaisiksi, jotta ammoniumtyppipitoisuus saatiin näytekyyvetien vaatimalle määritysalueelle. Tästä johtuen tuloksissa on merkittävä mittausvirheen mahdollisuus, jolloin tuloksia voidaan pitää ainoastaan suuntaa antavina.



Kuva 14. Kaaviossa on esitetty näytteet ravinteittain. Parittomissa näytteissä (1, 3, 5 ja 7) kemikaalina NaOH ja parillisissa (2, 4, 6 ja 8) H₂SO₄.

Hachin verkkosivuilta löytyvien menetelmäohjeiden ja laatusertifikaattien mukaan LCK 302 -analyysikyvetteissä ammoniumtypen määrittäminen on 47–130 mg/l. Vastaavasti LCK 338 -analyysikyvetteissä kokonaistypen määrittäminen on 20–100 mg/l ja fosforin määrittäminen LCK 350 -analyysikyvetteissä 2–20 mg/l. (Hach 2013a, 2013b ja 2013c)

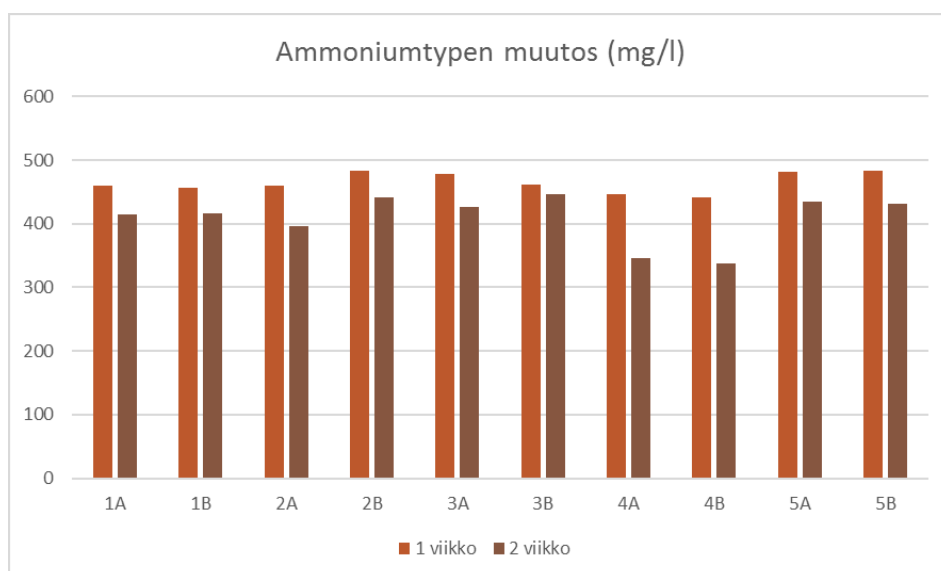
Lisäksi yleisenä ohjeena näytteitä tulisi laimentaa mahdollisimman vähän, enintään 5-kertaisesti. (Hyxo Oy:n tuote-esite n.d.)

5.2 Toisen liukoisuuskokeen tuloksia

Näytteet analysoitiin viikon ja 2 viikon kuluttua kokeen aloittamisesta. Ammoniumtyppimäärityksissä käytettiin 1 viikon kuluttua 10-kertaista laimennosta ja 2 viikon kuluttua 5-kertaista laimennosta, mistä johtuen tulokset eivät ole täysin vertailukelpoiset. Taulukossa 8 (s. 26) on esitetty ammoniumtyppimääritysten tulokset ja Kuvassa 15 (s. 26) samat tulokset on esitetty havainnollistaen pylväskaaviossa. Paras tulos olisi saatu, mikäli näytteitä olisi laimennettu enintään 5-kertaisesti, tai vaihtoehtoisesti käytetty suuremmalla mittausalueella tarkoitettuja analyysikyvettejä tai kokonaan eri analyysimenetelmiä.

Taulukko 8. Ammoniumtyppipitoisuudet (mg/l) 1 ja 2 viikon kuluttua kokeen aloittamisesta

Näyte ja kemikaali	1 viikko (mg/l)	2 viikko (mg/l)
1A (H ₂ SO ₄)	459	414
1B (H ₂ SO ₄)	456	417
2A (HCl)	460	396
2B (HCl)	483	441
3A (NaOH)	478	426
3B (NaOH)	462	447
4A (H ₂ O ₂)	447	346
4B (H ₂ O ₂)	441	337
5A	481	434
5B	483	431

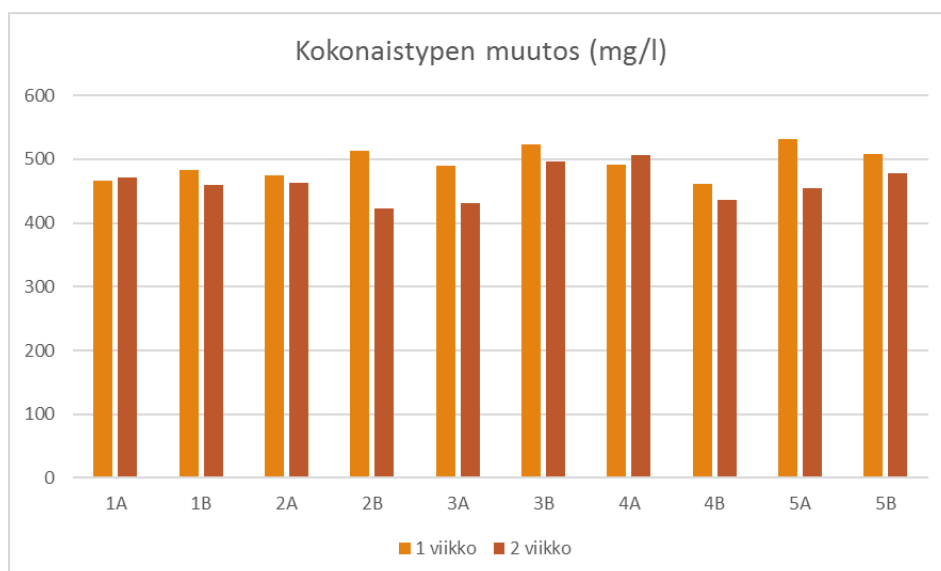


Kuva 15. Ammoniumtyypin määrittystulokset (mg/l).

Kokonaistypen määrittämisessä käytettiin 10-kertaista laimennosta, jolloin eri viikkojen tulokset ovat vertailukelpoisia. Paras ja luotettavin tulos olisi saatu jälleen käyttämällä enintään 5-kertaista laimennosta. Kokonaistypipitoisuuden tulisi olla suurempi tai yhtä suuri kuin ammoniumtyppipitoisuuden. Kokonaistypitulokset on esitetty Taulukossa 9 (s. 27) ja niiden muutos ajan suhteen Kuvassa 16 (s. 27).

Taulukko 9. Kokonaistyyppipitoisuudet (mg/l) 1 ja 2 viikon kuluttua kokeen aloittamisesta

Näyte ja kemikaali	1 viikko (mg/l)	2 viikko (mg/l)
1A (H ₂ SO ₄)	467	472
1B (H ₂ SO ₄)	483	460
2A (HCl)	475	463
2B (HCl)	514	423
3A (NaOH)	490	432
3B (NaOH)	523	497
4A (H ₂ O ₂)	491	506
4B (H ₂ O ₂)	462	437
5A	532	454
5B	509	478



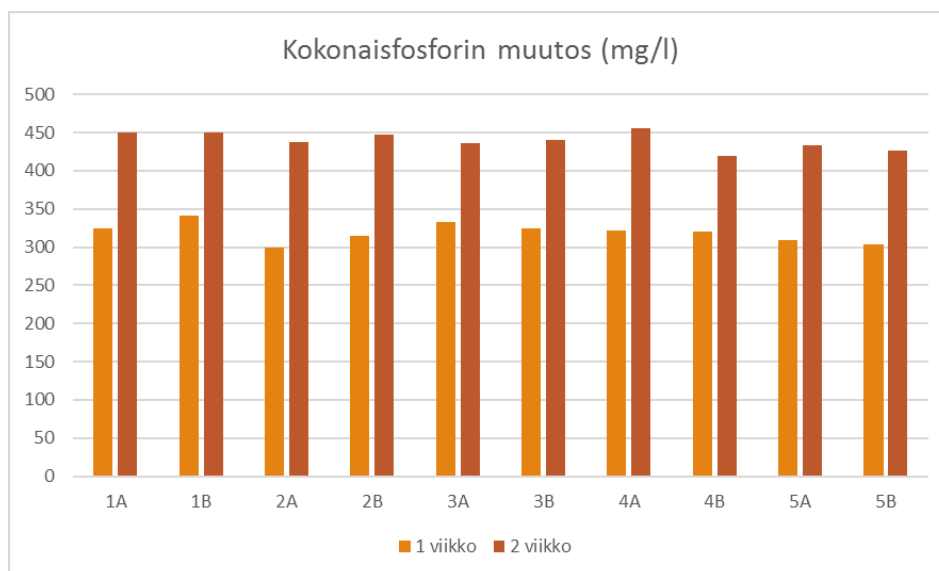
Kuva 16. Kokonaistyyppien määrittystulokset (mg/l).

Kokonaistyyppien määrittämisessä käytettiin 1 viikon kuluttua kokeen aloittamisesta 10-kertaista laimennosta, joka todettiin riittämättömäksi, josta johtuen näytettä laimennettiin 2 viikon määrittäykseen 20-kertaiseksi. Tämä johtaa luonnollisesti siihen, että tulokset eivät ole luotettavasti vertailukelpoisia. Mitä suurempi laimennos, sitä suurempi on myös virheen mahdollisuus.

Taulukossa 10 (s. 28) on esitetty kokonaistyyppitulokset, sekä Kuvassa 17 (s. 28) näiden tyyppipitoisuuden muutos ajan suhteen.

Taulukko 10. Kokonaisfosforin pitoisuudet (mg/l) 1 ja 2 viikon kuluttua kokeen aloituksesta

Näyte ja kemikaali	1 viikko (mg/l)	2 viikko (mg/l)
1A (H ₂ SO ₄)	324	450
1B (H ₂ SO ₄)	341	450
2A (HCl)	299	438
2B (HCl)	315	448
3A (NaOH)	333	436
3B (NaOH)	325	440
4A (H ₂ O ₂)	322	456
4B (H ₂ O ₂)	320	420
5A	309	434
5B	303	426



Kuva 17. Kokonaisfosforin määrittystulokset (mg/l).

