



**KALSIUMALUMIINISULFAATTIBELIITTISEMENTIN (CSAB)
VALMISTUS LABORATORIO-OLOSUHTEISSA**

Petri Lehtonen

**PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA
TEKNILLINEN TIEDEKUNTA
KANDIDAATINTYÖ
2018**



**KALSIUMALUMIINISULFAATTIBELIITTISEMENTIN (CSAB)
VALMISTUS LABORATORIO-OLOSUHTEISSA**

Petri Lehtonen

Ohjaajat: Eetu-Pekka Heikkinen & Pekka Tanskanen

**PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA
TEKNILLINEN TIEDEKUNTA
KANDIDAATINTYÖ**

2018

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopinnot (lisensiaatintyö)	
Tekijä Lehtonen, Petri Tapani		Työn ohjaaja yliopistolla Heikkinen, Eetu-Pekka, TkT Tanskanen, Pekka, FM	
Työn nimi Kalsiumalumiinisulfaattibeliittisementin (CASB) valmistus laboratorio-olosuhteissa			
Opintosuunta	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Toukokuu 2018	Sivumäärä 20 s.
Tiivistelmä <p>Tässä kandidaatintyössä tutkittiin kalsiumalumiinisulfaattibeliittisementin (CASB) valmistusta kierrätysmateriaaleista laboratorio-olosuhteissa sekä perehdyttiin erilaisten ekosementtien valmistukseen ja raaka-aineisiin. Työn tavoitteena oli selvittää ekologisempaa vaihtoehtoa perinteiselle Portland-sementille (OPC).</p> <p>Kirjallisuusselvityksessä tutkittiin yleisimpiä Portland-sementin valmistuksessa käytettäviä seosaineita keskittyen erityisesti sekundäärisiin raaka-aineisiin. Eri materiaalien osalta tarkasteltiin niiden alkuperää, soveltuvuutta ja haasteita. Selvityksessä pyrittiin kartoittamaan valmistetun sementin ominaisuuksia, kun seosaineiden osuus oli yli puolet kokonaismassasta.</p> <p>Työn kokeellisessa osassa valmistettiin CSAB-sementtiä kolmella erilaisella raaka-ainekoostumuksella ja tutkittiin niiden sisältämiä faaseja. Kokeiden näytteisiin pyrittiin saamaan tietynlaiset faasiosuudet yeelimiittiä ja larniittia käsittelemällä ne kammiouunissa. Lopuksi näytteiden koostumusta analysoitiin XRD-menetelmällä.</p>			
Muita tietoja			

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Merkinnät ja lyhenteet

1 Johdanto	5
2 Portlandsementti.....	6
2.1 Portlandsementin valmistus	6
2.2 Portlandsementin ympäristövaikutukset	6
3 Portlandsementin jatkaminen eri seos- ja lisäaineilla	7
3.1 Masuunikuona (GGBS).....	7
3.2 Lentotuhka.....	8
3.3 Potosolaani	8
3.4 Kierrätyslasi	9
3.5 Hiilinanoputket.....	9
4 Kokeellinen tutkimus	10
4.1 Koejärjestelyt	10
4.2 Mittaukset ja sementtiklinkkerin valmistelut	11
4.3 Analysointi	12
5 Tulokset.....	14
5.1 XRD-tulokset	14
5.2 Tulosten tarkastelu	17
6 Yhteenveto	18
7 Lähdeluettelo.....	19

MERKINNÄT JA LYHENTEET

Lyhenteet

CSAB	Kalsiumalumiinisulfaattibeliittisementti
GGBS	Jauhettu masuunikuona
m-%	massaprosentti
OPC	Portlandsementti
PPC	Portland-potsolaani sementti
XRD	Röntgendiffraktio

Faasit

Lyhenne	Kemiallinen kaava	Kemiallinen nimi	Mineraali
A	Al_2O_3	Alumiinioksidi	Korundi
C	CaO	Kalsiumoksidi	Kalkki
C_4A_3S	$4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$	Kalsiumalumiinisulfaatti	Yeelimiitti
CS	$CaO \cdot SiO_2$	Kalsiumsilikaatti	Wollastoniitti
β - C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	Dikalsiumsilikaatti	Larniitti
γ - C_2S	γ - $2CaO \cdot Si$	Dikalsiumsilikaatti	Kalsio-oliviini
CS	$3CaO \cdot SiO_2$	Kalsiumsulfaatti	Anhydriitti
S	SiO_2	Piiksid	Kristobaliitti

Komponentit

Lyhenne	Kemiallinen kaava	Kemiallinen nimi
A	Al_2O_3	Alumiinioksidi
C	CaO	Kalsiumoksidi
Si	SiO_2	Piidioksidi eli silika
S	SO_3	Rikkitrioksidi

1 Johdanto

Betoni on nykyään yksi käytetyimmistä rakennusmateriaaleista sen kestävyden, muovattavuuden ja hyvän saatavuutensa ansiosta. Sitä valmistetaan sekoittamalla runkoainetta, vettä ja sementtiä. Kriittisin betonin ominaisuuksiin vaikuttava komponentti on sementti, jonka koostumuksesta on lukuisia variaatioita. Yleisin käytetty sementtilaatu on portlandsementti sen hyvän saatavuuden ja kehittyneen valmistusprosessin vuoksi. Valitettavasti prosessi on erittäin energiantensiivinen ja klinkkerin muodostuminen vapauttaa runsaasti hiilidioksidia, jonka seurauksena sementtiteollisuus aiheuttaa arviolta noin 5 % maailman hiilidioksidipäästöistä. Tämän lisäksi betonin ja sementin kulutus on ollut kasvussa jo useamman vuosikymmenen ajan eikä muutosta ole havaittavissa.

Ekosementeillä tarkoitetaan vaihtoehtoisesta materiaalista tuotettua sementtiä, jonka valmistus ei aiheuta suuria hiilidioksidipäästöjä. Erilaisten sementtilajien kirjo on erittäin laaja, mutta portlandsementin korvaaminen on vaikeaa, koska se on usein ominaisuuksiltaan parempaa ja sen raaka-aineita on erittäin hyvin saatavilla ympäri maailmaa. Tuotetun sementin ympäristövaikutuksia voidaan vähentää myös seostamalla siihen erilaisia lisäaineita. Nämä lisäaineet eivät yksinään sovellu käytettäväksi sementin korvikkeena, mutta sopivassa suhteessa ne voivat jopa parantaa valmiin seoksen kestävyttä.

Kalsiumalumiinisulfaattibeliittisemetti (CSAB) vaikuttaa lupaavalta vaihtoehdolta sementtilajiksi, jonka valmistuksen hiilidioksidipäästöt ovat portlandsementtiä alhaisemmat. Sitä voidaan valmistaa esimerkiksi kalsiumsulfaatista, jauhetusta kalkista ja alumiinioksidista 1250 °C:n lämpötilassa eli noin 200 °C matalammassa lämpötilassa kuin portlandsementin klinkkerin muodostumiseen vaadittava lämpötila. Puhtaiden kemikaalien lisäksi valmistuksessa voidaan käyttää eri teollisuudenalojen jätevirtoja raaka-aineena, joka parantaisi valmistuksen kannattavuutta ja tarjoaisi mahdollisuuden teollisuuden sivuvirtojen hyödyntämiseen. (Winnefeld et. al. 2010)

Tämän työn tavoitteena on valmistaa CSAB-sementtiä laboratorio-olosuhteissa ja samalla harjoitella tutkimuslaitteiden käyttöä. Kirjallisen osuuden tavoitteena on ensin tutustua sementtiteollisuuteen, jonka jälkeen perehtyä erilaisten ekosementtien ominaisuuksiin ja niiden soveltuvuuteen portlandsementin korvaajana.

2 Portlandsementti

2.1 Portlandsementin valmistus

Portlandsementin (OPC) pääraaka-aineena käytetään yleensä kalkkikiveä, sen sisältämän kalsiumkarbonaatin vuoksi (CaCO_3). Louhittu kalkkikivi täytyy murskata ja hienontaa jauheeksi reagoivuuden parantamiseksi. Suomalainen kalkkikivikanta on kuitenkin yksi maailman kovimmista, jonka takia sen hienontaminen vaatii paljon energiaa.

Kalsiumkarbonaatin lisäksi OPC:n valmistuksessa käytetään yleisesti piidioksidia (SiO_2), alumiinioksidia (Al_2O_3) sekä rautaoksidia (Fe_2O_3), joita saadaan yleisesti kalkkivilouhosten sivukivestä tai teollisuuden sivutuotevirroista. Kiviaines murskataan, hienonnetaan ja lajitellaan koostumuksen mukaisesti. Raaka-aineet annostellaan reseptin mukaisesti, sekoitetaan ja esilämmitetään sykloneissa. Seos syötetään kiertouuniin, jossa ne reagoivat muodostaen kalsiumyhdisteitä. Lämpötilan noustessa noin $1400\text{ }^\circ\text{C}$:een komponentit sintraantuvat sementtiklinkkereiksi. Seos jäädytetään nopeasti ilmapirran avulla $200\text{ }^\circ\text{C}$:een, jolloin se saa soraamisen ulkomuodon. Ennen varastointia ja pakkaamista seos täytyy jauhaa homogeeniseksi seokseksi tasaisen reaktiivisuuden takaamiseksi. (Virola et. al., 2000; Finnsementti 2017)

2.2 Portlandsementin ympäristövaikutukset

Tällä hetkellä OPC:n valmistus on yksi suurimmista hiilidioksidipäästöjen aiheuttajista. Yhden perinteisen OPC-tonnin valmistuksessa vapautuu noin 0,9 tonnia hiilidioksidia. Suurin osa hiilidioksidipäästöistä on peräisin kalkkikiven hajoamisista kemiallisessa reaktiossa, joka on olennainen osa klinkkerin muodostumisessa. Prosessin toiseksi suurin päästöjen aiheuttaja on kiertouunin lämmitys, jonka polttoaineena käytetään yleisesti kivihiiiltä. Modernit kiertouunit ovat kuitenkin huomattavasti edeltäjiään energiatehokkaampia, joka on merkittävästi vähentänyt päästöjä. Myös kovan kalkkikiven louhinta ja murskaaminen kuluttaa runsaasti energiaa ja lisää siten prosessin hiilijalanjälkeä.

3 Portlandsementin jatkaminen eri seos- ja lisäaineilla

Sementin valmistuksesta aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi perinteistä OPC-sementtiä usein jatketaan erilaisilla seosaineilla. Niiden avulla voidaan myös muokata valmistettavan betonin ominaisuuksia ja yhdistelemällä eri seosaineita OPC:n osuutta voidaan huomattavasti vähentää. Lisäaineita käytetään betonin ominaisuuksien parantamiseen, mutta niitä tarvitaan murto-osa muihin betonin komponentteihin verrattuna. Yleisimpiä seosaineita on erilaiset tuhkat, poltetu kiviaines ja lasimaiset materiaalit. Tässä luvussa on esitelty yleisimpiä vaihtoehtoja, joiden lisäksi on olemassa myös muita vaihtoehtoja kuten öljyliusketuhka.