Kuiva-ainemääritykset eivät onnistuneet toivotulla tavalla. Rikkihapolla ja natriumhydroksidilla käsitellyt näytteet eivät kuivuneet kunnolla, ja 1A näytteen upokas oli vuotanut. Taulukossa 11 (s. 29) on esitetty kuiva-ainemäärityksen tulokset, ja punaisella värillä on merkitty selkeimmin epäluotettavat tulokset. Vasemmalla oleva kuiva-aine viittaa näytepulloihin punnittuihin jauheisiin. Kuten Taulukosta 11 voidaan havaita, kuiva-aineen määrittystuloksissa on suuria eroja lähtöarvoihin nähden. On mahdollista, että huolellisesta sekoittamisesta huolimatta alkuperäisestä näyteliuoksesta on voinut lähteä pipetoitaessa jauhetta pois hieman enemmän, jolloin näyte ei ole säilynyt tasalaatuisena koko näytejakson ajan. Tämä voi

näkyä kuiva-ainemäärittelyissä lähtöarvoja pienempinä kuiva-ainetuloksina, ks. esim. näytteet 4A–5B. Näytteiden epätäydelliselle kuivumiselle ei löydetty yksiselitteistä syytä.

Taulukko 11. Kuiva-ainepitoisuus kokeen päätyttyä (mg/l)

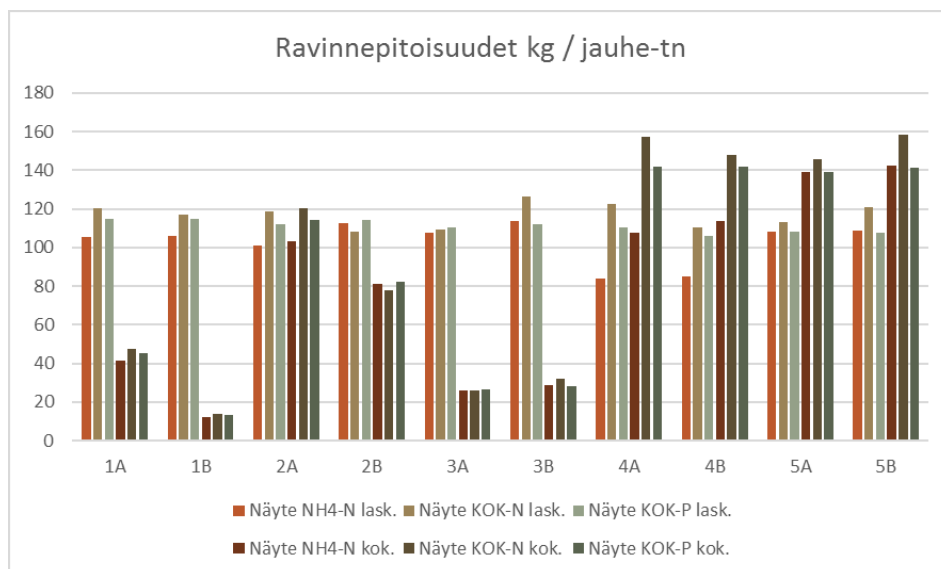
Näyte	Kuiva-aine alku (mg/l)	Kuiva-aine (mg/l)
1A (H ₂ SO ₄)	3921	9980
1B (H ₂ SO ₄)	3929	33740
2A (HCl)	3909	3840
2B (HCl)	3920	5440
3A (NaOH)	3944	16540
3B (NaOH)	3937	15580
4A (H ₂ O ₂)	4124	3220
4B (H ₂ O ₂)	3954	2960
5A	4008	3120
5B	3957	3020

Taulukossa 12 on esitetty ravinnepitoisuudet kuiva-aineessa kokeen päättyessä. Taulukossa vihreällä merkityt tulokset ovat kokeellisesti saatuja luotettavia tuloksia. Laskennalliset tulokset ovat vertailuarvoja, jotka on saatu käyttämällä laskennallista kuiva-ainepitoisuutta, joka perustuu suoraan punnittuun jauheen määrään nesteessä (n. 3,9–4,2 g/l).

Taulukko 12. Ravinnepitoisuudet sammutinjauhetonnia kohti

Näyte ja kemikaali	Laskennallinen [kg/jauhe-tn]			Kokeellinen [kg/jauhe-tn]		
	NH ₄ -N	KOK-N	KOK-P	NH ₄ -N	KOK-N	KOK-P
1A (H ₂ SO ₄)	106	120	115	41	47	45
1B (H ₂ SO ₄)	106	117	115	12	14	13
2A (HCl)	101	118	112	103	121	114
2B (HCl)	113	108	114	81	78	82
3A (NaOH)	108	110	111	26	26	26
3B (NaOH)	114	126	112	29	32	28
4A (H ₂ O ₂)	84	123	111	107	157	142
4B (H ₂ O ₂)	85	111	106	114	148	142
5A	108	113	108	139	146	139
5B	109	121	108	143	158	141

Kuten edellä olevasta taulukosta nähdään, ammoniumtypen määrä vaihtelee kokeen tuloksien mukaan n. 100–140 kilon välillä, typen kokonaismäärä n. 120–160 kilon välillä ja fosforin määrä n. 110–140 kilon välillä. Kuvassa 18 on esitetty graafisesti Taulukon 11 tulokset.



Kuva 18. Ravinnepitoisuudet kiloina jauhetonnia kohden.

Eniten ravinteita näyttää Kuvan 18 mukaan liuenneen ilman kemikaalilisiä näytteitä (näytteet 5A ja 5B) ja vetyperoksidilla käsitellyissä näytteissä (4A ja 4B). Lähes kaikissa näytteissä kokonaistyyppipitoisuus ylittää ammoniumtyypipitoisuuden (pl. näyte 2B). Kokonaisfosfori on korkeimmillaan näytteissä 4A, 4B, 5A ja 5B. Laskennallisen kuiva-aineen mukaan kokonaisfosforipitoisuus ja kokonaistyyppipitoisuus vaihtelevat melko tasaisesti. Ammoniumtyypipitoisuus kokeen mukaan suurimmillaan näytteissä 5A ja 5B, joihin ei ole lisätty kemikaaleja.

Vertailun vuoksi, YaraBela AXAN rikkipitoinen typpilannoite sisältää esimerkiksi 135 kg ammoniumtyyppiä tonnissa jauhetta, mikä vastaa sammuinjauheen sisältämää ammoniumtypen määrää tämän testin tuloksien mukaan. (YaraBela AXAN n.d.)

5.3 Toisen liukoisuuskokeen aikaiset virheet

Luotettavimmat tulokset ammoniumtyppi-, kokonaistyyppi-, ja fosforipitoisuuden määrittämisessä olisi saatu laimentamalla näytteitä mahdollisimman vähän, mutta tämä olisi toisaalta vaatinut myös erilaisten analyysimenetelmien käyttämistä. Laimentaminen näkyy varsinkin kokonaisfosforin määrittäytuloksissa siten, että näytteissä on enemmän fosforia kokeen lopussa kuin alussa. Käytössä olleet resurssit huomioon ottaen tuloksia pidettiin rohkaisevina kokeiden jatkamiselle.

Vaihtelut eri kokonais- ja ammoniumtypen määritystuloksissa voivat johtua esimerkiksi näytteiden pipetoinnin aikana mahdollisesta jauheen poistumisesta alkuperäisestä näytteestä. Vaikka näyteliuosta ravisteli kuinka huolellisesti, jauhetta saattoi poistua pipetoinnin aikana liuoksesta enemmän kuin oli tarkoitus, jolloin alkuperäinen näyte laimeni. Tämä voisi selittää osaltaan jälkimmäisten tuloksien hieman pienempiä arvoja.

Kemikaalit vaikuttivat eniten näytteiden kuiva-ainemäärityksiin. Varsinaisia virheitä määrittämisen aikana ei tehty, joten epätäydellinen kuivuminen johtuu todennäköisesti kemikaaleista. Tästä johtuen kemikaalien määrää vähennettiin varsinaisiin kokeisiin. Kuiva-ainemääritystä ja siihen liittyviä ongelmia on pohdittu tarkemmin varsinaisen liukoisuuskokeen yhteydessä, luvussa 5.5.

5.4 Varsinaisen liukoisuuskokeen tulokset

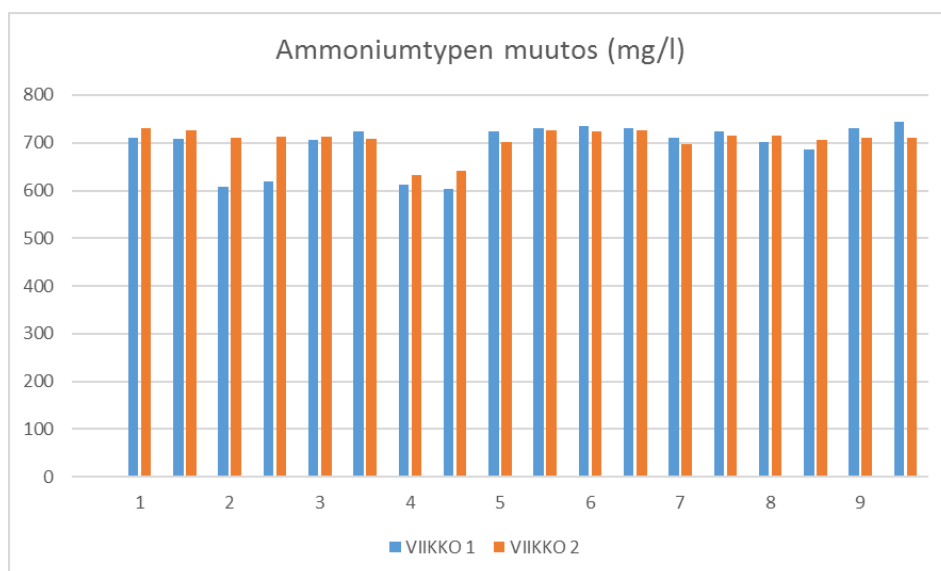
Varsinaisen liukoisuuskokeen tuloksissa näytteet on laimennettu kaikkia määrittämiä varten 10-kertaisesti, jotta tuloksia voitaisiin verrata hyvin keskenään. Ainoastaan haitallisten aineiden määrittämisessä ja kuiva-ainemäärityksissä käytettiin laimentamatonta näyteliuosta.