3.1 Masuunikuona (GGBS)

Jauhettu masuunikuona (GGBS) on yksi yleisimmistä perinteisen OPC-sementin lisäaineista ja sitä tuotettiin vuonna 2015 arviolta 300-360 miljoonaa tonnia. Tällä hetkellä kuonalle ei ole juurikaan ole muita kilpailevia teollisia käyttökohteita, joten sen saatavuus tulevaisuudessakin on melko varmaa. Kuona on lasimaista rakeista raudantuotannon sivutuotetta, joka koostuu pääasiassa erilaisista pii- ja metallioksidoista. Jotta kuonaan saataisiin muodostumaan haluttuja kalsiumalumiinisilikaateja, sula tulee jäädyttää nopeasti alle 800 °C:een. Liian hitaasti jäähdytettäessä kuonaan voi kiteytyä huonosti reagoivia ja hydratoituvia merwiniittiä tai meliliittiä. Hienoksi jauhettuna GGBS käyttäytyy sementille tyypillisin tavoin. (Siddique et. al. 2012; Oner A. et. al. 2007)

Yleisesti sementin ja GGBS:n sekoitussuhteena on käytetty 1:1, sillä sen on todettu olevan helposti mitattavissa teollisessa mittakaavassa ja lähellä optimaalista sekoitussuhdetta. Masuunikuonan vaikutuksia sementtiteollisuudessa on tutkittu melko laajasti ja se on samalla yksi käytetyimmistä seosaineista. GGBS-sementti kuivuu tavallista OPC-sementtiä hitaammin, mutta kuivuttuaan sen on huomattu saavuttavan yhtä hyvän tai paremman lujuuden. Monissa vertailuissa kuonajauheen on huomattu parantavan sementin ominaisuuksia kuten sulfaattikestävyyttä ja puristuslujuutta. Toisaalta korkea GGBS-pitoisuus voi heikentää valmistetun betonin mekaanista kestävyyttä ja voi aiheuttaa epätoivottuja reaktioita joidenkin kemikaalien, kuten jäänsulatussuolan, kanssa. (FHWA 2017)

3.2 Lentotuhka

Lentotuhkaa syntyy voimalaitoksissa, jotka käyttävät kivihiiltä polttoaineenaan. Kevyt ja hienojakoinen lentotuhka poistuu kattilasta savukaasujen mukana, josta se voidaan erottaa ja kerätä talteen suodattimien avulla. Lentotuhkaa käytetään jo paljon sementin seosaineena, mutta se soveltuu myös maanrakennukseen ja asfaltin täyteaineeksi. Sementin valmistuksen kannalta ongelmallisinta on lentotuhkan kemiallinen koostumus, sillä se voi vaihdella merkittävästi erilaisten kivihiililajien mukaan. Yleisesti voidaan todeta, että kaikilla lentotuhkalaaduilla voidaan korvata kolmannes OPC:n massasta ja saavuttaa vielä kilpailukykyisiä ominaisuuksia. Huonosti reagoivat tuhkalaadut kuitenkin hidastavat merkittävästi jähmettymistä. Samanlaisia ongelmia on myös havaittavissa parempien tuhkalaatujen kanssa suurissa pitoisuuksissa, mutta pitkän ajan kuluttua lujuus vastaa OPC:n vahvuutta. Hitauden vuoksi sen hyödynnettävyys on kuitenkin melko rajoittunutta. Reaktiivisuutta voidaan kuitenkin parantaa esimerkiksi hienojakoisen piidioksidin avulla, jolloin sementin reaktio ja ominaisuudet ovat melkein identiset OPC:n kanssa. (Carette et. al. 1993; Li 2004)

3.3 Potsolaani

Potsolaania on kaikki vulkaaninen materiaali, kuten vulkaaninen tuhka, hohkakivi ja ennen kaikkea hienoksi jauhettu vulkaaninen lasi. Sitä on käytetty sementtimäisissä valmisteissa antiikin ajoista lähtien ja sen vuoksi puhdasta potsolaanisementtiä usein käytetään historiallisten rakennusten entisöinnissä. OPC-sementti on kuitenkin kestävyysominaisuuksiltaan parempaa kuin potsolaanisementti ja sen vuoksi yleisempää moderneissa rakennuksissa. Hiilijalanjäljen pienentämiseksi potsolaania voidaan käyttää OPC:n jatkeena. Materiaali on huokoista lasimaista ainetta, joka on luonteeltaan helposti muokattavaa ja erittäin reaktiivista. (Cáchová et. al. 2016)

Portland-potsolaanisementin (PPC) valmistuksessa vapautuu huomattavasti vähemmän hiilidioksidia kuin OPC-sementissä. PPC-sementti kuitenkin kovettuu huomattavasti OPC-sementtiä hitaammin, mutta lopulta sen avulla saavutetaan samat lujuusominaisuudet. PPC-sementin ongelmia on yritetty ratkaista lisäämällä seokseen lentotuhkaa, joka puolestaan nopeuttaa jähmettymistä. Potsolaanin osuus PPC-sementissä on yleisesti melko alhainen, jottei muodostuneen sementin ominaisuudet eivät heikkene huomattavasti. (Ghrici et. al. 2007)

3.4 Kierrätyslasi

Kierrätyslasiä yleensä käytetään uuden lasin valmistuksessa, mutta sitä voidaan myös käyttää sementin lisäaineena. Erilaisilla lasityypeillä voi olla erilaisia vaikutuksia sementin ominaisuuksiin, mutta ikkunoissa ja astioissa käytettävän lasin ominaisuuksia on tutkittu eniten sen suuren tarjonnan vuoksi. Yleensä erilaiset lasijauheet muistuttavat reaktiivisilta ominaisuuksiltaan paljolti potsolaania, mutta jotkin lasityypit voivat myös aiheuttaa betonia murentavia kemiallisia reaktioita. (Bignozzi et. al. 2015)

Lasipitoisuutta nostamalla sementtiseoksessa voidaan vähentää veden tarvetta huomattavasti, mutta korkeina pitoisuuksina se heikentää lopullista kestävyyttä ja samalla hidastaa lopullista jähmettymistä. Suuren tarjonnan vuoksi kierrätyslasi on ympäristöystävällinen vaihtoehto sementin jatkamiseen, mutta huonon reaktiivisuuden vuoksi sen osuutta ei voi nostaa korkeiksi. (Aliablo et. al. 2016)