Taulukossa 13 (s. 32) on listattu ammoniumtyppipitoisuuden muutos yksikössä mg/l. Ammoniumtypen määrä pysyy näytteestä riippumatta melko samalla tasolla, mutta alimmillaan pitoisuus on emäksisillä kemikaaleilla käsitellyissä näytteissä 2 (vetykloridi) ja 4 (vetyperoksidi).

Näytteissä 1–4, joissa kemikaaleja on 5 ml, näyttäisi olevan suuremmat vaihtelut ammoniumtypen määrissä, kun taas näytteissä 5–8, joissa kemikaalia oli vain 1 ml, tulokset ovat keskenään hyvin tasaiset. Näytteessä 9, jossa ei ollut mitään kemikaalia, ei ole mainittavaa eroa kemikaaleilla käsitelyihin näytteisiin, kuten Kuvasta 19 (s. 32) voidaan todeta.

Taulukko 13. Ammoniumtypen määrittystulokset (mg/l)

Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	VIIKKO 1 (mg/l)	VIIKKO 2 (mg/l)
1 (H ₂ SO ₄ , 5 ml)	710	730
	708	727
2 (HCl, 5 ml)	607	710
	619	712
3 (NaOH, 5 ml)	707	713
	723	708
4 (H ₂ O ₂ , 5 ml)	613	632
	604	641
5 (H ₂ SO ₄ , 1 ml)	725	701
	731	727
6 (HCl, 1 ml)	735	724
	731	726
7 (NaOH, 1 ml)	711	698
	724	714
8 (H ₂ O ₂ , 1 ml)	702	715
	685	707
9	730	711
	743	711

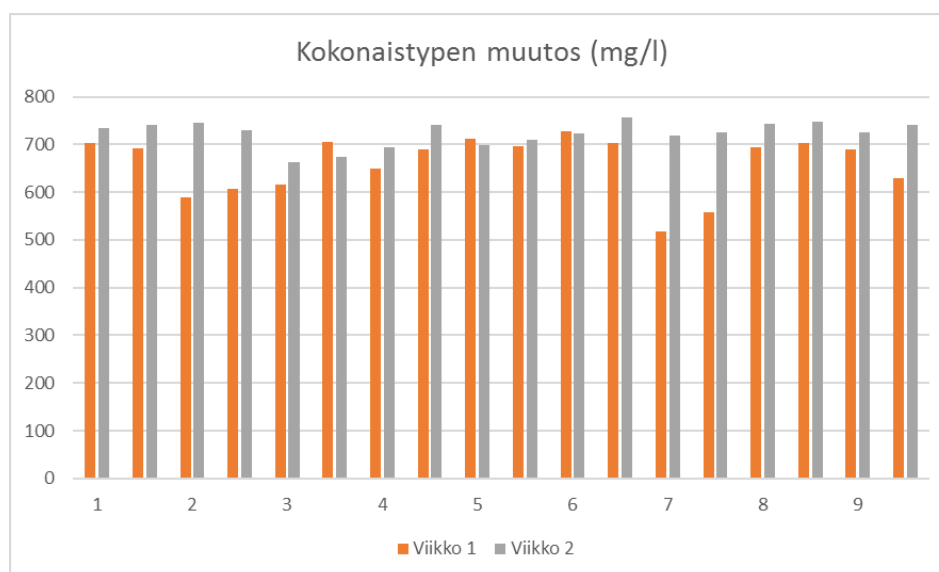


Kuva 19. Ammoniumtypen määrittystulokset (mg/l).

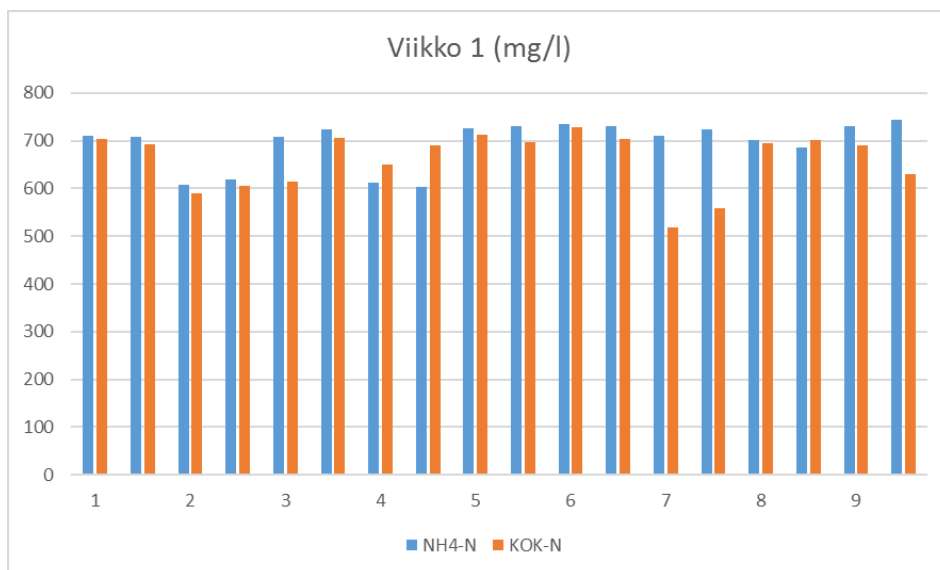
Kokonaistypen pitoisuuden muutokset on esitelty Taulukossa 14 ja Kuvassa 20. Kuten kuvasta 20 voidaan havaita, tuloksissa on jonkin verran vaihtelua eri viikkojen kesken, esimerkkinä näytteet 2 ja 7, mutta viikon 2 tulokset ovat melko samankaltaiset keskenään. Kokonaistypen tulisi olla suurempi tai yhtä suuri kuin ammoniumtypen, mutta tämä toteutuu lähinnä 2 viikon jälkeen mitatuissa arvoissa, ks. Kuvat 21 ja 22 sivulla 34.

Taulukko 14. Kokonaistypen määrittystulokset (mg/l)

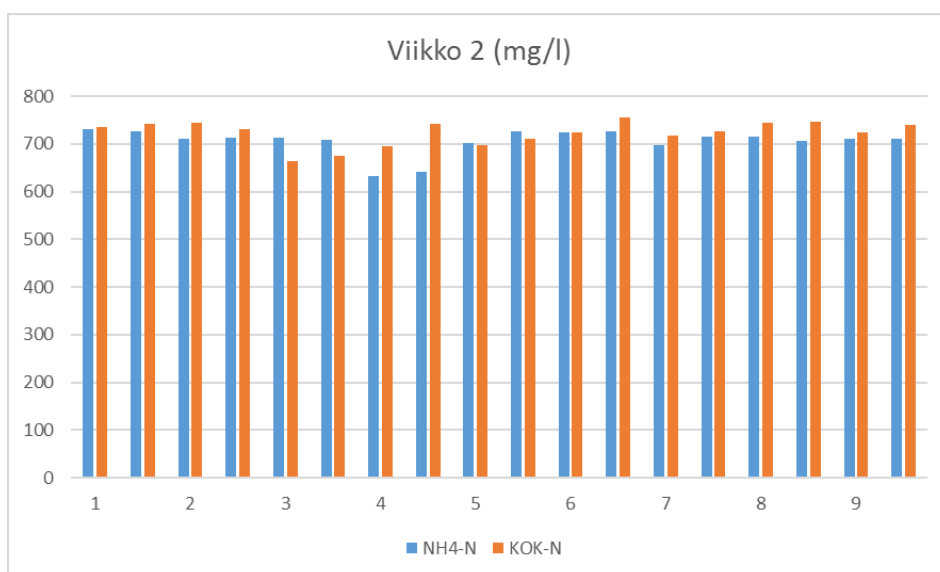
Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	VIKKO 1 (mg/l)	VIKKO 2 (mg/l)
1 (H₂SO₄, 5 ml)	703	735
	693	741
2 (HCl, 5 ml)	590	745
	606	730
3 (NaOH, 5 ml)	615	663
	706	674
4 (H₂O₂, 5 ml)	650	694
	690	742
5 (H₂SO₄, 1 ml)	712	698
	697	710
6 (HCl, 1 ml)	728	723
	704	756
7 (NaOH, 1 ml)	518	718
	558	726
8 (H₂O₂, 1 ml)	695	744
	702	747
9	690	725
	630	740



Kuva 20. Kokonaistypen määrittystulokset (mg/l).



Kuva 21. Ammoniumtypen ja kokonaistypen pitoisuudet (mg/l) viikon sekoitusajan jälkeen.

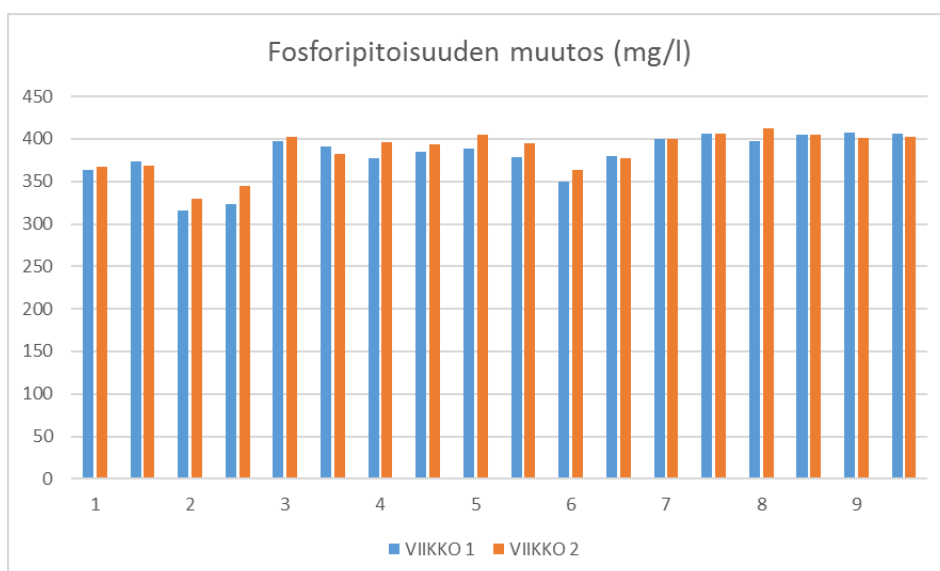


Kuva 22. Ammoniumtypen ja kokonaistypen pitoisuudet (mg/l) 2 viikon sekoitusajan jälkeen.

Fosforipitoisuuden muutosta on esitetty Taulukossa 15 ja Kuvassa 23 (molemmat s. 35). Vetykloridilla käsitellyissä näytteissä 2 (5 ml) ja 6 (1 ml) fosforipitoisuudet ovat hieman alemmalla tasolla muihin näytteisiin verrattuna. Yleisesti pienemmät kemikaalilisäykset näyttävät antavan tasaisempia tuloksia, kuten Kuvasta 23 (s. 35) havaitaan. Ainostaan 6 näytteessä on havaittavissa poikkeavuutta kemikaalia 1 ml sisältäviin näytteisiin (5, 7 ja 8) verrattuna.

Taulukko 15. Kokonaisfosforin määrittystulokset, (mg/l)

Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	VIKKO 1 (mg/l)	VIKKO 2 (mg/l)
1 (H ₂ SO ₄ , 5 ml)	364	367
	373	369
2 (HCl, 5 ml)	316	330
	323	345
3 (NaOH, 5 ml)	398	403
	391	382
4 (H ₂ O ₂ , 5 ml)	377	396
	385	393
5 (H ₂ SO ₄ , 1 ml)	388	405
	379	395
6 (HCl, 1 ml)	350	364
	380	377
7 (NaOH, 1 ml)	400	400
	406	406
8 (H ₂ O ₂ , 1 ml)	398	413
	405	405
9	408	401
	406	403



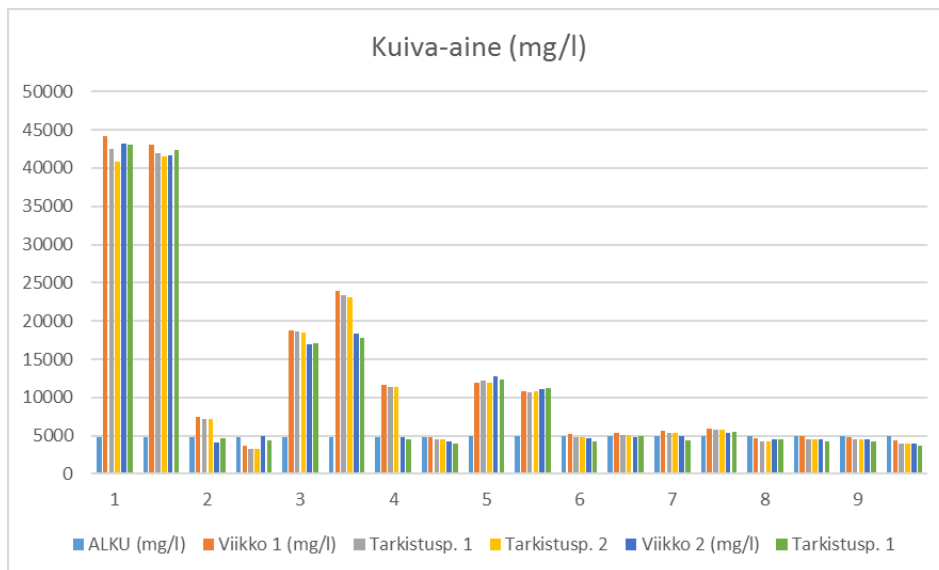
Kuva 23. Kokonaisfosforin määrittystulokset (mg/l).

Kuiva-ainemäärityksen tulokset on esitelty Taulukossa 16. Punaisella on merkitty näytteet, jotka eivät kuivuneet toivotusti. Viikon 1 keskimäinen ja oikeanpuoleinen sarake ovat tarkistuspunnituksen tuloksia, samoin viikon 2 oikeanpuoleinen sarake. Koska kuivumisessa oli epäselvyyttä, (ks. Kuva 11 sivulla 21) kuivaamista jatkettiin 20 h jälkeen tarvittaessa aina 1 h verran, jonka jälkeen näytteet jäähdytettiin eksikaattorissa 30 min ajan ennen punnitusta. Alkuarvo viittaa punnittuun jauhemäärään suhteessa veden ja lisätyn kemikaalin määrään. Näitä alkuarvoja voidaan käyttää vertailuapuna, kun halutaan tietää, onko kokeellisesti saatu liuennon ja kiinteän aineen massa lähellekään sama, kuin pulloihin alun perin mitattu jauheen massa. Kuvassa 24 (s. 37) on esitetty graafisesti kuiva-aineen määrää ajan suhteen.

Näyte 9, jonka kuiva-ainepitoisuus viikon 2 keskiarvona oli 4 000 mg/l, lähetettiin laimentamattomana KVVY:lle haitallisten aineiden määrittystä varten.

Taulukko 16. Kuiva-aineen määritystulokset, (mg/l)

Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	ALKU [mg/l]	Viikko 1 [mg/l]			Viikko 2 [mg/l]	
1 (H ₂ SO ₄ , 5 ml)	4878	44160	42520	40760	43160	43040
	4878	43120	41960	41520	41600	42400
2 (HCl, 5 ml)	4878	7440	7120	7120	4120	4640
	4878	3760	3320	3320	4920	4440
3 (NaOH, 5 ml)	4878	18760	18640	18440	17000	17120
	4878	23880	23400	23160	18320	17800
4 (H ₂ O ₂ , 5 ml)	4878	11680	11360	11360	4800	4600
	4878	4800	4600	4600	4200	3960
5 (H ₂ SO ₄ , 1 ml)	4975	11920	12240	11960	12760	12360
	4975	10880	10680	10760	11160	11200
6 (HCl, 1 ml)	4975	5200	4880	4880	4680	4320
	4975	5400	5040	5040	4840	4920
7 (NaOH, 1 ml)	4975	5640	5400	5400	4920	4400
	4975	5920	5800	5800	5360	5480
8 (H ₂ O ₂ , 1 ml)	4975	4720	4320	4320	4560	4560
	4975	4960	4600	4600	4600	4240
9	5000	4840	4600	4600	4520	4240
	5000	4400	3960	3960	3960	3760

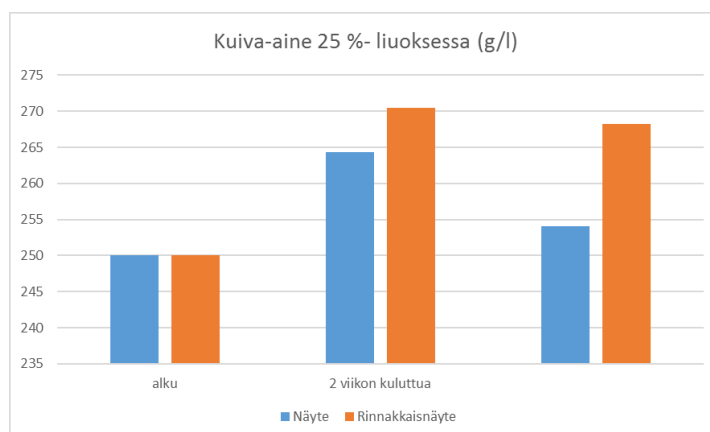


Kuva 24. Kuiva-ainepitoisuuden (mg/l) muutos ajan suhteen.

Taulukossa 17 ja Kuvassa 25 on esitetty 25-prosenttisen liuoksen kuiva-aineen määrä kokeen loputtua. Punnittu jauhepitoisuus oli kokeen alussa 250 g/l, joten lähes samaan päästiin kuiva-ainemäärityksessä. Jauheen liukenemisesta tämä ei kuitenkaan kerro mitään, koska kuiva-aineella tarkoitetaan sekä liuenneen että kiinteän aineen massaa, joka jää jäljelle kuivauksessa. Silmämääräisesti näyte oli lietemäinen, mutta jauhetta oli myös lietteen pinnalla siten, että se ei ollut sekoittunut veteen, ks. Kuva 10 sivulla 20.

Taulukko 17. 25-prosenttisen liuoksen kuiva-aine (g/l)

Kuiva-aine	Alku (g/l)	2 viikon kuluttua (g/l)	
25 % -liuos	250,0	264,4	254,0
	250,0	270,5	268,0



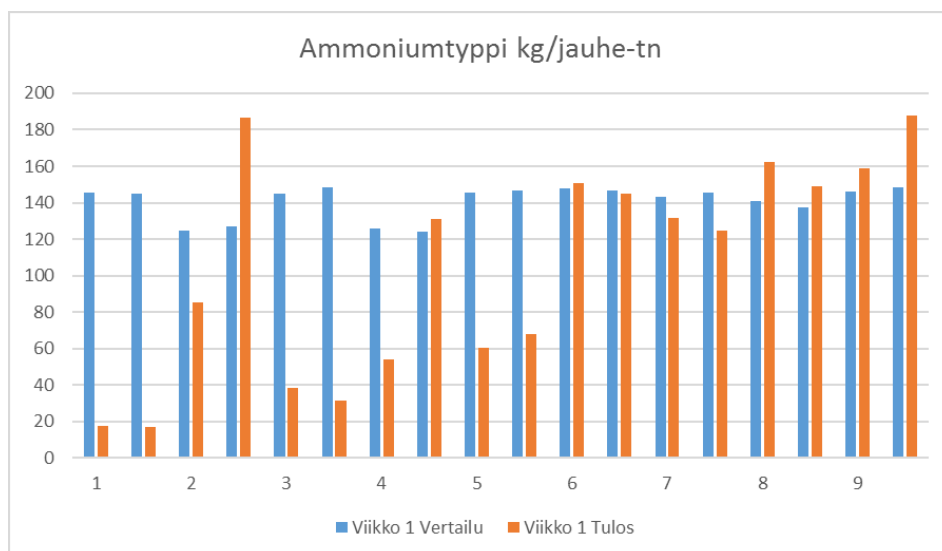
Kuva 25. 25-prosenttisen liuoksen kuiva-aine (g/l).

Seuraavaksi käsitellään jauhetonnin sisältämiä ravinteita. Taulukossa 18 on aiemmin esitellyt ammoniumtyyppipitoisuudet suhteutettuna kuiva-ainemääritysten tuloksiin.