3.5 Hiilinanoputket

Hiilidioksidipäästöjen vähentämisen lisäksi eri sementin seosaineilla voidaan tavoitella parempia ominaisuuksia sementille. Lisäämällä hiilinanoputkia muiden seosaineiden ohella voidaan huomattavasti vahvistaa sementin varhaista kestävyyttä sekä lopullista lujuutta. Huomattavaa on, että nanoputkia tarvitaan ainoastaan noin 0,05 % sementin kokonaismassasta eli sitä ei voida käyttää sementin ympäristövaikutusten vähentämiseen. Nanoputket kuitenkin soveltuvat ominaisuuksiltaan myös moneen muuhun tarkoitukseen kuten nanorobotteihin ja sähkönjohteeksi, joten niille on markkinoilla erittäin kova kysyntä. Niitä ei myöskään synny minkään prosessin sivutuotteena vaan niitä usein valmistetaan räätälöitynä tiettyyn tarkoitukseen. Tämän vuoksi nanoputkia käytetään erittäin harvoin sementtiteollisuudessa, koska sen edut eivät kuitenkaan ole niin ylivertaiset hintaansa verrattuna. (Siddique et. al. 2014)

4 Kokeellinen tutkimus

4.1 Koejärjestelyt

Kokeet ovat osa sarjaa, jonka toinen puoli on julkaistu Plosilan (2017) kandintyössä. Tässä työssä ei käsitellä Plosilan työssä esiteltyjä tuloksia. Työn tarkoitus oli tutkia, miten CSAB-tyyppistä sementtiklinkkeriä voidaan valmistaa hyödyntäen jätekipsisakkaa raaka-aineena. Taulukossa 1 näkyy kolmen suoritettujen kokeiden tavoitteelliset yeelimiitin ja larniitin faasisuhteet ja taulukossa 2 lopullinen kemiallinen koostumus. Taulukon arvot on saatu jakamalla kemiallisen komponentin moolimassa yeelimiitin tai larniitin moolimassalla ja kertomalla saatu tulos kyseisen faasin prosenttiosuudella.

Taulukko 1. Kokeiden tavoitteelliset faasisuudet

Näyte	Näytekoodi	Faasisuudet
1	Ye30La70	30% yeelimiittiä ja 70% larniittia
2	Ye20La80	20% yeelimiittiä ja 80% larniittia
3	Ye10La90	10% yeelimiittiä ja 90% larniittia

Taulukko 2. Suunnitellut faasisuudet ja laskennalliset kemialliset koostumukset

Näytekoodi	SiO_2 (m-%)	CaO (m-%)	Al_2O_3 (m-%)	SO_3 (m-%)	Σ (m-%)
Ye30La70	24,41	56,61	15,04	3,94	100,0
Ye20La80	27,90	59,45	10,02	2,62	99,99
Ye10La90	31,39	62,28	5,01	1,31	99,99

Kokeet suoritettiin samanaikaisesti Pekka Plosilan kandidaatintyön kokeiden Ye60La40, Ye50La50 ja Ye40La60 kanssa (Plosila 2017).

4.2 Mittaukset ja sementtiklinkkerin valmistelut

Kokeissa ei käytetty raaka-aineina kierrätysmateriaaleja, vaan käytetyt raaka-aineet valittiin vastaamaan haluttujen sementtiklinkkerien koostumusta. Kokeessa käytettiin raaka-aineena piidioksidia, kalkkia, alumiinioksidia ja kalsiumsulfaattia, jotka kaikki ovat puhtaita laboratoriokemikaaleja. Kalsiumoksidi kalsinoitiin uunissa ennen mittauksia ylimääräisen kosteuden poistamiseksi.

Taulukko 3. Mitattavien kemikaalien massaprosentti osuudet.

Näytekoodi	SiO_2 (m-%)	CaO (m-%)	Al_2O_3 (m-%)	$CaSO_4$ (m-%)	SUM (m-%)
Ye30La70	24,41	53,85	15,04	6,69	99,99
Ye20La80	27,90	57,61	10,02	4,46	99,99
Ye10La90	31,39	61,36	5,01	2,23	99,99

Raaka-aineet punnittiin tarkkuusvaa'an ja kertakäyttöisten alustojen avulla mahdollisimman tarkasti ja asetettiin upokkaaseen. Upokkaihin pyrittiin saamaan komponenteille 40 gramman kokonaismassa. Taulukossa 4 on ilmaistuna laskemalla saatu tavoitearvo sekä toteutunut punnitus. Punnituksen arvoissa voi olla jonkun verran epätarkkuutta punnitusalustalle mahdollisesti jääneiden jäämien vuoksi.

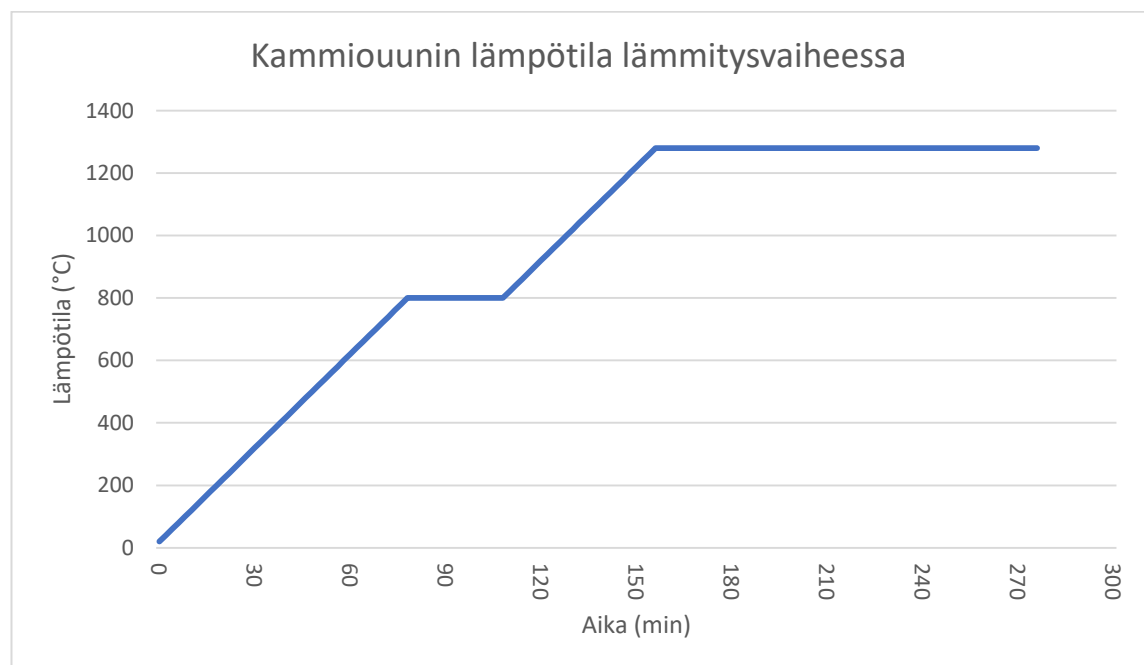
Taulukko 4. Laskennallinen ja toteutunut punnitus näytteille. Tähdellä (*) on merkitty toteutunut punnitus.