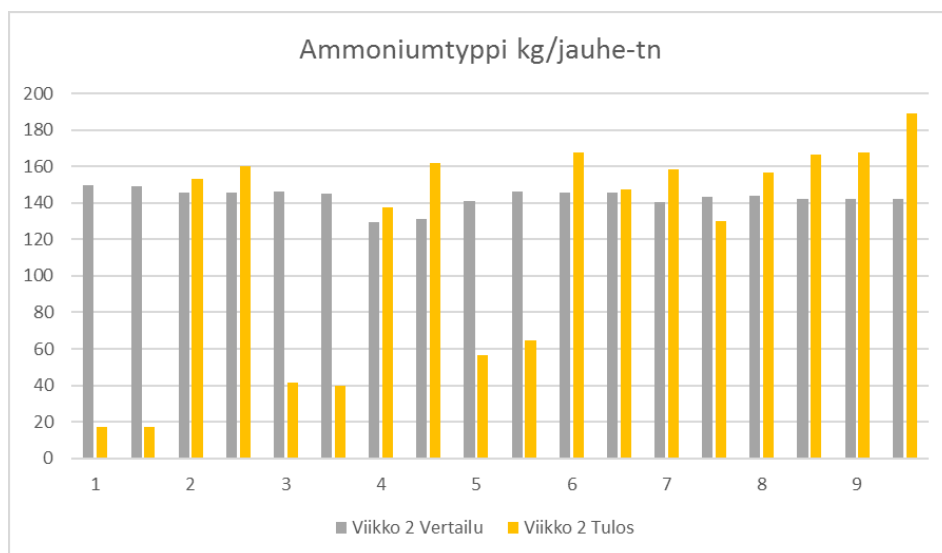
Taulukko 18. Ammoniumtyypen määrä kiloina jauhetonnissa

Ammoniumtyppi (kg/jauhe-tn)				
Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	Viikko 1		Viikko 2	
	Vertailu	Tulos	Vertailu	Tulos
1 (H ₂ SO ₄ , 5 ml)	146	17	150	17
	145	17	149	17
2 (HCl, 5 ml)	124	85	146	153
	127	186	146	160
3 (NaOH, 5 ml)	145	38	146	42
	148	31	145	40
4 (H ₂ O ₂ , 5 ml)	126	54	130	137
	124	131	131	162
5 (H ₂ SO ₄ , 1 ml)	146	61	141	57
	147	68	146	65
6 (HCl, 1 ml)	148	151	146	168
	147	145	146	148
7 (NaOH, 1 ml)	143	132	140	159
	146	125	144	130
8 (H ₂ O ₂ , 1 ml)	141	162	144	157
	138	149	142	167
9	146	159	142	168
	149	188	142	189

Taulukossa 18 on punaisella merkitty epäluotettavat tulokset, jotka johtuvat epäonnistuneista kuiva-ainemäärityksistä ko. näytteiden osalta. Vertailuarvot kuvaavat mitattujen ammoniumtyyppiarvojen määrää suhteessa näytteeseen punnittuun jauheeseen. Kuvissa 26 ja 27 (s. 39) Taulukon 18 tulokset on esitetty graafisesti viikoittain ja niistä voidaan havaita pienempien kemikaalilisäysten antaneen tasaisemmat tulokset, pl. näyte 5. Ammoniumtyyppiä on n. 150 kg jauhetonnissa.



Kuva 26. Ammoniumtyppi kiloina jauhetonnissa viikon sekoituksen jälkeen.



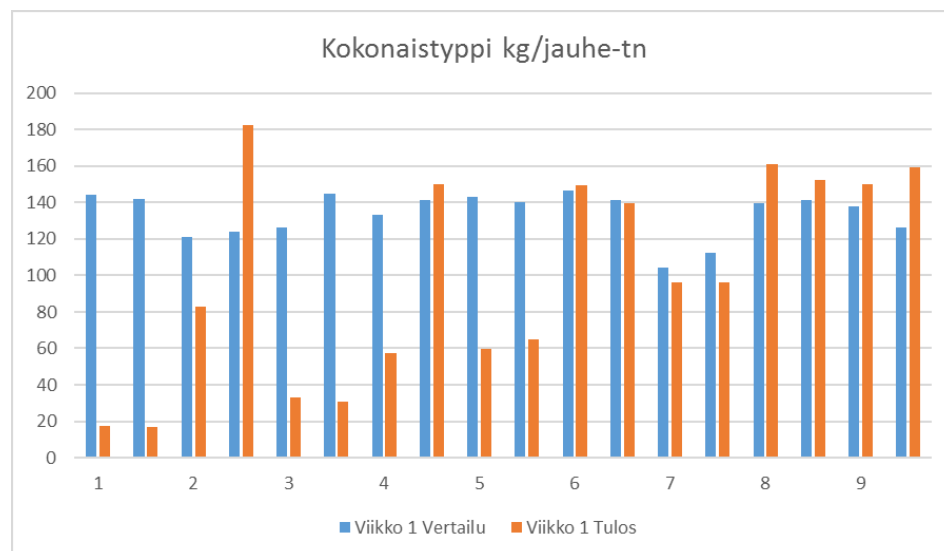
Kuva 27. Ammoniumtyppi kiloina jauhetonnissa 2 viikon sekoituksen jälkeen.

Taulukossa 19 (s. 40) puolestaan on esitetty kokonaistyyppipitoisuus suhteutettuna kuiva-aineeseen, eli kokonaistypen määrä kiloina jauhetonnissa. Jälleen punaisella on merkitty epäluotettavat tulokset.

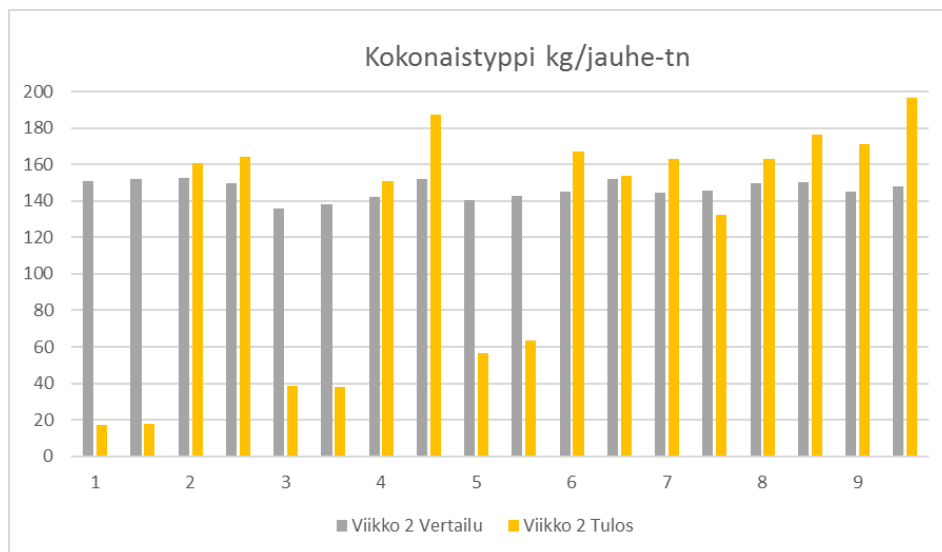
Taulukko 19. Kokonaistypen määrä kiloina jauhetonnissa

Kokonaistyyppi (kg/jauhe-tn)				
Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	Viikko 1		Viikko 2	
	Vertailu	Tulos	Vertailu	Tulos
1 (H ₂ SO ₄ , 5 ml)	144	17	151	17
	142	17	152	17
2 (HCl, 5 ml)	121	83	153	161
	124	183	150	164
3 (NaOH, 5 ml)	126	33	136	39
	145	30	138	38
4 (H ₂ O ₂ , 5 ml)	133	57	142	151
	141	150	152	187
5 (H ₂ SO ₄ , 1 ml)	143	60	140	56
	140	65	143	63
6 (HCl, 1 ml)	146	149	145	167
	142	140	152	154
7 (NaOH, 1 ml)	104	96	144	163
	112	96	146	132
8 (H ₂ O ₂ , 1 ml)	140	161	150	163
	141	153	150	176
9	138	150	145	171
	126	159	148	197

Kuvissa 28 ja 29 (s. 41) on Taulukon 19 tulokset graafisesti. Kokonaistyyppiä on n. 150–160 kg. Edellä luvussa 5.2 esimerkkinä käytetyssä YaraBela AXAN jauheessa kokonaistyyppipitoisuus on 27 %, eli 270 kg/jauhetonni. Voidaan todeta, että kokonaistyyppipitoisuus ei vastaa tätä, mutta on kuitenkin korkea.



Kuva 28. Kokonaistyyppi kiloina jauhetonnissa viikon sekoituksen jälkeen.

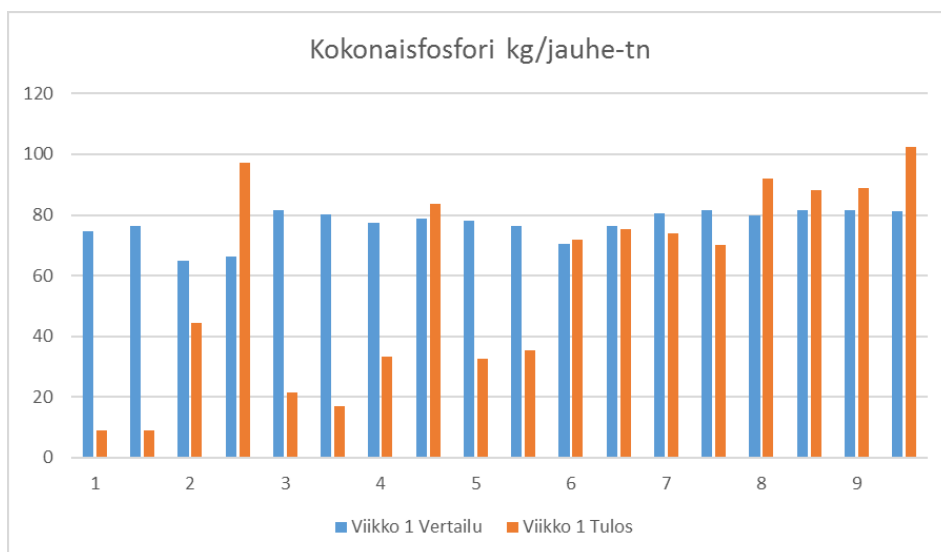


Kuva 29. Kokonaistyyppi kiloina jauhetonnissa 2 viikon sekoituksen jälkeen.

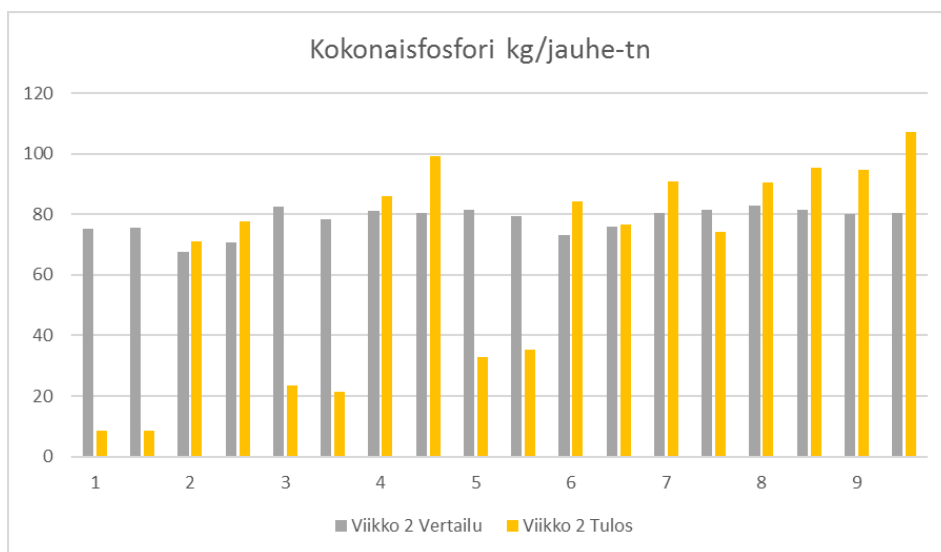
Taulukossa 20 on esitetty jauhetonnin sisältämä kokonaisfosforin määrä kiloina jauhetonnissa, sekä kuvissa 30 ja 31 (s. 42) samat tulokset graafisessa muodossa. Jälleen vertailuarvo osoittaa fosforin määrän laskennallista kuiva-ainetta kohti. Punaisella värillä on korostettu epäluotettavat tulokset. Kuten taulukosta 20 ja Kuvista 30 ja 31 sivulla 42 nähdään, fosforia on n. 80 kg sammutinjauhetonnissa.

Taulukko 20. Kokonaisfosforin määrä kiloina jauhetonnissa

Kokonaisfosfori (kg/jauhe-tn)				
Näyte, kemikaali ja kemikaalin määrä	Viikko 1		Viikko 2	
	Vertailu	Tulos	Vertailu	Tulos
1 (H₂SO₄, 5 ml)	75	9	75	9
	76	9	76	9
2 (HCl, 5 ml)	65	44	68	71
	66	97	71	78
3 (NaOH, 5 ml)	82	22	83	24
	80	17	78	21
4 (H₂O₂, 5 ml)	77	33	81	86
	79	84	81	99
5 (H₂SO₄, 1 ml)	78	32	81	33
	76	35	79	35
6 (HCl, 1 ml)	70	72	73	84
	76	75	76	77
7 (NaOH, 1 ml)	80	74	80	91
	82	70	82	74
8 (H₂O₂, 1 ml)	80	92	83	91
	81	88	81	96
9	82	89	80	95
	81	103	81	107



Kuva 30. Kokonaisfosfori kiloina jauhetonnissa viikon sekoituksen jälkeen.



Kuva 31. Kokonaisfosforin määrä kiloina jauhetonnissa 2 viikon sekoituksen jälkeen.

Taulukkoon 21 on koottu haitallisten aineiden pitoisuudet näytteestä 9. Taulukossa 22 puolestaan on Eviran sivuilta löytyvä taulukko lannoitevalmisteille (pohjautuu Maa- ja metsätalousministeriön asetukseen 24/11), jossa on haitallisten aineiden maksimipitoisuudet kiloa kuiva-ainetta kohti.

Taulukko 21. Haitallisten aineiden määrittystulokset

MÄÄRITYSTULOKSET / NÄYTTEET		
Määrittäminen	Yksikkö	Tulos
Arseeni	µg/l	23,0
Lyijy	µg/l	5,2
Kadmium	µg/l	31,0
Kromi	µg/l	520,0
Kupari	µg/l	99,0
Nikkeli	µg/l	70,0
Sinkki	µg/l	760,0
Elohopea	µg/l	0,062

Taulukko 22. Haitallisten aineiden maksimipitoisuudet kuiva-aineessa Eviran mukaan (Evira 2016.)

Alkuaine	Enimmäispitoisuus mg/kg ka.
Arseeni (As)	25,0
Elohopea (Hg)	1,0
Kadmium (Cd)	1,5
Kromi (Cr)	300,0
Kupari (Cu)	600,0
Lyijy (Pb)	100,0
Nikkeli (Ni)	100,0
Sinkki (Zn)	1500,0

Taulukossa 23 (s. 44) on laskettu KVVY:ltä saatujen tulosten pohjalta jauhekilon ja jauhetonnin sisältämät haitalliset aineet ja vertailtu niitä Eviran haitallisten aineiden enimmäispitoisuuksiin-tilaukseen, ks. Taulukko 22 yllä.

Taulukko 23. Haitalliset aineet jauhekilossa ja jauhetonnissa

	Kuiva-aine	Arseni	Lyijy	Kadmium	Kromi	Kupari	Nikkeli	Sinkki	Elohopea
mg/l	4000	0,02	0,01	0,03	0,52	0,10	0,07	0,76	0,00
	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Grammassa jauhetta	1000	0,01	0,00	0,01	0,13	0,02	0,02	0,19	0,00
mg/kg ka (=jauhekilo)	1000000	5,75	1,30	7,75	130,00	24,75	17,50	190,00	0,02
Sallittu mg/kg ka		25,00	100,00	1,50	300,00	600,00	100,00	1500,00	1,00
Epävarmuus +/- %		15,00	20,00	20,00	25,00	22,00	20,00	25,00	25,00
Vaihteluvälin alaraja		4,89	1,04	6,20	97,50	19,31	14,00	142,50	0,01
Vaihteluvälin yläraja		6,61	1,56	9,30	162,50	30,20	21,00	237,50	0,02
Haitalliset aineet jauhetonnissa									
mg/tn jauhetta		5750	1300	7750	130000	24750	17500	190000	15,5
g/tn jauhetta		5,75	1,30	7,75	130,00	24,75	17,50	190,00	0,02
Sallittu g/jauhe-kg		0,025	0,1	0,0015	0,3	0,6	0,1	1,5	0,001
Sallittu g/jauhe-tn		25	100	1,5	300	600	100	1500	1

Punaisella värillä merkityt tulokset kertovat, milloin pitoisuus ylittää sallitun ja vihreällä merkityt puolestaan, milloin sallittu pitoisuus alittuu. Kuten Taulukosta 23 nähdään, että kadmiumin määrä ylittyy moninkertaisesti yli sallitun rajan, muiden pitoisuuksien jäädessä reilusti alle sallittujen raja-arvojen.

5.5 Varsinaisen kokeen aikaiset virheet

Vaikka virheitä pyrittiin varsinaisten kokeiden aikana välttämään, joitain asioita olisi voinut tehdä toisinkin. Näytteiden laimentaminen 10-kertaiseksi vääristää tuloksia, mutta toisaalta vääristyminen on systemaattista kaikkien määritysten osalta. Laimentamattomien näytteiden käsittely olisi kaikkein optimaalisinta, mutta tällöin näyteliuoksen olisi tullut olla joko vieläkin laimeampaa tai analyysimenetelmien sellaiset, että ne sopivat paremmin näyteliuksille.

Lisäksi osassa määrittämiä käytettiin laimentamattomia näytteitä. Näin oli haitallisten aineiden ja kuiva-aineen määrittämissä. Ravinteiden määrittämisessä käytettiin laimennoksia, mutta tuloksia on suhteutettu kuiva-ainemäärittäytuloksiin, jotka on saatu analysoimalla laimentamattomia näytteitä. Nämä heikentävät tuloksien laatua ja tarkemmalla suunnittelulla ja eri resursseilla tuloksista olisi voitu saada hieman laadukkaammat.

Kuiva-ainemäärittämissä olisi voitu kokeilla koemielessä kuivattamisen jatkamisesta esimerkiksi 2 tunnin sykleissä, mutta standardin mukaan tehtynä tulosten tulisi olla niin luotettavat kuin mahdollista. Kemikaalin vaikutusta

ei pystytä poissulkemaan kuivumisen epäonnistumisessa osassa näytteistä. 40-prosenttisen rikkihapon kiehumispiste on n. 114 °C (Kemira 2014.) 50-prosenttisen natriumhydroksidin kiehumispiste on 140–145 °C, 35-prosenttisen vetyperoksidin 108 °C ja 33-prosenttisen vetykloridin 72 °C (OVA 2015a, 2015b ja 2015c.) Toisaalta kemikaali laimeni, kun se lisättiin näyteliuokseen. Kemikaalilisäyksellä ei vaikuttanut olevan merkitystä ravinteiden liukenemiselle, jolloin kemikaaleja ei kannata käyttää mahdollisissa jatkotutkimuksissa. Ilman kemikaalia näyte kuivui hyvin.

Ravinnepitoisuutta voidaan tarkastella sekä laskennallista, että määrityksillä saatuja kuiva-ainepitoisuuksia kohti. Laskennallisessa kuiva-aineessa kuiva-ainepitoisuus on laskettu punnitun jauheen, veden ja kemikaalin perusteella. Se ei ole tarkka tulos, mutta antaa tyydyttävän arvion silloin, kun kuiva-ainemääritys ei ole onnistunut luotettavasti.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Sammutinjauheita on tutkittu maailmalla, etenkin lannoitekäyttö kiinnostaa, myös Suomessa. Aikaisempien tutkimusten perusteella lannoitekäyttöön on patentoitukin menetelmiä, samoin jauhetta on mahdollista hyödyntää asvaltinvalmistuksessa käytetyn bitumin seosaineena. Lannoitekäyttö ei onnistu sellaisenaan jauheen voimakkaan pölyämisen vuoksi, eikä jauheita ole ilmeisesti tarkemmin tutkittu ennen tätä, paitsi VTT:llä vuonna 1997. Jauheet ovat kuitenkin muuttuneet tänä aikana, joten oli luonnollista tutkia aihetta hieman lisää.