Näytekoodi	SiO_2 g	CaO g	Al_2O_3 g	$CaSO_4$ g	SUM g
Ye30La70	9,76	21,54	6,02	2,67	39,99
Ye30La70*	9,76	21,55	6,01	2,66	39,98
Ye20La80	11,16	23,04	4,01	1,78	39,99
Ye20La80*	11,15	23,02	4,01	1,79	39,97
Ye10La90	12,56	24,54	2,00	0,89	39,99
Ye10La90*	12,55	24,54	2,01	0,89	39,99

Näytteet pyrittiin saamaan mahdollisimman tasalaatuisiksi sekoittamalla kemikaaleja upokkaassa ja lopuksi seos paineltiin tiiviiksi metallilusikan avulla. Valmiit upokkaat aseteltiin kammiouuniin ja ajettiin taulukossa 5 ja kuvassa 1 kuvatun ohjelman mukaisesti.

Taulukko 5. Kokeissa käytetty kammiouunin lämmitysohjelma.

Ohjelma	Lämmitys	Pito	Lämmitys	Pito	Jäähdytys
Ramppi 1	10 °C/min	30 min	10 °C/min	120 min	Uunin mukana
	800 °C:een	800 °C:ssa	1280 °C:een	1280 °C:ssa	



Kuva 1. Lämmitysohjelma graafisesti kuvattuna.

Kammiouunin jälkeen näytteet varastoitiin huoneenlämmössä analysointia varten.

4.3 Analysointi

Jäähtyneet näytteet irrotettiin upokkaista käsin käyttäen metallilusikkaa ja lopulta upokkaiden seinät kaavittiin puhtaksi käyttäen timanttiporan terää. Koska XRD-laitteisto tunnistaa parhaiten hienojakoisia partikkeleita, täytyi näytteet hienontaa akaattihuhmareella hienoksi jauheeksi. Hienonnettu aines kerättiin huolellisesti talteen ja näytteiden jauhamiseen käytetyt työkalut puhdistettiin ennen seuraavan näytteen käsittelyä.

Näytteiden faasikoostumuksia tutkittiin XRD-laitteiston avulla. XRD-laite lähettää monokromaattista röntgensäteilyä kohti kidemäisiä partikkeleita, joista säteily hajoaa eri intensiteetillä, mikäli säteiden kulma on kyseiselle aineelle sopiva. Vaihtamalla systemaattisesti säteiden kulmaa, saadaan selville kaikki diffraktiohuiput ja siten laaja käsitys kiteisen aineen koostumuksesta. Röntgensäteily diffraktio kiteistä saadaan Braggin lain avulla kaavan (1) mukaisesti.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

jossa n tarkoittaa heijastuksen kertalukua, λ säteilyn aallonpituutta, d heijastustasojen keskeistä välimatkaa ja θ säteilykulman suuruutta.

Analyysissä käytetty XRD-laitteisto oli Rigaku SmartLab 9 kW, jossa röntgensäteily tuotettiin Co-röntgenputkella. Näytteiden faasikoostumusten määrittelyssä käytettiin Rigaku PDXL2 -ohjelmistoa. Näytteiden faasikoostumukset määriteltiin Rietveld-menetelmällä.

XRD-laitteessa käytetyt mittausparametrit on esitetty taulukossa 6.

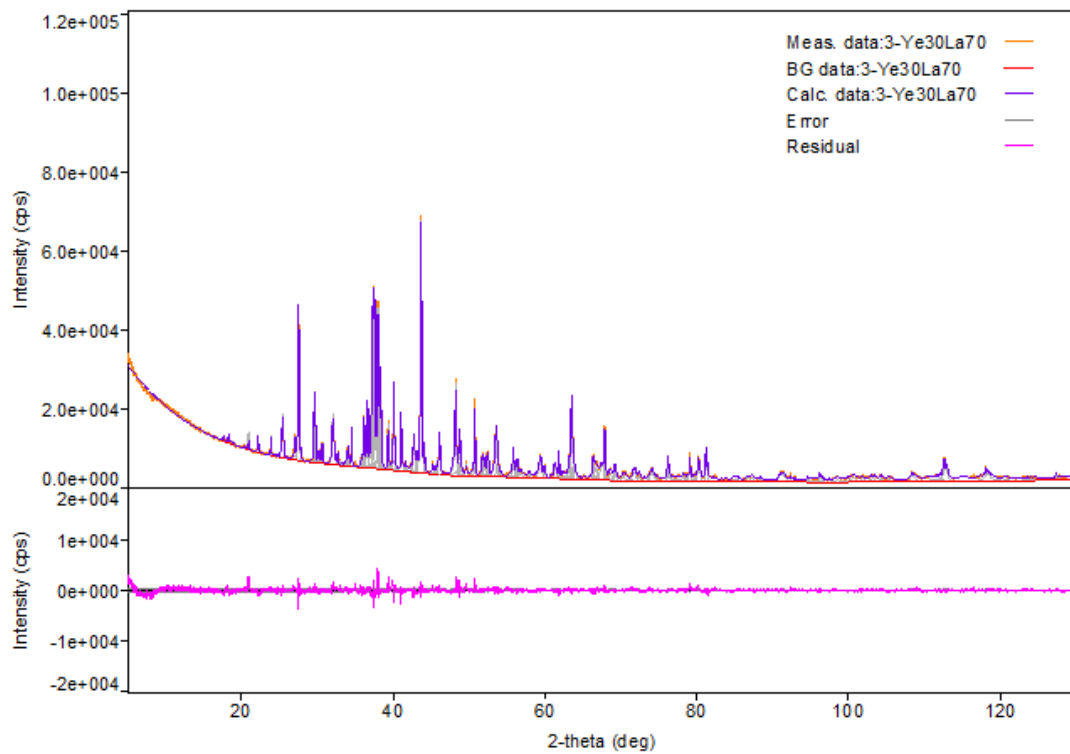
Taulukko 6. Käytetyt mittausparametrit.

Röntgensäde	40 kV, 135 mA
Pyyhkäisy	6,14237 °/min
Askeleen leveys	0,0200°
Mittauskulmaväli	0,0000-130,0000°

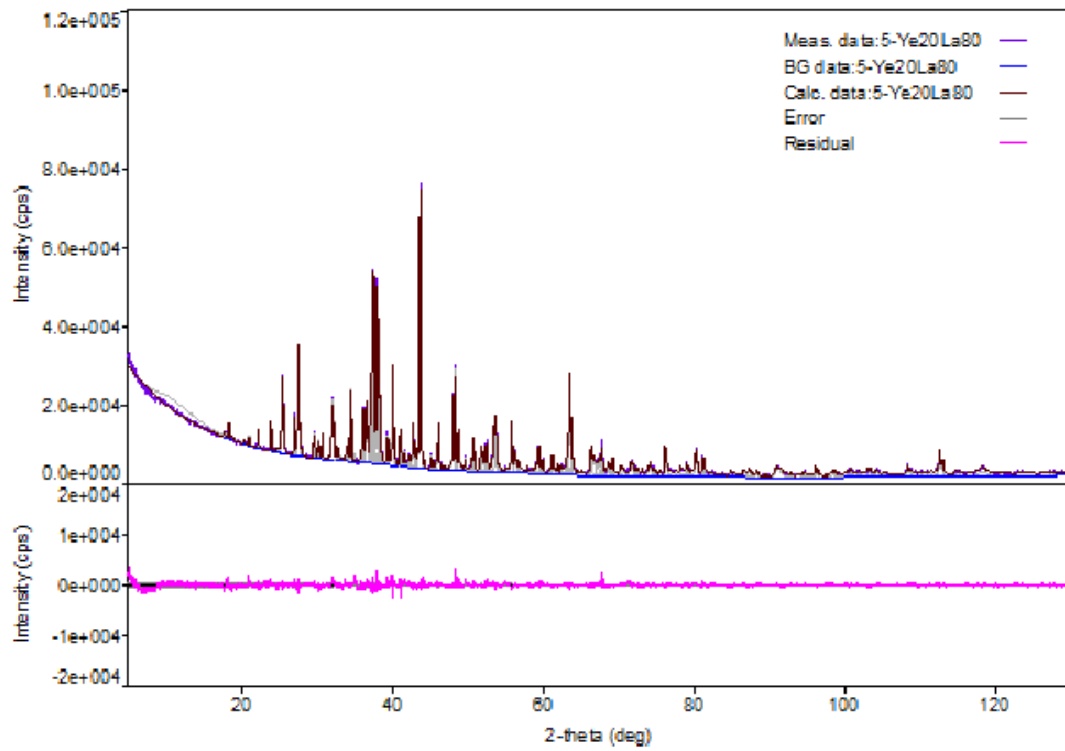
5 Tulokset

5.1 XRD-tulokset

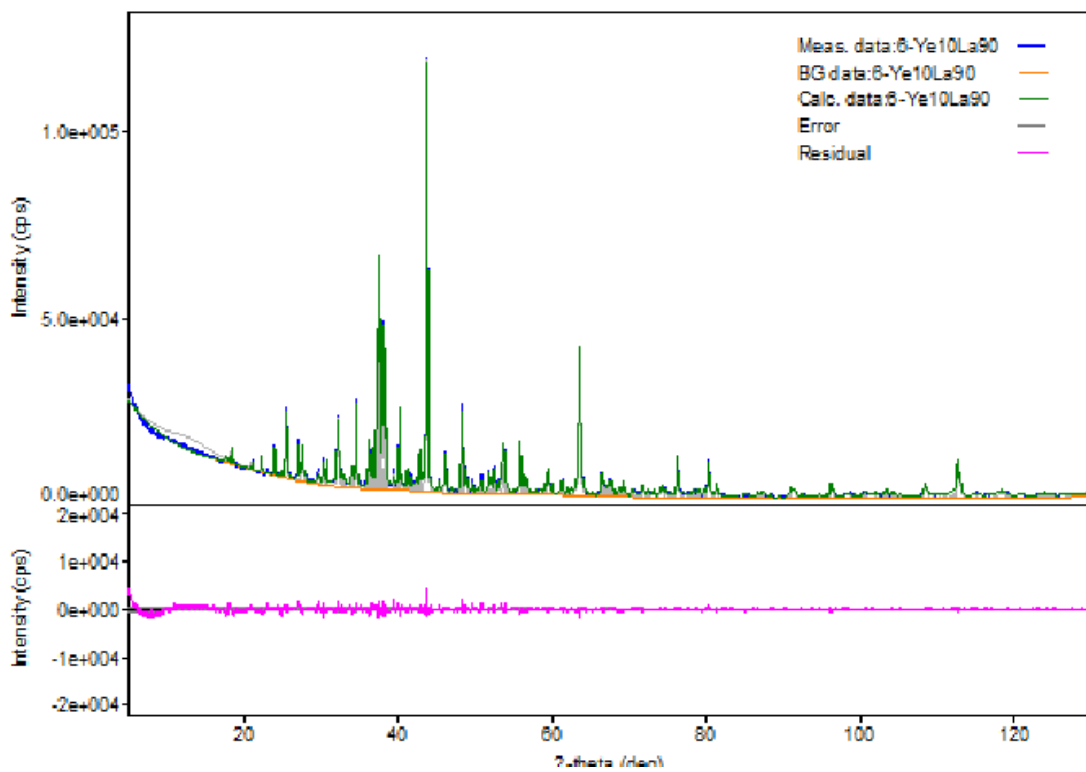
Kuvissa 2, 3 ja 4 on esitelty sementtiklinkkereistä otettujen näytteen XRD-kuvaajat. Kuvaajista nähdään millä kulmalla heijastuneessa säteilyssä ovat suurimmat intensiteettihiipit. Näistä kohdista voidaan päätellä kiteisessä näytteessä olevat faasikoostumukset ja klinkkerin koostumus. Kuvien 2-4 pohjalta lasketut faasikoostumukset on kuvattu taulukossa 5. Kuvassa 5 on verrattu kokeissa saavutettuja analysoituja faasikoostumuksia tavoiteltuihin.



Kuva 2. Näytteen 1 XRD-kuvaaja (Ye30La70).



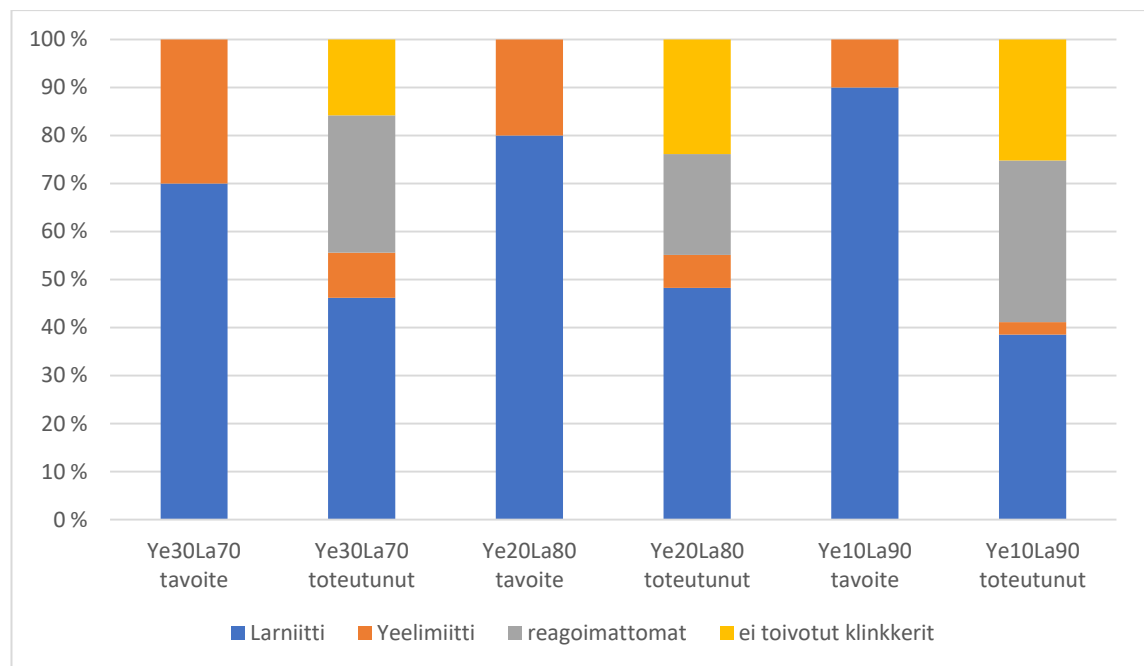
Kuva 3. Näytteen 2 XRD-kuvaaja (Ye20La80).



Kuva 4. Näytteen 3 XRD-kuvaaja (Ye10La90).

Taulukko 5. Näytteiden toteutuneet faasikoostumukset massaprosentteina.

Faasi	Ye30La70 (m-%)	Ye20La80 (m-%)	Ye10La90 (m-%)
Larniitti	46,2	48,2	38,5
Yeelimiitti	9,39	6,88	2,57
Kalkki	10,44	10,31	19,07
Kristobaliitti	8,2	6,3	3,4
Korundi	7,64	3,53	1,32
Kalkio-oliviini	6,12	11,16	12,90
Wollastoniitti	5,9	7,85	9,82
Gehleniitti	3,8	4,9	2,5
Anhydriitti	2,29	0,91	9,9

**Kuva 5.** Näytteiden toteutuneet koostumukset verrattuna suunniteltuun koostumukseen. Reagoimattomia aineita olivat kalkki, kristobaliitti, korundi ja anhydriitti. Ei toivottuja klinkkereitä olivat gehleniitti, wollastoniitti ja kalsio-oliviini.

5.2 Tulosten tarkastelu

Näytteissä onnistuttiin muodostamaan haluttuja sementtiklinkkereitä yeelimiittiä sekä larniittia, mutta niiden pitoisuudet poikkeavat huomattavasti tavoitteesta. Kuten kuvasta 5 nähdään, suuri osa raaka-aineista on jäänyt reagoimatta. Näytteistä esiintyy huomattavan paljon kalkkia, kristobaliittia, korundia ja anhydriittiä. Näytteistä löytyi myös ei-toivottuja faaseja eli gehleniittiä, wollastoniittiä sekä kalsio-oliviinia. Huono reagoivuus ja epäsuotuisat reaktiot johtuvat todennäköisesti epätasaisesta raaka-ainejakaumasta. Huolellisempi jauheiden sekoitus olisi voinut parantaa huomattavasti tuloksia. Valitsemalla raaka-aineiden punnitusjärjestys paremmin olisi mahdollista myös helpottaa sekoitusta ja siten saatu näytteestä homogeenisempi. On myös mahdollista, että lämmitysohjelma on suosinut kokeen kannalta ei-toivottuja reaktioita, jolloin muodostui suunnitellusta poikkeavia faaseja.

Ensimmäinen (Ye30La70) ja toinen (Ye20La80) näyte onnistuivat huomattavasti paremmin kuin kolmas (Ye10La90) näyte. Ensimmäisessä näytteessä oli paras larniitin saanto massaprosentteina laskettuna, mutta siinäkin larniittia muodostui vain 66,08 m-% tavoitellusta massasta. Toisessa näytteessä puolestaan oli paras yeelimiitin saanto, mutta tulosta ei siltikään voi pitää lähellekään hyvänä, sillä näytteessä oli yeelimiittiä vain 34,40 m-% tavoitellusta massasta. Näiden kahden näytteen yeelimiitti- ja larniittisaanto muistutti huomattavasti toisiaan, mutta reagoimattomien ja ei-toivotujen faasien suhteet poikkevat huomattavasti toisistaan.

Kolmas näyte on kuitenkin onnistunut huonoiten kaikilla mittapuilla mitatessa. Sen yeelimiitti- ja larniittisaanto suhteessa tavoiteltuun massaan olivat selkeästi heikompia kuin kahdella muulla näytteellä. Reagoimatta jääneiden raaka-aineiden ja ei-toivotujen reaktioidenkin osuus oli huomattavasti suurempi. Varsinkin kalkki ja anhydriitti ovat jääneet kolmannessa näytteessä reagoimatta lähes totaalaisesti. Kalkki oli myös kahden ensimmäisen näytteen ongelmallisin raaka-aine, sillä molempien näytteiden koostumuksesta noin 10 m-% oli kalkkia.

6 Yhteenveto

Tämän työn tavoitteena oli valmistaa CSAB-sementtiä laboratorio-olosuhteissa ja samalla harjoitella tutkimuslaitteiden käyttöä. Kirjallisen osuuden tavoitteena oli ensin tutustua sementtiteollisuuteen, jonka jälkeen perehtyä erilaisten ekosementtien ominaisuuksiin ja niiden soveltuvuuteen portlandsementin korvaajana.

Kirjallisuuden perusteella valittiin joukko yleisimpiä portlandsementin lisä- ja seosaineita ja esiteltiin niiden ominaisuuksia ja käytettävyyttä. Kartoituksessa huomattiin, että erilaisia vaihtoehtoja on tutkittu laajasti, jonka vuoksi työssä käsiteltävien seos- ja lisäaineiden määrää rajattiin. Tutkimuksessa huomattiin, että seosaineen osuutta nostamalla voidaan parantaa sementin ympäristöystävällisyyttä, mutta samalla joudutaan tinkimään lujuus- ja kestävyysominaisuuksista.

Kokeellisessa osassa suoritettiin koesarja, joiden tarkoituksena oli valmistaa CSAB-sementtiä erilaisilla yeelimiitin ja larniitin faasiosuuksilla laboratorio-olosuhteissa puhtaista raaka-aineista. CSAB-sementtiklinkkerien valmistuksessa käytettiin kammionuunia, joka oli ohjelmoitu klinkkerin muodostumiselle suotuisat olosuhteet. Saadut näytteet hienonnettiin ja analysoitiin XRD:llä. Kokeissa onnistuttiin muodostamaan yeelimiittiä ja larniittiä, mutta faasien osuudet jäivät huomattavasti tavoitteesta. Osa raaka-aineista oli jäänyt reagoimatta ja osa oli reagoinut ei-tavoitelluksi faasiksi.

7 Lähdeluettelo

Aliablo A., Elmoaty M. & Aboshama Y. 2016, "Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete" *Construction and Building Materials* 124 (2016), s.866-877

Ampadu K.O. & Torii K. 2000, "Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes", *Cement and Concrete Research* 31 (2001), s. 431-436

Bignozzi M.C., Sacconi A., Barbieri L. & Lancellotti I. "Glass waste as supplementary cementing materials: The effects of glass chemical composition" *Cement & Concrete Composites* 55 (2015), s. 45-52

Cáchová M., Kot'átková J., Koňáková D., Vejmelková E., Bartoňková E. & Cerný R. 2016 "Hygric properties of lime-cement plasters with the addition of a pozzolana", *Procedia Engineering* 151 (2016) s. 127 – 132

Carette G., Bilodeau A., Chevrier R. & Malhotra V. "Malhotra, Mechanical properties of concrete incorporating high volumes of fly ash from sources in the U.S." *ACI Mater* 90 (1993) s. 535-544

Finnsementti. 2017. "Suomalainen sementti." 51 s.

Ghrici M., Kenai S., & Said-Mansour M., 2007. "Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements", *Cement & Concrete Composites* 29 (2007), 542-549

Li G. "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂", *Cement and concrete Research* 34 (2004), s. 1043-1049

Oner A. & Akyuz S. 2007, "An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete", *Cement & Concrete Composites* 29 (2007), s. 505-514

Siddique R. & Bennacer R. 2012, "Use of iron and steel industry by-product (GGBS) in cement paste and mortar", *Resources, conservation and Recycling* 69. 2012 s. 29-34

Siddique R. & Mehta A. 2014, "Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars", *Construction and Building Materials* 50 (2014), s. 116-129

Rashad A. M. & Sadek D. M. 2016, "An investigation on Portland cement replaced by high-volume GGBS pastes modified with micro-sized metakaolin subjected to elevated temperatures", *International Journal of Sustainable Built Environment* 6 (2017),s. 91-101

U.S. Department of Transportation – Federal Highway Administration (FHWA) 2017, "Ground Granulated Blast-Furnace Slag"

Viirola H. & Raivio P. 2000, "Portlandsementin hydraatio", Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita -Meddelanden - Research Notes 2041. 61 s.

Winnefeld F. & Lothenbach B. 2010, "Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamics modelling", *Cement and Concrete Research* 40 (2010), s. 1239-1247