Jauheet eivät kokeiden perusteella liukene veteen siten, että muodostaisivat yhdessä täysin homogeenisen liuoksen. Kemikaalien lisäämisestä ei havaittu olevan merkittävää etua ravinteiden liukenemisen kannalta. Selkeimmät ja luotettavimmat tulokset saatiin näytteistä, joihin ei lisätty mitään kemikaalia. Tällöin kemikaalikäsittelyillä ei ainakaan lisätä ravinteiden liukenemistä sammutinjauhejätteestä, siitä näyttäisi olevan lähinnä haittaa erilaisten analyysien tekemisen kannalta. Toisaalta tämä tuo myös mahdollisia säästöjä tulevaisuutta ajatellen, mikäli jauheet päätyisivät lannoitekäyttöön.

Jauheista löydettiin kokeiden perusteella runsaasti typpeä ja fosforia. Varsinaisten kokeiden mukaan jauhetonnista typpeä löytyi ammoniumtyyppinä keskimäärin 141–158 kg ja kokonaistyyppinä keskimäärin 134–166 kg. Kokonaisfosforia löytyi keskimäärin 77–87 kg sammutinjauhetonnista. Jauheessa oleva typpi on tulosten mukaan ammoniumtyyppimuodossa. Ravinteiden määrä lisääntyi vain hieman vertailtaessa 1 viikon ja 2 viikon jälkeen mitattuja arvoja, mutta tässä oli myös poikkeuksia.

Kun halutaan tietää, vastaisiko sammutinjauhe ravinteiden osalta markkinoilla olevia lannoiteainetta, voidaan tarkastella eri valmistajien lannoiteaineita ja niiden ravinnekoostumuksia. Esimerkiksi Yara Oy:n Ferticare Kombi 2 -lannoite sisältää typpeä 18 % ja fosforia 4,8 %. Lannoitteen sisältämä typpi on kuitenkin pääosin ureana ja nitraattityyppinä, joten se ei vastaa siten sammutinjauhetta. (Ferticare Kombi 2 n.d.)

Sammutinjauheista 85–95 % on kirjallisuusselvityksen perusteella lannoiteaineita. Loput 5–15 % on erilaisia täyteaineita, jotka ovat välttämättömiä sammutinjauheen sammutusominaisuuksien säilymisen kannalta. Näistä esimerkiksi talkkia käytetään lannoitteissa paakkuuntumisenestoaineina. Vaikka täyteaineet ovatkin suurelta osin mineraaleja, osa niistä voi olla maaperässä haitallisia. Sammutinjauheiden sivuaineita ei löydy välttämättä käyttöturvallisuustiedotteista, kuten tämän opinnäytetyön kirjallisuusselvityksessä todetaan. Osassa eri sammutinjauheiden käyttöturvallisuustiedotteita sammutinjauheen sanotaan olevan vaaratonta, mutta osa

taas aiheuttaa sekä ympäristölle että ihmiselle vaaraa. Varomatonta käsittelyä tulee välttää.

Ravinteiden lisäksi jauheista löytyi myös haitallisia aineita. Kadmiumpitoisuus ainoana ylitti sallitun raja-arvon, muut jäivät reilusti alle sallittujen pitoisuuksien. Tämä on erityisen rohkaiseva tieto, kun suunnitellaan jauheen hyödyntämistä lannoitekäytössä. Jauhetta ei näin ollen voi suoraan levittää lannoitteena, koska kadmiumin pitoisuus ylittää sallitun raja-arvon, mutta olisi kannattavaa selvittää jauheen sekoittamista johonkin toiseen kuivaan materiaaliin, jolloin haitallisen aineen pitoisuus pienenee. Jätelain 646/2011 mukaan vaarallisen jätteen sekoittamiskielto (17 §) estää lähtökohtaisesti vaarallisen jätteen sekoittamisen toiseen jätteeseen tai muihin materiaaliin, mutta sekoituskiellosta voidaan poiketa, jos se on jätteen käsittelyn kannalta tarpeellista. Tähän tarvitaan kuitenkin ympäristölupa. (Jätelaki 646/2011, 17 §; Häkkinen 2016, 16)

Jauhetta ei voida sekoittaa veteen liuokseksi, koska tällöin haitallisten aineiden määrä ei pienene, sillä kuiva-aineen määrä ei muutu. Ainoastaan toinen kuiva-aine tai kuiva-ainetta sisältävä materiaali pienentää haitallisten aineiden määrää. Sekoittaminen esimerkiksi kompostiin tai biokaasulaitoksen mädätteeseen voisi tulla kyseeseen, mutta tällöin tulee huomioida edelleen haitallisten aineiden pitoisuuden pysyminen sallituissa rajoissa. Jauhe näkyisi todennäköisesti kompostin ja mädätteen seasta, ja samalla jauheen lisääminen kompostiin tai mädätteeseen nostaisi seoksen kokonaisravinnepitoisuuksia. Lisäksi jauheen pölyäminen aiheuttaa ongelmia varsinkin, jos jauhe sekoitetaan erittäin kuivaan materiaaliin. Optimaalinen seosaine olisi hieman kostea tai tahmea materiaali.

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin 6:tta Suomesta löytyvää ABC-tyypin sammutinjauhetta, tai oikeammin niiden tasalaatuista seosta. Todellisuudessa jauheita on markkinoilla enemmänkin, ja toisaalta sammutinjauhejäte ei olisi homogeenista, kuten näissä kokeissa. Jauhejätteen koostumusta ei voida kontrolloida ja tällöin myöskin jauheen sisältämien ravinteiden ja haitallisten aineiden määrää ei voida ennakolta tarkasti tietää. Tällöin opinnäytetyössä esitellyt tulokset eivät siten päde sammutinjauhejätteen yleisesti, mutta antavat kuitenkin hyvän kuvan jauheen potentiaalista lannoitekäytössä.

Ympäristölupa-asioiden selvittäminen olisi luonnollinen jatkumo työlleni. Ympäristölupaa varten tarvitaan todennäköisesti tarkempia selvityksiä jauheiden koostumuksesta ja käsittelystä. Ravinnepitoisuuksia ja haitallisten aineiden pitoisuuksia voisi analysoida tarkemmilla menetelmillä. Tulevaisuudessa kannattaisi tutkia myös sammutinjauhejätteen ja esimerkiksi kompostin seosta ja tehdä kasvatuskokeita erilaisilla seoskoostumuksilla. Jauheessa on potentiaalia lannoitteeksi, kunhan haitallisten aineiden aiheuttamat riskit saadaan minimoitua ja jauheen pölyämiseen löydetään toimiva ratkaisu.

LÄHTEET

Andstén, T. & Weckman, H. 1997. Sammutteiden identifiointi. Osa 1. Sammutteijauheet. VTT Tiedotteita.

Ammonium Sulphate n.d. International Plant Nutrition Institute. Nutrition Source Specifics No 12. Viitattu 23.4.2015. Saatavilla:

[http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/A9E141566F664341852579AF007640CF/\\$FILE/NSS-12%20Ammonium%20Sulfate.pdf](http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/A9E141566F664341852579AF007640CF/$FILE/NSS-12%20Ammonium%20Sulfate.pdf)

Cassan, H. 2007. Method for Treating Extinguisher Powder Wastes, and Fertilizer Obtained from Such a Method. Patent US20070295046. Viitattu 28.4.2015. Saatavilla:

<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2007295046A1&KC=A1&FT=D>

Diammonium Phosphate n.d. International Plant Nutrition Institute. Nutrition Source Specifics No 17. Viitattu 23.4.2015. Saatavilla:

http://www.mosaicco.com/images/NSS__17_Diammonium_Phosp.pdf

Evira 2016. Haitalliset aineet lannoitevalmisteissa. Viitattu 19.10.2016. Saatavilla:

<https://www.evira.fi/kasvit/viljely-ja-tuotanto/lannoitevalmisteet/valmistus-ja-markkinoille-saattaminen/haitalliset-aineet/>

Fageria, N. 2014. Nitrogen Management in Crop Production. Viitattu 3.8.2015. Saatavilla Ebrary-tietokannassa:

https://hamk.finna.fi/PrimoRecord/pci.ebrary_pqebrary10882783

Ferticare Kombi 2 n.d. Lannoite orgaanisille kasvualustoille kasvihuoneeseen ja taimistoihin. Yara Suomi Oy. Viitattu 7.11.2016. Saatavilla:

<http://www.yara.fi/lannoitus/tuotteet/other/1881-ferticare-kombi-2/>

Gehör, S. 2010. Soklin kaivosohanke. Kaivosseminaari 2010. Yara Suomi. Seminaariesitelmä saatavilla:

http://viestinta2.kpakk.fi/mine/uploads/pdf/kaivosseminaari_esitykset/torstai/gehor/sokli_hanke.pdf

Hach 2013a. Menetelmäohjeet ja laatusertifikaatti Hach Langen LCK 302- analyysikyveteille. Viitattu 25.10.2016. Saatavilla:

<http://uk.hach.com/ammonium-cuvette-test-47-130-mg-l-nh-sub-4-sub-n/product-downloads?id=26370269010>

Hach 2013b. Menetelmäohjeet ja laatusertifikaatti Hach Langen LCK 338- analyysikyveteille. Viitattu 25.10.2016. Saatavilla:

<http://uk.hach.com/laton-total-nitrogen-cuvette-test-20-100-mg-l-tn-sub-b-sub/product-downloads?id=26370291437>

Hach 2013c. Menetelmäohjeet ja laatusertifikaatti Hach Langen LCK 350- analyysikyveteille. Viitattu 25.10.2016. Saatavilla:

<http://uk.hach.com/phosphate-ortho-total-cuvette-test-2-0-20-0-mg-l-po-sub-4-sub-p/product-downloads?id=26370291449>

Hartikainen n.d. Maan kasvukunnon osatekijät- diasarja. Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos, Helsingin yliopisto. Saatavilla:

<http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B97BC4542-CF46-40F5-81CF-B0F266330A89%7D/55834>

Hyxo Oy:n tuote-esite n.d. Operational Analysis At Municipal Wastewater Treatment Plants, Viitattu 25.10.2016. Saatavilla:

<http://www.hyxo.fi/products/documents/54eedf1c249d4/OperationalanalysisatMWWTP.pdf>

Häkkinen, E. 2016. Jätteen luokittelu vaaralliseksi jätteeksi. Ympäristöhallinnon ohjeita. Ympäristöministeriö. Helsinki 2016.

Jones, C. 2010. Dictionary of Fire Protection Engineering. Whittles Publishing. Viitattu 20.4.2015. Saatavilla Ebrary-tietokannassa:

<https://hamk.finna.fi/Record/nelli19.2670000000055723>

Jätelaki 646/2011. 17.6.2011.

Karian, Ph.D. & Harutun, G. 1999. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. Viitattu 26.05.2015. Saatavilla Ebrary-tietokannassa:

<http://site.ebrary.com.ezproxy.hamk.fi/lib/hamk/reader.action?ppg=1&docID=10051246&tm=1480260321092>

Kemira 2014. Rikkihappo, 40 %- liuos. Viitattu 16.11.2016. Saatavilla:

<http://koivunen.extranet.materialbank.net/NiboWEB/KoivunenExtranet/getFile.do?cart=true&ticket=177227&cartUuid=4636319&uuid=4572664&type=original>

Laitinen, R. & Toivonen, J. 1997. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Helsinki; Espoo: Otatieto.

Lannoitevalmistelaki 539/2006. 29.6.2006.

Lavis, J. & Maleczka, R. 2003. Polymethylhydrosiloxane. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Viitattu 26.5.2015. Tiivistelmä saatavissa Wiley Online Libraryssä:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rn00062/abstract?isLogout=true>

- Manahan, S. E. 2010. Environmental Chemistry. Boca Raton: CRC Press.
- MMMa, Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista nro 24/11, sekä Liite IV. 01.09.2011.
- Monoammonium Phosphate n.d. International Plant Nutrition Institute. Nutrient Source Specifics No 9. Viitattu 23.4.2015. Saatavilla:
http://www.mosaicco.com/images/NSS__9_Monoammonium_Phos.pdf
- New World Encyclopedia 2016. Ammonium Sulphate. Viitattu 1.12.2016. Saatavilla:
http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ammonium_sulfate
- OVA 2015a. Natriumhydroksidi, 50 %-liuos. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet. Työterveyslaitos. Viitattu 16.11.2016. Saatavilla:
<http://partner.ttl.fi/ova/naoh.html>
- OVA 2015b. Vetyperoksidi, 35 %-liuos. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet. Työterveyslaitos. Viitattu 16.11.2016. Saatavilla:
<http://partner.ttl.fi/ova/vetypero.html>
- OVA 2015c. Vetykloridi, 33 %-liuos. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet. Työterveyslaitos. Viitattu 16.11.2016. Saatavilla:
<http://partner.ttl.fi/ova/kloovety.html>
- Pihlajamaa, R. 2015. Toimitusjohtaja. Sammu-Kaluste Oy. Haastattelut 28.4.2015 ja 19.6.2015.
- Praticò, F.G., Moro, A. & Ammendola, R. 2010. Potential of fire extinguisher powder as a filler in bituminous mixes. Journal of Hazardous Materials 173:2010. Viitattu 30.4.2015 Saatavilla Elsevier-tietokannassa:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.136>
- Presto 2015. Käyttöturvallisuustiedote. Prestolit ABC. Presto Paloturvallisuus Oy. Saatavilla:
http://cdn2.hubspot.net/hubfs/1730704/Docs/Prestolit_ABC_FI.pdf?t=1479310953356
- Rinne, T. & Vaari, J. 2005. Uudet sammutteet ja sammutusteknologiat. Kirjallisuustutkimus. VTT tiedotteita. Viitattu 6.3.2015 Saatavilla:
www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2005/T2290.pdf
- Sawyer, J. 2008. Surface Waters: Ammonium is Not Ammonia. Integrated Crop Management News. Iowa State University. Julkaistu 21.4.2008. Viitattu 13.8.2015. Saatavilla:
<http://www.extension.iastate.edu/CropNews/2008/0421JohnSawyer.htm>

SFS-EN 2. 2000. Palojen luokitus. Suomen standardisoimisliitto.

SFS 3008. 2000. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto.

Sisäasiainministeriön asetus käsisammuttimien tarkastuksesta ja huollosta 917/2005, 10 §. 17.11.2005.

Talvitie, M. 2015. Yara keskeyttää Soklin kaivoshankkeen. Yle Uutiset 14.9.2015.

TOTAL Feuerschutz GmbH 2014. Käyttöturvallisuustiedote. Totalit G Cen. Saatavilla:

https://www.tyco.de/fileadmin/user_upload_germany/documents/sicherheitsdatenblaetter/pulver/TOTALIT_G_CEN_1_0_DE_DE.pdf

TUKES 2016a. Käsisammuttimet. Viitattu 6.8.2015. Saatavilla:

<http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Pelastustoimen-laitteet/Kasisammuttimet/>

TUKES 2016b. Pelastustoimen laitelain mukaiset käsisammutinliikkeet ja niiden vastuuhenkilöt-rekisteri. Viitattu 6.8.2015 Saatavilla:

<http://www.tukes.fi/fi/Rekisterit/Pelastustoimenlaitteet--rekisterit/>

Turvata Oy Ab 2011a. Käyttöturvallisuustiedote. Adex. Saatavilla:

http://www.turvanasi.fi/file_download/64/K%C3%A4ytt%C3%B6turvallisuustiedote+Adex.pdf

Turvata Oy Ab 2011b. Käyttöturvallisuustiedote. Glutex. Saatavilla:

http://www.turvanasi.fi/file_download/72/K%C3%A4ytt%C3%B6turvallisuustiedote+Glutex.pdf

Turvata Oy Ab 2011c. Käyttöturvallisuustiedote. Glutex Ultra. Saatavilla:

http://www.turvanasi.fi/file_download/73/K%C3%A4ytt%C3%B6turvallisuustiedote+Glutex+Ultra.pdf

Turvata Oy Ab 2011d. Käyttöturvallisuustiedote. Tropolar Forte. Saatavilla:

http://www.turvanasi.fi/file_download/81/K%C3%A4ytt%C3%B6turvallisuustiedote+Tropolar+Forte.pdf

Vaari, J. 2004. Sammutustekniikan luonnontieteelliset perusteet. Helsinki: Edita Publishing.

YaraBela AXAN n.d. Lannoite vehnälle ja öljykasveille. Yara Suomi Oy. Viitattu 2.11.2016. Saatavilla:

<http://www.yara.fi/lannoitus/tuotteet/yarabela/18ak-yarabela-axan/>

Yara Suomi Oy n.d. Tuotantolaitokset. Viitattu 26.5.15. Saatavilla:
<http://www.yara.fi/tietoa-yarasta/yara-global/production-sites/>

HAITALLISTEN AINEIDEN TESTAUSSELOSTE



TESTAUSSELOSTE
*Vesi
17.9.2015

15-16262 1 (2)
#1

Envor Group Oy
Voimalankatu 56
30420 FORSSA



Tilausno 239182 (X/S), saapunut 10.9.2015

NÄYTTEET

Lab.nro	Näytteen kuvaus
45935	Vesinäyte

MÄÄRITYSTULOKSET / NÄYTTEET

Määrittäminen	Yksikkö	45935
*Arseeni (kokonais)	µg/l	23
*Lyijy (kokonais)	µg/l	5,2
*Kadmium (kokonais)	µg/l	31
*Kromi (kokonais)	µg/l	520
*Kupari (kokonais)	µg/l	99
*Nikkeli (kokonais)	µg/l	70
*Sinkki (kokonais)	µg/l	760
*Elohopea(1)	µg/l	0,062

Merkintöjen selityksiä: P = määrittäminen kesken, E = ei tehty, ~ = noin, < = pienempi kuin, « = pienempi tai yhtäsuuri kuin, > = suurempi kuin, » = suurempi tai yhtäsuuri kuin.
*-merkitty on akkreditoitu menetelmä.

Heli Orakangas

Heli Orakangas
Ymp.asiantuntija(FM)

Tässä tutkimusselosteessa esitetyt testatulokset pätevät ainoastaan testatulle näytteelle. Akkreditointi ei koske lausuntoa. Liitteenä menetelmä-, mittausepävarmuus- ja määrittämisselitteet. Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaan.

Katuosoite Postiosoite Puhelin Telekopio/Sähköposti Alv.rek./enn.pid.rek.

Patamäenkatu 24 PL 265 (03) 246 265 Y 0214391-0
 33900 TAMPERE 33101 TAMPERE *(03) 246 1111 heli.orakangas@kvvy.fi
 **KOKEMÄENJOEN VESISTÖN**
VESIENSUOJELUYHDISTYS ry TESTAUSSELOSTE 15-16262 2 (2)
 Laboratorio *Vesi #1
 17.9.2015

MENETELMÄTIEDOT

Määrittäminen	Menetelmän nimi ja tutkimuslaitos (suluissa)
*Arseeni (kokonais)	SFS-EN ISO 17294-1:2006 ja SFS-EN ISO 17294-2:2005 (TL25)
*Lyijy (kokonais)	SFS-EN ISO 17294-1:2006 ja SFS-EN ISO 17294-2:2005 (TL25)
*Kadmium (kokonais)	SFS-EN ISO 17294-1:2006 ja SFS-EN ISO 17294-2:2005 (TL25)
*Kromi (kokonais)	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif. (TL25)
*Kupari (kokonais)	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif. (TL25)
*Nikkeli (kokonais)	SFS-EN ISO 11885, 2009 modif. (TL25)
*Sinkki (kokonais)	SFS-EN ISO 11885, 2009; SFS-EN ISO 15587-2, 2002 (TL25)
*Elohopea(1)	SFS-EN ISO 17852:2008 (TL25)

TUTKIMUSLAITOSTIEDOT

Tunnus	Tutkimuslaitoksen nimi
TL25	KVVY/Tampere

MITTAUSEPÄVARMUUSTIEDOT

Määrittäminen	Näyte	Tuloksen epävarmuus	Määrittämisajankohta
*Arseeni (kokonais)	2015/45935	±15 %	14.9.2015
*Lyijy (kokonais)	2015/45935	±20 %	14.9.2015
*Kadmium (kokonais)	2015/45935	±20 %	14.9.2015
*Kromi (kokonais)	2015/45935	±25 %	14.9.2015
*Kupari (kokonais)	2015/45935	±22 %	14.9.2015
*Nikkeli (kokonais)	2015/45935	±20 %	14.9.2015
*Sinkki (kokonais)	2015/45935	±25 %	14.9.2015
*Elohopea(1)	2015/45935	±25 %	16.9.2015

Tässä tutkimusselosteessa esitetyt testatulokset pätevät ainoastaan testatulle näytteelle. Akkreditointi ei koske lausuntoa. Liitteenä menetelmä-, mittausepävarmuus- ja määrittämisajankohdat. Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaan.