

RASKASMETALLIPITOISEN JÄTTEEN STABILOINTI CSAB-SEMENTIN AVULLA

Kandidaatin tutkielma

Juho Rasmus

Oulu Mining School

Teknillinen tiedekunta

Oulun yliopisto

29.1.2019

TIIVISTELMÄ

Kansainvälinen ilmastopaneeli julkaisi uusimman raporttinsa kesällä 2018, ja kyseinen raportti maalaa synkkää kuvaa maailman tulevaisuudesta, mikäli CO₂-päästöt jatkavat kasvuaan samalla tahdilla kuin tähän asti. Noin 8 % maapallon kaikista kasvihuonepäästöistä syntyy sementtiteollisuuden tuotantoprosessissa. Suurimmalle sementtityypille, portlandsementille (Ordinary Portland Cement; OPC), on alettu etsiä korvaavia vaihtoehtoja. Yksi näistä on kalsiumsulfoaluminaatti-beliitti-sementti (calciumsulphoaluminate belite: CSAB), jonka valmistuksessa voidaan portlandsementtiä tehokkaammin hyödyntää myös teollisuudessa syntyviä sivutuotteita sekä jätteitä.

CSAB-sementin päämineraalina toimivan ye'elimiitin hydratoitumisreaktion tuotteena syntyvällä ettringiitillä on tutkimuksissa havaittu olevan kyky stabiloida niin jätevesiä kuin raskasmetallipitoisia materiaaleja. Ettringiitti mineraalin muodostumisen ansiosta CSAB-sementit lujittuvat varsin nopeasti, joten CSAB-sementin avulla vaaralliseksi jätteeksi luokitellut materiaalit saadaan nopeasti fyysisiltä ominaisuuksiltaan sellaiseen muotoon, että ne eivät pääse eroosivoimien avulla leviämään ei halutuille alueille.

Tässä työssä on tutkittu eräästä suomalaisesta teollisuuslaitoksesta peräisin olevien, raskasmetallipitoisten ja vaaralliseksi jätteiksi luokiteltujen materiaalien stabilointia Oulun yliopiston Prosessimetallurgian osaston laboratoriossa valmistetun CSAB-sementin avulla. Käytetty CSAB-klinkkeri on valmistettu puhtaista laboratoriokemikaaleista, jotta näytteille suoritettavat muut kokeet olisivat tulkinnaltaan yksiselitteisempiä. Kokeellisessa osiossa valmistettiin kolmella eri sekoitussuhteella (25 %, 50 % ja 75 %) yhteensä 12 kappaletta jätemateriaaleja sisältävää näyteprismaa, joille määritettiin taivutuslujuus ja puristuslujuus ZWICK/Z100-laitteella sekä liukenemisominaisuudet yksivaiheisen ravistelutestin ja ICP-analyysin avulla. Kokeellisessa osiossa käytetyt menetelmät eivät olleet täysin standardien mukaisia, mutta mukailivat standardeja mahdollisimman tarkasti.

Kokeen tarkoituksena oli selvittää, voisiko käytettyjä jätemateriaaleja hyödyntää Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 mukaisissa maanrakennustarkoituksissa stabiloinnin jälkeen. Näyte MAT2 ei tarkkaan ottaen ole jäte, vaan prosessissa syntyvä välituote, tässä työssä sitä on kuitenkin raja-arvojen osalta käsitelty jätteen määritelmän mukaisesti. Kokeen tulokset olivat stabiloitumisen kannalta hyvät: molemmat näytteet sekä lujittuivat että olivat liukoisuusominaisuuksiltaan puhtaampia kuin alkuperäinen materiaali. Käytetyt materiaalit MAT1 sekä MAT2 olivat lähtökohtaisesti erityyppiset: MAT1 oli MAT2:ta huomattavasti puhtaampi. Ravistelutestin tulosten perusteella MAT1:tä voitaisiin soveltaa jokaisella sekoitussuhteella johonkin Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 käyttötarkoitukseen, mutta MAT2:n kohdalla ainoastaan 25 % jäteosuuden omaava näyte voisi soveltua edes teoriassa joihinkin käyttötarkoituksiin. Vaikka MAT1 läpäiseekin asetuksessa olevia raja-arvoja, ei sitä voida suoraan käyttää kyseisiin tarkoituksiin, sillä asetus ei tällä hetkellä pidä sisällään näytteiden kaltaisia raaka-aineita. Mikäli näytteiden lähtöpaikkana toiminut teollisuuslaitos haluaisi materiaaleja hyödyntää, tulisi niille suorittaa tarkempia kokeita ja hakea ympäristölupaa.

Avainsanat: CSAB-sementti, sementti, vaarallinen jäte, stabilointi, yksivaiheinen ravistelutesti, puristuslujuusmittaus, kalsiumsulfoaluminaatti-beliitti

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	3
1.1. Työn tausta.....	3
1.2. Työn tarkoitus.....	4
2. KALSIUMSULFOALUMINAATTI-BELIITTI- ELI CSAB-SEMENTTI....	5
3. HAITALLISET ALKUAIINEET JA RASKASMETALLIT.....	7
4. JÄTE JA SEN STABILOIMINEN.....	9
4.1. Jäte suomalaisessa lainsäädännössä sekä Valtioneuvoston asetuksissa..	9
4.2. Jätteen määritellyn materiaalin stabiloiminen CSAB-sementin avulla.	9
5. KOKEET.....	10
5.1. Näyteprismojen valmistus.....	10
5.2. Lujuusmittaus.....	12
5.3. Näytteiden murskaus sekä seulominen.....	13
5.4. Yksivaiheinen ravistelutesti.....	14
6. TULOKSET.....	15
6.1. Taivutuslujuustulokset.....	16
6.2. Puristuslujuustulokset.....	17
6.3. Ravistelutestin tulokset.....	18
7. TULOSTEN TARKASTELU.....	20
8. YHTEENVETO.....	22
LÄHDELUETTELO.....	25
LIITTEET	

1. JOHDANTO

1.1. Työn tausta

Viime vuosina ilmastonmuutos ja ympäristökysymykset ovat nousseet poliittisen keskustelun ytimeen. Viimeistään syksyllä 2018 julkaistu kansainvälisen ilmastopaneeli IPCC:n uusin raportti sai ihmiset ottamaan antropogeenisen eli ihmisestä johtuvan ilmastonmuutoksen todellisenä uhkana, ja niin yksilöiltä, valtioilta kuin elinkeinoelämältäkin alettiin vaatia toimia ongelmien ratkaisuun. IPCC peräänkuuluttaa raportissaan hiilidioksidipäästöjen laskemista, jotta maapallon lämpeneminen voitaisiin pysäyttää 1,5 °C esiteollisen ajan alun lämpötilasta (IPCC, 2018). Hiilidioksidipäästöjen vähentäminen ei kuitenkaan ole täysin yksiselitteistä, sillä maapallon väkiluku kasvaa jatkuvasti ja tämä aiheuttaa kasvavaa painetta eri aloille, muun muassa energiasektorille. Lisääntyvä populaatio kasvattaa tarvetta tuottaa enemmän ruokaa ja hyödykkeitä, mahdollistaa liikkuminen kaikille sekä rakentaa asuintiloja. Lisäksi globaali talous kasvaa ja hyvin toimeentulevan väestön määrä on nousussa. Bruttokansantuotteen kasvulla sekä tuotettujen päästöjen määrällä on havaittu olevan korrelaatio (Pérez-Lombard et al., 2007).

Sementin valmistus tuottaa nykyisten arvioiden mukaan jopa 8 % kaikista maailman hiilidioksidipäästöistä. Tämä lukema koostuu niin sementin raaka-aineiden tuotannon päästöistä kuin myös itse sementin valmistukseen kuluvista, pääosin energiankulutuksesta johtuvista päästöistä. (Andrew, 2017) Perinteisimmän ja käytetyimmän portlandsementin klinkkerin valmistus syö runsaasti energiaa, sillä käytetyt raaka-aineet tulee kuumentaa yli 1400 °C, jotta lähtöaineet klinkkeröityvät (Virola ja Raivio, 2000). Portlandsementille on kuitenkin pyritty kehittämään ilmastollisesti kestävämpiä korvaajia, joista kalsiumsulfoaluminaatti-beliitti-sementtiin (CSAB) tutustutaan tarkemmin tässä kandidaatin työssä.

Verratessa OPC:n ja CSAB-sementin valmistusta, alkaa portlandsementin valmistus kalkkikiven louhinnalla, jonka jälkeen kalkkikivi murskataan, jauhetaan sekä sille suoritetaan lajitteluprosesseja niin, että sementinvalmistukseen päätyy jauhemaisessa muodossa olevaa kalsiumkarbonaattia. Edellä mainitun lisäksi portlandsementin raaka-aineena on piidioksidi SiO_2 , rauta(III)oksidi Fe_2O_3 sekä alumiinioksidi Al_2O_3 . Näissä raaka-aineissa voidaan hyödyntää ”ylijäämää” muilta teollisuuden osa-alueilta. Nämä

materiaalit sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan vähintään 1400 °C:een 100 metriä pitkässä kiertouunissa, jossa materiaalit muodostavat uusia yhdisteitä sekä sintraantuvat. Kun OPC:iä käytetään rakennustarkoituksessa, sekoitetaan OPC-klinkkerin joukkoon halutuista ominaisuuksista riippuen kipsiä sekä seosainetta tietyssä suhteessa. (Finnsementti, 2019) Runkoaineena betoninvalmistuksessa käytetään kiviainesta, esimerkiksi hiekkaa. CSAB-sementtiä on kuitenkin mahdollista tuottaa pelkästään tai lähes pelkästään kierrätysmateriaaleista, ja se voisi olla yksi askel kohti pääministeri Juha Sipilän tavoitetta tehdä Suomesta kiertotalouden edelläkävijä vuoteen 2025 mennessä (Valtioneuvosto, 2018). Suurimpana erona kierrätysmateriaalien käytölle OPC:n ja CSAB-sementin välillä on se, että CSAB-sementin valmistuksessa voidaan hyödyntää muun muassa sellaisia teollisuuden kuonia, joilla on korkea rikki- tai rautapitoisuus, sillä CSAB-sementin tarkoituksena on hyödyntää rikkipitoisen ye’elimiitin ja rautapitoisen brownmilleriitin hydrataatiota (Hanein et al., 2016).

1.2. Työn tarkoitus

Työn kokeellisessa osiossa tutkitaan, onko erään suomalaisen teollisuuslaitoksen tuottamia, raskasmetallipitoisia ja vaarallisen jätteen määritelmän täyttäviä materiaaleja mahdollista stabiloida CSAB-sementin avulla. Kokeellisessa osiossa selvitetään kolmessa eri pitoisuudessa sekoitettujen näyteprismojen lujuusominaisuuksia sekä stabiloitumisominaisuuksia yksivaiheisen ravistelutestin avulla. Kokeet eivät ole täysin standardin mukaisia, mutta menetelmät mukailevat standardeja SFS-EN 12390-1, SFS-EN 12390-2, SFS-EN 12457-2 sekä SFS-EN 1992-1-1 + A1 + AC. Keskeisimpänä tutkimuskysymyksenä on, onko kyseiset raskasmetallipitoiset sekä haitallisia aineita sisältävät materiaalit mahdollista stabiloida CSAB-sementin avulla niin, että niitä voitaisiin hyödyntää Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 mukaisissa maanrakennustarkoituksissa. Koska käytetyt materiaalit eivät luokituksensa perusteella kuitenkaan kuulu asetuksen piiriin, on huomioitavaa, että tulosten tarkastelu on varsin spekulatiivista.

Työssä käytetyt materiaalit ovat peräisin teollisuuslaitoksesta, joten ilman merkittävää inhimillistä virhettä eivät ne voisi suoraan päästä kosketuksiin ulkopuolisten kanssa. Kuitenkin, jos prosessissa syntyneitä materiaaleja halutaan hyödyntää, tulee niiden tila saada sellaiseksi, että ne eivät vapauta ympäristöönsä mitään sellaista, joka voisi

saastuttaa esimerkiksi maaperää tai vesistöä ja näin kulkeutua ravintoketjun välityksellä mahdollisesti myös ihmisiin.

Tässä kandidaatintyössä tarkoituksena on tutkia, onnistuuko käsitellyistä kahdesta materiaalista valmistaa CSAB-sementtiin sekoittamalla sellaista betonia, joka sekä lujittuisi että olisi niin stabiilia, että sitä voitaisiin mahdollisesti hyödyntää esimerkiksi maanrakennustarkoituksissa. Käsitellyt jättemateriaalit ovat jo tuotantolaitoksessa käyneet lävitse tuotantolaitoksen oman stabilointiprosessin ja kokeisiin tullessaan ne olivat partikkelikooltansa hienoa, silttimäistä materiaalia.

Tässä työssä jättemateriaaleja on pyritty stabiloimaan kahdella toisiinsa kytkeytyvällä tavalla, jotka ovat:

- 1) Materiaalin fyysisen olomuodon muutos jauhemaisesta kiinteään
- 2) Materiaalista liukenevien haitallisten aineiden vähentäminen alle tiettyjen raja-arvojen (liite 1)

2. KALSIUMSULFOALUMINAATTI-BELIITTI- ELI CSAB-SEMENTTI

CSAB-sementin merkittävimmät hyödyt suhteessa portlandsementtiin ovat pienempi CO₂-kuorma lähtöaineissa sekä pienempi valmistuslämpötila, joilla on suora yhteys tarvittavaan energian määrään. CSAB-sementtiä voidaan valmistaa täysin tai lähes täysin kierrätysmateriaaleista, jolloin sementtiteollisuuden vaatimaa louhostoimintaa saadaan vähennettyä. Siinä missä OPC:n lähtöaineet tulee kuumentaa jopa 1450-1500 °C (Londono-Zuluaga et al., 2017), jotta halutut faasit muodostuisivat, klinkkeröityvät CSAB-sementin lähtöaineet jo 1250 °C lämmössä. (Winnefeld ja Lothenbach, 2010) CSAB-sementti on rakenteeltaan hauraampaa, joten sen jauhaminen tarvittavaan partikkelikokoon on myös vaivattomampaa (Glasser ja Zhang, 2001).

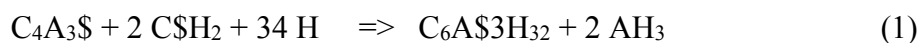
CSAB-sementtiä valmistetaan laboratorio-olosuhteissa sekoittamalla alumiinioksidia (Al₂O₃), piidioksidia (SiO₂), rauta(III)oksidia (Fe₂O₃), kalsiumsulfaattia (CaSO₄+H₂O) sekä kalsinoitua kalsiumoksidia (CaO). Sekoitus voidaan suorittaa esimerkiksi kuulamylyä apuna käyttäen. Tämän jälkeen jauhemainen massa tiivistetään korkeaa lämpötilaa kestäväan keraamiseen astiaan ja tämä näyteastia siirretään kammiouuniin (kuva 1), johon asetetaan sopiva lämmitysohjelma. Kun lämpötila nousee tarpeeksi

korkeaksi, materiaalit reagoivat keskenään, kiteytyvät ja muodostavat sementtiklinkkeriä. Halutussa lämpötilassa klinkkeriä pidetään yleensä yhden tunnin ajan. Uunituksen jälkeen materiaali jäähdytetään nopeasti, jotta vältetään ei haluttujen mineraalien muodostuminen. Klinkkerin jäähdytyä se murskataan ja jauhetaan mahdollisimman pieneen partikkelikokoon kuula- tai levymyllyä apuna käyttäen.

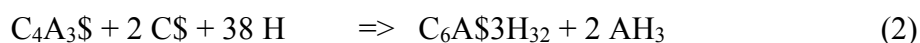
Muodostuneen CSAB-sementin pääfaasit ovat ye'elimiitti, larniitti sekä brownmilleriitti, lisäksi joukossa voi olla muun muassa kidevedetöntä kalsiumsulfaattia, anhydriittiä (CaSO₄). Kun CSAB-sementistä halutaan valmistaa betonia, sekoitetaan sementtiklinkkerin joukkoon ennalta määritetyssä suhteessa vettä, kipsiä sekä runkoainetta. Lisättävän kipsin määrä riippuu ye'elimiitin, brownmilleriitin ja mahdollisen anhydriitin määrästä. Mitä enemmän klinkkerissä itsessään on anhydriittiä, sitä vähemmän betoniin lisätään kipsiä ja enemmän vettä. Hydratoituessaan ye'elimiitti muodostaa ettringiittiä, jonka ansiosta CSAB-sementit lujittuvat erittäin nopeasti. Seokseen sekoitetun kipsin on havaittu reagoivan myös nopeasti, eikä sitä ole XRD-analyysillä löydetty näytteestä enää 48 tuntia hydratoitumisen jälkeen. Mikäli ettringiittiä muodostuu vielä myöhäisemmässä vaiheessa ye'elimiitin ja kipsin reagoidessa, voi betoni laajentua ja menettää samalla lujuuttaan. (Glasser ja Zhang, 2001)

Sementtikemiassa käytetään seuraavia lyhenteitä: C=CaO, A=Al₂SO₃, \$=SO₃, F=Fe₂O₃, S=SiO₂ ja H=H₂O. Jotta hydrataatioreaktion ymmärtäminen olisi helpompaa, käytetään tässä työssä ye'elimiitin hydrataatioreaktion yhtälön esittämisessä (kaavat: 1, 2) sementtikemian kaavoja. Sementtikemian tavalla ilmaistuna ye'elimiitti = C₄A₃\$, kipsi = C\$H₂, ettringiitti = C₆A₃H₃₂, vesi = H ja anhydriitti = C\$.

Ye'elimiitin hydrataatioreaktion reaktioyhtälö, kun mukaan on lisätty kipsiä (Chen et al., 2011):



Ye'elimiitin hydrataatioreaktion reaktioyhtälö sen reagoidessa anhydriitin kanssa (Chen et al., 2011):



Työn kokeellisessa osiossa käytetty CSAB-sementti on valmistettu Oulun yliopiston prosessimetallurgian laboratoriossa puhtaista laboratoriokemikaaleista, jotta klinkkeristä itsestään ei liukene mitään sellaista, joka voisi vaikeuttaa liukoisuuskokeiden tulosten käsittelyä. Kokeellisessa osiossa käytettiin kahta eri klinkkeriä, jotka on valmistettu samalla reseptillä ja samalla kammiouuniohjelmalla. Koska klinkkerit olivat ominaisuuksiltaan lähes identtiset ja niitä lisättiin saman verran, puhutaan työssä jatkossa vain yhdestä klinkkeristä. Käytetty klinkkeri on nimetty KL1:ksi. Ennen kokeita KL1:lle oli suoritettu XRD-analyysi niin, että pieni määrä vettä, kipsiä sekä KL1:tä oli sekoitettu ja jätetty hydratoitumaan. Tämän kokeen perusteella 28 päivän ikäiseen näytteeseen oli muodostunut hydratoitumisreaktion tuloksena noin 40% ettringiittiä.



Kuva 1: Klinkkerin valmistuksessa käytettävä Oulun yliopiston Prosessimetallurgian osaston kammiouuni. Uuniin saa ohjelmoitua erilaisia ohjelmia, joiden avulla voidaan automaattisesti säätää esimerkiksi se, kuinka nopeasti lämpötila uunissa nousee.

3. HAITALLISET ALKUAINHEET JA RASKASMETALLIT

Raskasmetallien määrittäminen ei ole yksiselitteistä, sillä ne eivät ole yksittäinen jaksollisen järjestelmän pääryhmä vaan ne koostuvat eri pääryhmien jäsenistä. Yleensä

raskasmetalleiksi on määritetty ne alkuaineet, joiden tiheys on yli 5 g/cm³. Raskasmetallien tuotannon ja käytön määrä on vähentynyt huippuvuosista, jotka sijoittuvat 1970-luvulle, mutta niitä käytetään edelleen etenkin vähemmän kehittyneissä maissa muun muassa kultakaivoksissa (elohopea) ja polttoaineissa (lyijy). Ihmisten terveydelle vaaraksi ovat edellä mainittujen lisäksi esimerkiksi kadmium ja arseeni. Arseenin liiallisen ja jatkuvan saamisen juomavedestä on tutkittu olevan kytköksissä muun muassa ihosyöpään ja ilmakehästä hengitettynä keuhkosyöpään. Ihmisiin raskasmetallit voivat päätyä hengitysilman, ruuan, veden tai maaperän välityksellä. (Järup, 2003)

Eri teollisuuden alat tuottavat suuria määriä erilaisia kuonia, lietteitä ja muissa muodoissa olevia jätteitä. Esimerkiksi pelkästään kaivosteollisuus tuottaa vuodessa 5-7 miljardia tonnia rikastushiekkaa maailmanlaajuisesti (Mudd ja Boger, 2013). Jätteitä voi päätyä maaperään, vesistöihin sekä ilmakehään esimerkiksi inhimillisen virheen vuoksi. Monet jättemateriaalit sisältävät merkittäviä määriä erilaisia ympäristölle, eläimille tai ihmisille haitallisia aineita. Kaivosteollisuudesta peräisin olevat jätteet pitävät sisällään erilaisia sulfidimineraaleja sekä raskasmetalleja, ja nämä haitalliset aineet voivat kulkeutua kaivoksen lähellä oleviin vesistöihin ja päätyä näin myös ihmiseen (Kiventerä et al., 2018). Teollisuuden tuottamien jätteiden koostumus ja vaarallisuus on riippuvainen valmistettavasta tuotteesta sekä teollisuuslaitosten omista stabilointi- ja puhdistustavoista.

Tässä tutkielmassa haitallisiksi aineiksi on määritetty ne raskasmetallit, alkuaineet, alkuaineiden ioni- ja anionimuodot sekä yhdisteet, joiden pitoisuuksille on määritelty raja-arvot Valtioneuvoston asetuksissa 331/2013 ja 843/2017 sekä jätelaissa (646/2011). Näille samoille alkuaineille on määritetty tutkimuksen kokeellisessa osiossa liukenemispitoisuudet ICP-analyysin avulla yksivaiheisen ravistelukokeen jälkeen. Haitallisia aineita tässä työssä ovat:

- 1) Raskasmetallit: antimoni (Sb), elohopea (Hg), kadmium (Cd), kromi (Cr), kupari (Cu), lyijy (Pb), molybdeeni (Mo), nikkeli (Ni), sinkki (Zn) ja vanadiini (V)
- 2) Alkuaineet: arseeni (As), barium (Ba), seleeni (Se)
- 3) Alkuaineiden anioni- ja ionimuodot: kloridi (Cl⁻) ja fluoridi (F⁻)
- 4) Yhdisteet: liuennut orgaaninen hiili (DOC) sekä sulfaatti (SO₄²⁻)

4. JÄTE JA SEN STABILOIMINEN

4.1. Jäte suomalaisessa lainsäädännössä sekä Valtioneuvoston asetuksissa

Suomessa ympäristöhaittoja pyritään estämään ympäristönsuojelulain (527/2014) sekä jätelain (646/2011) turvin. Molempien lakien tavoitteena on ehkäistä jätteistä peräisin olevaa haittaa ympäristölle ja terveydelle. Lisäksi ympäristönsuojelulain tarkoituksiin kuuluu muun muassa ympäristöä pilaavien vaikutusten arviointi sekä ilmastonmuutoksen torjunta. Suoritettujen kokeiden kannalta merkittäviä ovat myös Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista (331/2013) sekä Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017), joihin saatuja tuloksia verrataan. Jätelain (646/2011) 6 §:ssa määritetään, että vaarallista jätettä on sellainen jäte, joka voi olla vaaraksi terveydelle tai ympäristölle, on palo-, räjähdys- tai tartuntavaarallinen tai sillä on jokin muu niin sanottu ”vaaraominaisuus”. Samaisen momentin toisessa kohdassa määritellään, että jätteen määrää tai haitallisuutta voidaan pyrkiä vähentämään, mikäli se vähentää haitallisten aineiden määrää ja näin ehkäisee jätteen haitallisia ympäristö- ja terveysvaikutuksia.

Ympäristönsuojelulain (527/2014) ensimmäiseksi tarkoitukseksi on määritetty ympäristön pilaantumisen ehkäiseminen. Tällä tarkoitetaan lain 5§ mukaisesti sellaista yksittäistä päästöä tai päästökokonaisuutta, joka voi aiheuttaa haittaa terveydelle, luonnolle tai sen toiminnalle, ympäristön viihtyvyyden alenemista tai ympäristön viihdekäytöllisen arvon laskua tai luonnonvarojen hyödyntämisen hankaloitumista.

4.2. Jätteen määritellyn materiaalin stabiloiminen CSAB-sementin avulla

Tuotantolaitosten kohdalla stabiloimisen tarpeellisuus nousee keskeiseksi asiaksi silloin, kun teollisuuslaitos tuottaa suurissa määrin sellaista materiaalia, jota ei voida suoraan sellaisenaan hyödyntää uuteen tarkoitukseen ja joka täyttää jätelain (646/2011) määritelmän vaarallisesta jätteestä. Jätelaki määrittää vaaralliselle jätteelle useita eri vaatimuksia ja näiden toteuttaminen ei ole ilmaista. Vaarallinen jäte pitää muun muassa kuljettaa ja käsitellä tarkemmin, kuin niin sanottu pysyvä jäte. Vaarallisia jätteitä ei saa myöskään sekoittaa toisten jätteiden kanssa.

CSAB-sementin pääfaasia ettringiitin tiedetään toimivan sulfaatin stabiloimiseen jätevesistä, ja kyseinen puhdistusmenetelmä on patentoitu vuonna 2014 (Nevatalo et al., 2014). Samaista menetelmää on kokeissaan soveltanut Tolonen et al. (2016) selvittäessään vaihtoehtoisia tapoja stabiloida korkean sulfaattipitoisuuden omaavia kaivosvesiä. Tutkimuksessa havaittiin, että sekoittamalla viiden tunnin ajan 50 rpm nopeudessa kaivoksesta peräisin olevaan sulfaattipitoiseen veteen ettringiitin muodostumisen kannalta merkittäviä hydratoitua kalkkia sekä natriumaluminaattia, muodostui näyteastian ettringiittiä, ja samalla näyteveden sulfaattipitoisuus putosi 85-90 %. Näin voitiin siis päätellä, että ettringiitti on hyödyntänyt jätevedessä olevaa sulfaattia muodostuessaan ja samalla saanut veden sulfaattipitoisuuden laskemaan alempiin raja-arvoihin. (Tolonen et al., 2016)

Peysson et al. (2005) on tutkinut ettringiitin kykyä stabiloida kadmiumia, kromia, lyijyä sekä sinkkiä. Heidän kokeissaan kyseiset raskasmetallit sekoitettiin veteen, jota käytettiin pastanäytteiden valmistuksessa nesteenä. Tämän jälkeen raskasmetallipitoinen vesi sekoitettiin yhdessä CSA-klinkkerin sekä kipsin kanssa. Kokeissa käytettiin kahta eri klinkkeri-kipsi suhdetta: 80 % – 20 % sekä 70 % – 30 %. Näytteille suoritettiin muun muassa ravistelutesti, jonka tulokset olivat hyvät; ettringiitin kyky stabiloida raskasmetalleja oli toivotun kaltainen. Heidän kokeensa vahvistivat Glasserin ja Zhangin (2001) havainnot siitä, että liian suuri kipsin määrä aiheuttaa näytteiden lujuusominaisuuksien laskua, sillä näyte laajenee liikaa. (Peysson et al., 2005)

5. NÄYTESARJOJEN VALMISTUS

5.1. Näyteprismojen valmistus

Tutkimuksen kokeellinen osio alkoi näytesarjojen valmistuksella. Koska ravistelukokeen suodatusvaihe voitiin suorittaa kerrallaan vain neljälle näytteelle, tutkitut näytteet valmistettiin kahdessa erässä. Näytesarja MAT1 valmistettiin 14.6.2018 ja näytesarja MAT2 sekä referenssinäyte valmistettiin 18.6.2018.

Näytesarjat koostuivat kolmesta näytteestä, joissa jokaisessa oli eri pitoisuus stabiloitavaa materiaalia. Jokaisesta pitoisuudesta valmistettiin kaksi näyteprismaa (kuva 2) Näytteet valmistettiin sekoittamalla yhteen CSAB-sementtiklinkkeriä (KL1), VWR:n kipsiä, stabiloitavaa materiaalia (MAT1 tai MAT2) sekä vettä. Kyseiset näytteet eivät siis sisältäneet hiekkaa, vaan olivat niin sanottuja pastanäytteitä. Stabiloitava materiaali oli koetta varten kuivattu ja jauhettu hienoksi. Stabiloitaville materiaaleille MAT1 ja MAT2 oli suoritettu etukäteen XRF-analyysi, yksivaiheinen ravistelukoe ja ICP-analyysi, jonka tulokset on nähtävissä taulukossa 4 ja 5. Stabiloitavalla materiaalilla korvattiin kokeessa klinkkerin sekä kipsin muodostaman kuiva-aineksen osuutta 25 %, 50 % sekä 75 %. Käytetyt reseptit löytyvät taulukosta 1.

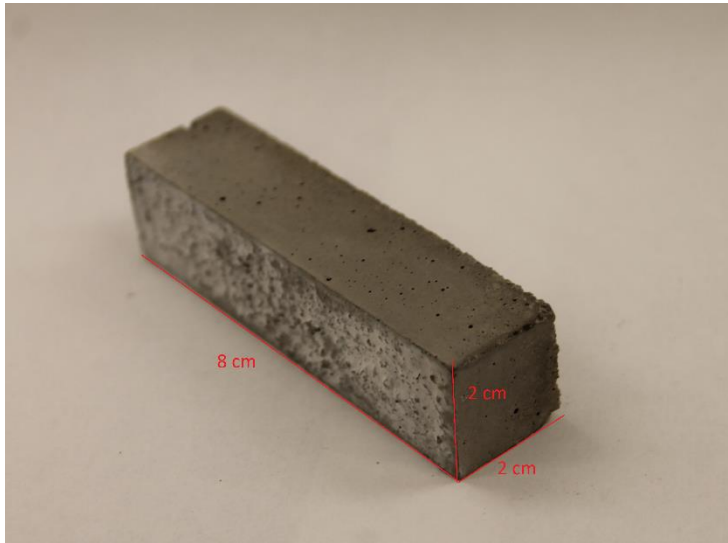
TAULUKKO 1: Kokeellisen osion resepti.

Näytteen tunnus	REF	MAT _x -25	MAT _x -50	MAT _x -75
Stabiloitava materiaali (g)	–	28,1	56,1	84,2
CSAB-klinkkeri KL1 (g)	95,4	71,6	47,8	23,8
Kipsi (g)	16,8	12,6	8,4	4,2
Vesi (g)	44,9	44,9	44,9	44,9

Näytteet valmistettiin seuraavasti:

- 1) Punnitaan materiaalit yhden desimaalin tarkkuudella.
- 2) Sekoitetaan pystysekoittajalla (IKA ® Eurostar 20) 180 sekuntia kuivia aineita vetokaapissa.
- 3) 180 sekunnin kohdalla lisätään vesi ja jatketaan sekoitusta 60 sekuntia, jonka jälkeen sekoitetaan näytettä lusikalla 30 sekuntia ja varmistetaan, että kaikki lisätyt materiaalit sekoittuvat keskenään. Jatketaan sekoitusta pystysekoittajalla vielä 90 sekuntia.
- 4) Täytetään öljytyn puristuslujuusmuotin (2 cm x 2 cm x 8 cm) kaksi keskimmäistä koloa puolilleen näytettä.
- 5) Siirretään muotti iskupöydälle ja asetetaan laite suorittamaan 60 iskua ilman poistamiseksi.
- 6) Täytetään kolot täyteen ja toistetaan ilmanpoisto iskupöydän avulla.

- 7) Poistetaan ylimääräinen näyteaines muotin päältä metallilastan avulla ja laitetaan puristuslujuusmuotti asianmukaisesti merkittyyn muovipussiin ja suljetaan pussi, jotta mahdolliset haihtuvat komponentit eivät haihdu huoneilmaan.
- 8) Poistetaan näytteet muoteista heti, kun ne ovat tarpeeksi hyvin lujittuneita, yleensä seuraavana päivänä.
- 9) Siirretään näytteet suljettuihin pusseihin ja säilytetään niitä huoneenlämmössä.



Kuva 2: Valmistetut näyteprismat olivat kuvan mukaisia. Lujuusmittauksessa näyte on asetettuna yllä olevaan asentoon eli kyljelleen, sillä muotissa ollessaan näyteprismojen pitkät sivut ovat tasaisimmat ja takaavat näin tasaisemman painon jakautumisen.

5.2. Lujuusmittaus

Näytteiden annettiin lujittua huoneenlämmössä suljetussa muovipussissa 28 päivän ajan, minkä jälkeen näytteille suoritettiin puristus- sekä taivutuslujuusmittaukset. Mittaukset suoritettiin Oulun yliopiston materiaalitekniikan osaston tiloissa Zwick/Z100-laitteella. Jättemateriaalien haitallisten ainesten pitoisuuksista johtuen pyrittiin näytemääräpitämään mahdollisimman pieninä ja näin ollen valmistettiin kaikista resepteistä yhteensä kaksi lujuusmittaukseen soveltuvaa prismaa. Prismat eivät kokonsa puolesta täyttäneet standardissa SFS-EN 12390-1 määritettyjä mittoja, vaan käyttämiemme prismojen mitat olivat 2 cm x 2 cm x 8 cm. Lujuusmittauksissa mitattiin ensin taivutuslujuus vapaalla kolmipistemennetelmällä molemmista prismoista. Tämän

jälkeen suoritettiin puristuslujuusmittaus niin, että taivutuslujuusmittauksessa katkenneet päät asetettiin puristuslujuusmittaukseen. Näin ollen puristuslujuustuloksia saatiin yhteensä neljä kappaletta per näyte. Kuva 3 havainnollistaa puristuslujuusmittauksen kulkua: pussiin asetetun näytteen päälle asetettiin 2 cm x 2 cm kokoinen metallipala, jonka tarkoituksena oli jakaa paino mahdollisimman tasaisesti näytepinnalle.



Kuva 3: Puristuslujuusmittauksessa näyte asetettiin pussiin, jotta vältyttiin näytteen pölyämiseltä huoneilmaan.

5.3. Näytteiden murskaus sekä seulominen

Standardin mukaisessa ravistelukokeessa näytteen tulee olla raekooltaan alle 4 mm. Kokeen suunnitteluvaiheessa päädyttiin kuitenkin siihen, että koenäytteet murskataan niin pieneksi, että ne läpäisevät 2 mm seulan. Tähän ratkaisuun tultiin, koska haluttiin varmistaa, että näytteiden partikkelikoko on varmasti alle 4 mm, sillä seulan lävitse on mahdollista päätyä myös isompaa ainesta, mikäli partikkelit ovat muodoltaan pitkiä. Puristuslujuusmittauksesta jäänyt murentunut näyte jatkomurskattiin vasaralla hakaten

niin, että näyte itsessään oli muovipussissa kontaminaation estämiseksi. Tämän jälkeen murskattu näyte seulottiin 2 mm kokoon käsin seulaa ravistaen.

5.4. Yksivaiheinen ravistelutesti

Jotta näytteiden stabiloituminen voitiin selvittää, suoritettiin niille yksivaiheinen ravistelukoe standardia (EN 12457-2) mukailleen. Koe eteni seuraavasti:

- 1) Näytteelle määritetään pika-analyssaattorilla kosteuspitoisuus.
- 2) Kosteuspitoisuus tulos kirjataan Excel-taulukkoon, joka laskee automaattisesti, kuinka paljon näytettä tulee punnita, jotta veden ja kuiva-aineen pitoisuus pysyy oikeana (1/10).
- 3) Mitataan taulukon antama määrä näytettä happopestyyn, milliQ-vedellä huuhdeltuun ja asianmukaisesti merkattuun 500 ml pulloon. Standardin mukaan kuivaa näytettä tulisi olla 90 g ja nestettä 900 g, mutta materiaalien vähyyden vuoksi päätettiin näytteet valmistaa puolet pienempinä.
- 4) Asetetaan pullo ravistelukoneeseen ja kytkekään laite 24 tunnin asentoon.
- 5) 24 tunnin kuluttua poistetaan näytepullo koneesta ja siirrytään suodatusvaiheeseen.
- 6) Kootaan vähintään vuorokauden happopesussa ollut suodatuslaitteisto (kuva 4), huuhdellaan se milliQ-vedellä ja kytketään pulloon alipaine, jotta näyte virtaisi suodatuspaperin lävitse nopeammin.
- 7) Kaadetaan näytettä rauhallisesti suodatuspaperin päälle niin kauan kuin sitä pullosta nestemäisessä muodossa on saatavilla.
- 8) Punnitaan, paljonko suodatettua nestettä saatiin, ja kaadetaan näytettä 250 ml pulloon jatkotutkimuksia varten.
- 9) Otetaan näytettä mittalasiin ja määritetään sille pH, lämpötila sekä sähkönjohtavuuden arvot.
- 10) Toimitetaan näyte ICP-analyysiin.

Ravistelukoenäytteiden ICP-mittaus suoritettiin ulkopuolisessa laboratoriossa, joka lähetti tulokset muutaman viikon päästä mittauksista. Ravistelukokeen tuloksia käsitellään seuraavassa luvussa.



Kuva 4: Ravistelutestin suodatusvaiheen välineistö. Näyte kaadetaan sinisen nuolen osoittamasta aukosta sisään ja kuvassa oikealle lähtevä imuletku on kytkettynä painelaitteistoon niin, että alapulloon syntyy alipaine. Oranssin nuolen kohdalla on suodatinpaperi, jonka silmäkoko on 0,45 μm .

6. TULOKSET

Kokeiden tarkoitus oli selvittää, voisiko erään suomalaisen teollisuuslaitoksen tuottamaa raskasmetallipitoista materiaalia stabiloida CSAB-sementtiä apuna käyttäen niin, että se läpäisisi Valtioneuvoston asetukseen 843/2017 asetettuja raja-arvoja. Mikäli materiaalit

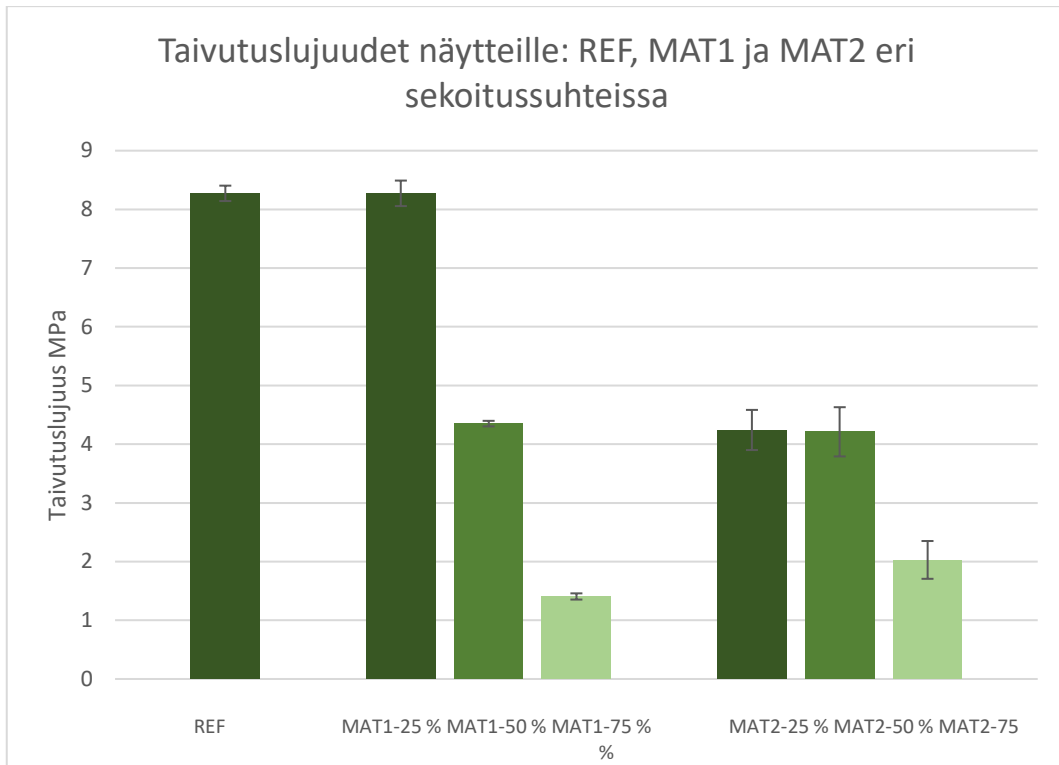
läpäisevät halutut raja-arvot, olisi yhtenä vaihtoehtona hakea ympäristölupaa niin, että stabiloitua jätettä voitaisiin hyödyntää vastaavalla tavalla kuin Valtioneuvoston asetus eräille toisille jätemateriaaleille jo mahdollistaa. Tällaisia kohteita voisivat olla esimerkiksi väylien ja kenttien pohjamateriaalit sekä teollisuus- tai varastorakennuksen pohjarakenne. Toisena vaihtoehtoisena käyttötarkoituksena voisi olla esimerkiksi betoniporsaiden tai kivetysten valmistus tehdasalueen maisemointia ajatellen. Tässä luvussa esitetään:

- 1) lujuusmittauksesta saadut tulokset stabiloiduille näytteille sekä referenssille
- 2) yksivaiheisen ravistelutestin tuottamat liukoisuuskokeen tulokset (ICP) yhdessä Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 raja-arvojen kanssa

Asetuksen raja-arvojen joukoista valittiin verrokiksi peitetyn kentän raja-arvot, koska asetuksen mukaan rakenteista purettua tavanomaista betonimursketta saadaan jo nykyisellään käyttää muun muassa kenttien pohjarakenteena. Kentän pohjarakenteen jätekerroksen paksuus saa olla maksimissaan 1,5 m. Peittämisellä asetuksessa tarkoitetaan sitä, että jätekerros peitetään 10 cm paksuisella kerroksella pilaantumaton luonnon maa- tai kiviainesta (vallilla 50 cm). (Valtioneuvosto, 843/2017) Koska kyseessä on kuitenkin vasta alkuvaiheen kokeet, ovat tulokset vain viitteellisiä ja vaativat ehdottomasti tarkempia kokeita, mikäli kyseinen teollisuuslaitos haluaisi alkaa käyttämään hyödyksi materiaaleja stabiloinnin jälkeen.

6.1. Taivutuslujuustulokset

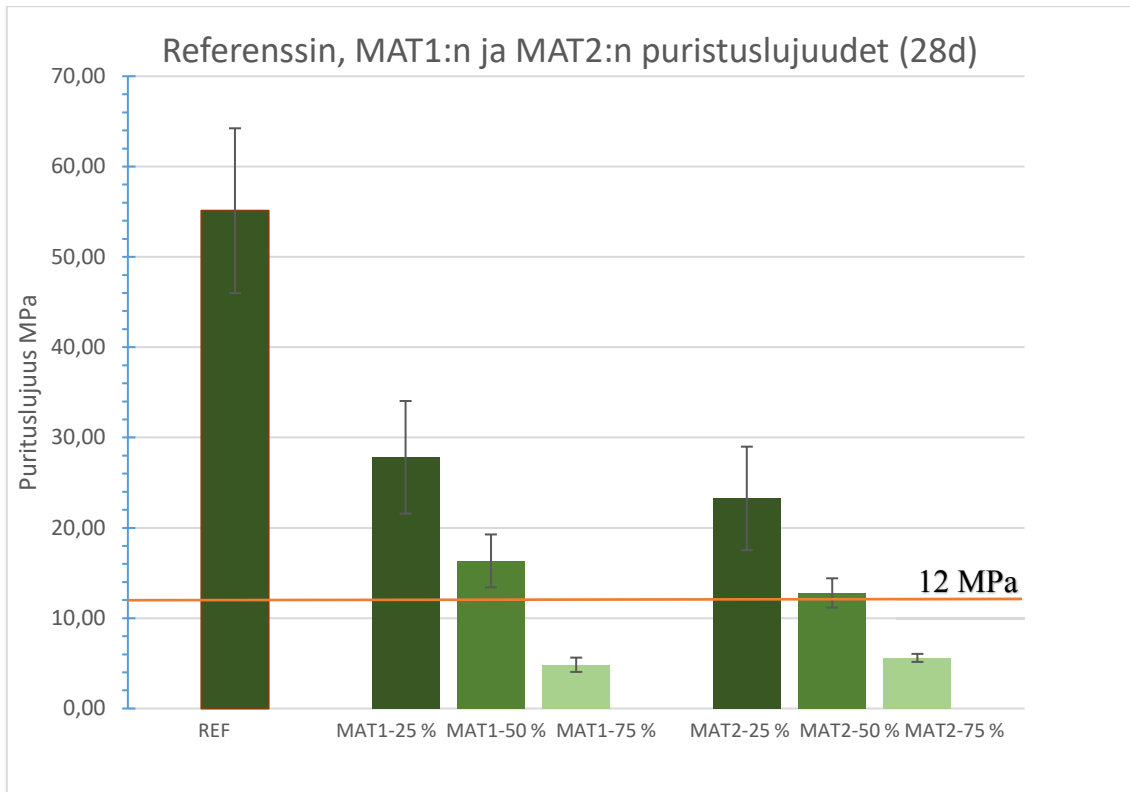
Kuvasta 5 voidaan nähdä, kuinka MAT1 25 % sekoitussuhteella on taivutuslujuudessaan samalla tasolla kuin referenssinäyte REF. Kun sekoitussuhde on nostettu 50 %, on taivutuslujuus puolittunut ja 75 % sekoitussuhteella taivutuslujuus on enää noin kuudesosan 25% näytteestä. Kuten voidaan nähdä, on MAT2:n kohdalla tilanne hieman erilainen: taivutuslujuuden arvo on lähes sama sekä 25 % että 50 % näytteillä, jotka molemmat ovat tuloksiltaan huonompia kuin MAT1:n 50 % näyte. Sen sijaan 75 % -näyte on MAT2:lla taivutuslujuudeltaan parempi kuin MAT1:llä, joskin molempien taivutuslujuus on heikko.



Kuva 5: Referenssin sekä MAT1 ja MAT2 taivutuslujuudet 28 vuorokauden iässä sekoitussuhteilla 25 %, 50 % ja 75 %

6.2. Puristuslujuustulokset

Puristuslujuustuloksista (kuva 6) voidaan havaita, että jo silloin, kun klinkkeristä on korvattu 25 % jättemateriaalilla, on puristuslujuus puolittunut. Kun jättemateriaaleilla on korvattu 50 % klinkkeristä, on molempien materiaalien lujuudet edelleen yli 12 MPa, joka on betonin alimman lujuusluokan raja-arvo (SFS-EN 1992-1-1 + A1 + AC). Jättemateriaalin osuuden ollessa 75 % on lujuus vain murto-osan referenssistä, joskin näyte on kuitenkin saavuttanut kiinteän olomuodon. Molemmilla jättemateriaaleilla puristuslujuus on vielä 75 % sekoitussuhteellakin yli kaivostäytöissä vaadittavan 2 MPa-ajan. Molemmilla jättemateriaaleilla puristuslujuus on vielä 75 % sekoitussuhteellakin yli kaivostäytöissä vaadittavan 2 MPa-ajan.



Kuva 6: Referenssin, MAT1:n sekä MAT2:n purituslujuudet eri sekoitussuhteilla 28 vuorokauden iässä.

6.3. Ravistelutestin tulokset

Kuten taulukosta 2 voidaan havaita, MAT1-AP on ylittänyt peitetyn kentän raja-arvot arseenin, molybdeenin sekä antimonin osalta. Näistä arseeni sekä antimoni ovat stabiloinnin avulla laskeneet alle raja-arvojen jo jokaisella sekoitussuhteella. Haasteellista tulosten tulkinnasta tekee se, että MAT1-AP ei liukoisuuskokeen perusteella vapauttanut lähes ollenkaan kromia, mutta stabiloinnin jälkeen kromia alkoi näytteestä liueta. Tämä selittyy REF-näytteen korkealla kromipitoisuudella. Sama tilanne on molybdeenin kohdalla, jota toki MAT1-AP sisälsi, mutta myös REF-näyte ylitti molybdeenille asetetun raja-arvon, ja näin näyte ei päässyt milläkään sekoitussuhteella stabiloitumaan niin hyvin, että raja-arvot olisi läpäisty. REF-näytteen sisältämä kromi on peräisin klinkkerin prosessoinnista: kuulamylyn kuulat sekä rosterimuotit ovat voineet luovuttaa näytteisiin kromia. Klinkkeri itsessään on valmistettu puhtaista laboratoriokemikaaleista, joten lähtöaineisissa kromia ei liukoisuuskokeen tulosten mukaisesti ole.

Taulukko 2: Ravistelutestin tulokset sekä peitetyn kentän raja-arvot jättemateriaali MAT1:lle. Keltaisella värjättyjen kenttien tulokset ylittävät peitetyn kentän raja-arvon. MAT1-AP = pelkälle jättemateriaalille suoritettu ravistelukoe (ei siis hydratoitu). Tulosten yksikkö mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg.

	KENTTÄ PEITETTY	REF	MAT1- AP	MAT1- 25	MAT1- 50	MAT1- 75
Arseeni	0,5	0,15	0,78	0,15	0,15	0,15
Barium	20	0,17	0,22	0,28	0,29	0,37
Kadmium	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Kromi	0,5	1,9	0,1	1,6	1,7	1,2
Kupari	2	0,05	0,07	0,05	0,05	0,06
Molybdeeni	0,5	0,54	1,3	0,61	0,85	1,1
Nikkeli	0,4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Lyijy	0,5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Antimoni	0,3	0,15	0,62	0,15	0,15	0,15
Seleeni	0,4	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Vanadiini	2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sinkki	4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,10
Elohopea	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DOC	500	77	6,6	105	104	65
Fluoridi	10	5	10	5	5	5
Kloridi	800	34	40	37	40	43
Sulfaatti	1200	556	112	475	470	766

Materiaali MAT2:n osalta tulokset ovat selkeästi heikommät (taulukko 3). Stabiloitu materiaali läpäisee raja-arvot kaikissa sekoitussuhteissa vain bariumin, nikkelin, antimoinin, vanadiinin sekä elohopean osalta. MAT2-AP oli lähtökohtaisesti huomattavasti vaarallisempi materiaali kuin MAT1-AP, ja sen voi nähdä taulukosta vertaamalla taulukkoja 2 ja 3. MAT2-AP:n ravistelutestitulokset lyijyn sekä sinkin osalta ovat todella suuret, ja lisäksi sulfaatti ylittää peitetyn kentän raja-arvon kymmenkertaisesti. Merkittävimpana erona taulukossa 4 esitettyihin tuloksiin on kromin osuus: MAT2 on toiminut kyseisen raskasmetallin pitoisuuden osalta laimentajana, sillä REF-näytteen osalta liukenevan kuparin määrä oli ollut suurempi.

Taulukko 3: Ravistelutestin tulokset sekä peitetyn kentän raja-arvot jätemateriaali MAT2:lle. Keltaisella värjättyjen kenttien tulokset ylittävät peitetyn kentän raja-arvon. MAT2-AP = pelkälle jätemateriaalille suoritettu ravistelukoe (ei siis hydratoitu). Tulosten yksikkö mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg.

	KENTTÄ PEITETTY	REF	MAT2- AP	MAT2- 25	MAT2- 50	MAT2- 75
Arseeni	0,5	0,15	48,59	1,6	0,37	28,8
Barium	20	0,17	16,8	0,18	6	5,3
Kadmium	0,04	0,02	0,16	0,02	0,02	0,03
Kromi	0,5	1,9	0,1	0,1	0,1	0,1
Kupari	2	0,05	1,6	0,14	3,7	1
Molybdeeni	0,5	0,54	23,4	1,7	1,2	12,1
Nikkeli	0,4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Lyijy	0,5	0,15	258,96	1,80	214,05	85,5
Antimoni	0,3	0,15	0,5	0,28	0,17	0,15
Seleeni	0,4	0,15	2,5	0,55	1,1	2,5
Vanadiini	2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sinkki	4	0,1	44,49	1,5	9,6	22
Elohopea	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DOC	500	77	775,88	180	306,08	481
Fluoridi	10	5	26	5,9	30,01	18
Kloridi	800	34	11198,26	1530	2520,64	6440
Sulfaatti	1200	556	12398,08	242	98,03	4890

7. TULOSTEN TARKASTELU

Jotta tulosten tarkastelu olisi mahdollisimman helppoa ja tulosten keskinäinen korrelointi tarvittavan yksinkertaista, on tulokset esitetty tässä luvussa niin, että jokaisen sekoitussuhteen tulokset on esitetty omana kappaleenaan.

MAT1-25 %:n kohdalla stabilointi on onnistunut kokonaisuutena hyvin. Taivutuslujuuden osalta näyte on saavuttanut vastaavat ominaisuudet kuin referenssinäyte. 28 päivän puristuslujuustulokset ovat toki selkeästi alhaisemmat kuin

referenssillä, mutta ylittävät selvästi betonin alimman lujuusluokan rajan. Ravistelukoikeesta saadut tulokset ovat lupaavat, mikäli ei oteta huomioon ylittyneitä raja-arvoja kromin ja molybdeenin osalta. Näiden kahden raskasmetallin liukoisuustulosten vuoksi jätemateriaali MAT1 ei soveltuisi käyttämämme klinkkerin kanssa sekoitettuna maanrakennustarkoitukseen, mikäli kohteena olisi peitetty kenttä. Ongelmaan voisi pyrkiä löytämään ratkaisun muun muassa klinkkeriä vaihtamalla tai sitä kehittämällä. Mikäli tutkitaan vielä muita Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 betonimurskeelle soveltuvia raja-arvoja (liite 1), voidaan huomata, että MAT1 läpäisee kaikki raja-arvot kaikilla sekoitussuhteilla.

MAT1-50 % on taivutus- sekä puristuslujuutensa osalta huomattavasti alhaisempi kuin saman materiaalin pienemmän sekoitussuhteen MAT1-25 %. Materiaali on kuitenkin selvästi lujittunut 28 päivän aikana, ja lujuusmittaustulokset yhdistettyinä useita raja-arvoja (liite 1) läpäiseviin ravistelukoetuloksiin osoittavat sen, että näyte on selkeästi stabiloitunut.

MAT1-75 %:n taivutus- ja puristuslujuustulokset jatkavat samaa laskevaa trendiä kuin aiemmatkin. Taivutuslujuus näyteprismalla oli lähes olematon, ja puristuslujuudeksi saatu noin 5 MPa arvo ei ole soveltuva betoninvalmistusta silmällä pitäen, mutta esimerkiksi kaivostäyttönä sitä voitaisiin lujuutensa puolesta käyttää, sillä kaivostäytön lujuusrajana on 2 MPa (Pekkala, 2013). Näyte kuitenkin stabiloituu jauhemaisesta olomuodosta kiinteäksi kappaleeksi 28 päivän aikana, joka on varsin hyvä saavutus, kun joukkoon lisättiin vain neljäsosa sementtiklinkkeriä. Näytteen ravistelukoetulokset ovat saman jätemateriaalin muiden sekoitussuhteiden tavoin hyvät ja läpäisevät liitteen 1 mukaiset raja-arvot kaikkien muiden paitsi peitetyn kentän osalta. Kromin osalta MAT1-75 % on stabiloitunut hieman paremmin kuin muut MAT1-näytteet, mutta tämä olikin oletettua, onhan siinä suurempi osa jätemateriaalia, joka ei kromia sisältänyt.

MAT2-25 % ei saavuttanut taivutuslujuutensa osalta vastaavia lukemia kuin MAT1-25 %. Näyte kuitenkin lujittui puristuslujuudeltansa suhteellisen hyvin, puristuslujuuksien olleen noin 24 MPa. Ravistelukoikeen tulokset olivat kuitenkin MAT1:een nähden huomattavasti heikommät, ja verrokkina olleen peitetyn kentän raja-arvot ylittyivät viiden haitallisen aineen osalta. Tämä oli odotettua, olihan MAT2-AP:n ICP-tulokset osoittaneet materiaalin olevan huomattavasti MAT1-AP:tä haitallisempaa. Ravistelukoikeen tulokset kuitenkin osoittavat, että verratessa liitteen 1 raja-arvoihin

MAT2-25 % soveltuisi päällystetyn väylän sekä teollisuus- ja varastorakennusten pohjarakenteeksi liukoisuustulosten osalta. Erityisen onnistuneena stabilointia voidaan pitää lyijyn sekä kloridin osalta, joista lyijyn määrä on pudonnut 260 mg/kg:sta 1,8mg/kg ja kloridin ICP-tulos arvosta 11198 mg/kg arvoon 1530 mg/kg ottaen huomioon, että kyseessä olevien elementtien liukoisuus pelkän laimentumisen myötä olisivat 65mg/kg lyijylle ja 2800 mg/kg kloridille.

MAT2-50 %:n taivutuslujuus oli yllättäen samalla tasolla kuin MAT2-25 % ja puristuslujuustuloskin ylitti 12 MPa rajan. Näytteen liukoisuustulokset osoittavat kuitenkin sen, että materiaali ei käyttämällämme stabilointimenetelmällä päätynt sellaiseen tilaan, että sitä voitaisiin edes teoreettisesti soveltaa Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 mukaisiin rakennekerroksiin. Merkittävimpänä mainittakoon lyijyn todella suuri liukoisuus 214 mg/kg, kun liitteen 1 mukaisesti lyijyä ei saisi milläkään raja-arvolla liueta yli 2 mg/kg.

MAT2-75 % on niin taivutus- kuin puristuslujuustuloksiltaan vastaavalla tasolla MAT1-75 % kanssa. Ravistelukokeen tulokset eivät kuitenkaan jätä mitään arvailujen varaan: näyte ylittää puolet peitetyn kentän raja-arvoista ja lisäksi viisi muuta raja-arvoa kaikissa liitteen 1 mukaisissa betonimurskeelle soveltuvissa käyttötarkoituksissa. Toki tuloksista voisi vetää sen johtopäätöksen, että mikäli materiaalin säilöminen pölyävässä muodossa on teollisuuslaitokselle haasteellista, saisi sen fyysisiltä ominaisuuksiltaan stabiilimpaan muotoon sekoittamalla siihen 25% sementtiklinkkeriä sekä vettä. Tämä ei kuitenkaan vaikuta merkittävästi materiaalin liukoisuusominaisuuksiin, joten se täyttäisi edelleen vaarallisen jätteen määritelmän.

8. YHTEENVETO

Tässä työssä oli tarkoituksena tutustua CSAB-sementin ominaisuuksiin sekä selvittää, voiko CSAB-sementtiä käyttää vaarallisen jätteen määritelmän täyttävien materiaalien stabilointiin. Stabiloitavana olleet materiaalit olivat peräisin eräästä suomalaisesta teollisuusalan yrityksestä. MAT1 oli teollisuusprosessissa syntynyt jäte ja MAT2 prosessin sivutuote, jota teollisuuslaitos voi omissa erotusprosesseissaan vielä hyödyntää.

Kokeiden avulla oli tarkoituksena selvittää, voidaanko näiden materiaalien tilaa muuttaa niin, että ne olisivat sekä fyysisiltä ominaisuuksiltaan että liukoisuusominaisuuksiltaan turvallisempia. Fyysisten ominaisuuksien muutoksella tarkoitettiin tässä työssä sellaista olomuodon muutosta, jossa jauhemaisena olevan jätteen partikkelit saataisiin liitettyä toisiinsa niin, että ne eivät pääsisi pölisemään tai kulkeutumaan muilla tavoin sellaisiin paikkoihin, joissa ne voisivat aiheuttaa haittaa. Liukoisuusominaisuudet käsittivät 24 tuntia kestävän yksivaiheisen ravistelutestin avulla tuotetun tiedon stabiloitujen materiaalien nesteeseen luovuttamista haitallisista aineista muun muassa raskasmetalleista, jotka on eritelty työn luvussa 3.

Ilman tarkempia tutkimuksia ei voida sanoa, onko materiaaleissa alun perin olleet haitalliset aineet reagoineet hydrataatioprosessin aikana ja näin päätyneet osaksi ettringiitin kiderakennetta, vai ovatko kyseiset raskasmetallit niin sanotusti koteloituneet näytteisiin. Kappaleille suoritettut lujuusmittaukset osoittivat sen, että mitä suurempi suhteellinen osuus jätemateriaalia on näytteissä, sitä heikompaa näyte on niin taivutus- kuin puristuslujuutensakin osalta. Ravistelutestin perusteella käytetyistä materiaaleista MAT1 oli lähtökohtaisestikin varsin ”puhdasta”, ja näyte stabiloituikin kaikilla sekoitussuhteilla niin hyvin, että sille voisi löytyä käyttötarkoituksia Valtioneuvoston asetuksen 843/2017 mukaisista kohteista, joihin voidaan käyttää betonimursketta (liite 1). MAT2 sen sijaan oli lähtötilanteessa huomattavasti vaarallisempi materiaali ja sille suoritettujen ICP-mittaustulosten perusteella etenkin sinkin, lyijyn ja molybdeenin liukoisuudet olivat todella suuria. Suoritettujen stabilointikokeiden jälkeen MAT2-25 % läpäisi liitteessä 1 määritetyt raja-arvot kahden käyttökohteen osalta, mutta sekoitussuhteilla 50 % ja 75 % raja-arvoja ei läpäisty.

Suoritettut kokeet osoittavat sen, että CSAB-sementin käyttöä vaaralliseksi määritettyjen jätemateriaalien stabiloinnissa tulee tutkia lisää. Stabilointimenetelmää voisi soveltaa myös muunlaisiin jätteisiin sekä teollisuuden sivutuotteisiin, ja esimerkiksi korkeita metallipitoisuuksia omaavat kaivosperäiset rikastushiekat voisivat olla yksi mahdollinen kohde. Asiaa on Oulun yliopiston kuitu- ja partikkeliteknikan osastolla tutkittu muun muassa Kiventerän et al. (2016) toimesta, joskin heidän kokeissaan rikkipitoista rikastushiekkaa ei sekoitettu sementtiklinkkerin kanssa, vaan kokeissa selvitettiin rikastushiekkojen käyttöä geopolymeereihin sekoitettuna. Kiventerän et al. artikkelissa käytetty rikastushiekka sisälsi muun muassa piidioksidia, alumiinioksidia,

rauta(III)oksidia ja kalsiumoksidia sekä noin 5 % verran rikkioksidia, toisin sanoen samoja yhdisteitä kuin CSAB-sementin valmistuksessa käytetään.

Kansainvälinen ilmastopaneeli IPCC asetti raja-arvot maapallon lämpenemisen suhteen vuoden 2018 raportissaan (IPCC, 2018) ja Suomen hallitus on kirjannut vuosien 2018–2019 toimintasuunnitelmaansa tavoitteekseen nostaa Suomi kiertotalouden edelläkävijäksi (Valtioneuvosto, 2018). Jotta näihin tavoitteisiin päästään, tulee teollisuuden ja tieteen tehdä vahvaa yhteistyötä sen eteen, että syntyville sivutuotteille sekä jätteille löydettäisiin uusia käyttötarkoituksia. Sementtiteollisuuden ollessa merkittävä hiilidioksidipäästöjen lähde maailmanlaajuisesti, on vanhojen toimintamallien kehittäminen ensiarvoisen tärkeää puhtaan luonnon ja pienempien päästöjen saavuttamiseksi. Tässä työssä esitetyt kokeet osoittavat sen, että vaaralliseksikin jätteeksi määriteltyä materiaalia on mahdollista saattaa stabiiliin muotoon CSAB-sementtiä apuna käyttäen, ja näin aikaisemmin jätteeksi määritelty materiaali saataisiin hyötykäyttöön.

LÄHDELUETTELO

- Andrew, R.M., 2017. Global CO₂ emissions from cement production. *Earth System Science Data*, 10, 195–217, 2018.
- Chen, I.A., Hargis, C.W. ja Juenger, M.C.G., 2012. Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements. *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 51–60.
- Finnsementti, 2019. <https://finnsementti.fi/palvelut/tietoa-sementista/valmistus/>. Sivulla vierailtu 25.1.2019.
- Glasser, F.P. ja Zhang, L., 2001. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1881–1886.
- Hanein, T., Galan, I., Elhoweris, A., Khare, S., Skalamprinos, S., Jen, G., Whittaker, M., Imbabi, M.S., Glasser, F.P. ja Bannerman, M.N., 2016. Production of belite calcium sulfoaluminate cement using sulfur as a fuel and as a source of clinker sulfur trioxide: Pilot kiln trial. *Advances in Cement Research* 28(10), pp. 643–653.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018. Special report: Global warming of 1.5 °C – Summary for Policymakers. Switzerland. 32 sivua.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 2003; Vol. 68: 167–182.
- Jätelaki 646/2011. Annettu Helsingissä 17.6.2011. Saatavilla sähköisesti osoitteessa <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646>
- Kiventerä, J., Golek, L., Yliniemi, J., Ferreira, V., Deja, J. ja Illikainen, M., 2016. Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization. *International Journal of Mineral Processing* 149 (2016) 104–110.
- Kiventerä, J., Lancellotti, I., Catauro, M., Dal Poggetto, F., Leonelli, C. ja Illikainen, M., 2018. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization. *Journal of Cleaner Production* 187 (2018) 76–84.
- Londono-Zuluaga, D., Tobón, J.I., Aranda, M.A.G., Santacruz, I. ja De la Torre, A.G., 2017. Clustering and hydration of belite-alite-ye’elimitte cement. *Cement and Concrete Composites* 80 (2017) 333–341.
- Mudd, G.M. ja Boger, D.V., 2013. The Ever Growing Case for Paste and Thickened Tailings – towards More Sustainable Mine Waste Management. Vol. 2, *AusIMM Bulletin* (2013), pp. 56–59.
- Nevatalo, L., Van Der Meer, T. ja Bernd, K., 6.3.2014. Method for removing sulphate, calcium and/or other soluble metals from waste water. World Intellectual Property Organization. Patenttinumero: WO 2014/033361 A1.
- Pekkala, T., 2013. Eri jätejakeiden hyödyntämismahdollisuudet kaivostäytössä Pyhäsalmen kaivoksella. Seminaarimateriaali. Sivulla vierailtu 29.1.2019. Saatavilla verkossa: <https://docplayer.fi/53062853-Eri-jatejakeiden-hyodyntamismahdollisuudet-kaivostaytossa-pyhasalmen-kaivoksella.html>
- Peréz-Lombard, L., Ortiz, J. ja Pout, C., 2007. A review on buildings energy consumption information. *Energy and Buildings* 40 (2008) 394–398.
- Peysson, S., Péra, J. ja Chabannet, M., 2005. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1161–2270.

- Standardi: SFS-EN 12390-1 – Kovettuneen betonin testaus. Osa 1: Muoto, mitat ja muut koekappaleiden ja muottien vaatimukset. Vahvistettu 6.5.2013.
- Standardi: SFS-EN 12390-2 – Kovettuneen betonin testaus. Osa 2: Koekappaleiden valmistus ja säilytys lujuuksiteijä varten. Vahvistettu 25.5.2009.
- Standardi: SFS-EN 12457-2 – Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). Vahvistettu 2.12.2002.
- Standardi: SFS-EN 1992-1-1 + A1 + AC – Eurokoodi 2: Betonirakenteiden suunnittelu. Osa 1-1: Yleiset säännöt ja rakennuksia koskevat säännöt. Vahvistettu 19.1.2015.
- Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maanrakentamisessa 843/2017. Annettu Helsingissä 7.6.2017. Saatavilla sähköisesti osoitteessa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170843>
- Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013. Annettu Helsingissä 2.5.2013. Saatavilla sähköisesti osoitteessa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130331>
- Valtioneuvosto, 2018. Ratkaisujen Suomi: Hallituksen toimintasuunnitelma 2018-2019. Valtioneuvoston julkaisusarja 27/2018. 68 sivua.
- Viirola, H., ja Raivio, P., 2000. Portlandsementin hydrataatio. VTT Tiedotteita, Otamedia Oy, Espoo. 65 sivua.
- Winnefeld F. ja Lothenbach, B., 2010. Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research 40 (2010) 1239–1247.
- Ympäristönsuojelulaki 527/2014. Annettu Naantalissa 27.6.2014. Saatavilla sähköisesti osoitteessa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>

LIITE 1: Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maanrakentamisessa (843/2017) – raja-arvot niille rakentamiskohteille, joissa betonimurskeen käyttö on sallittua. Tulosten yksikkö mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg.

	Väylä Peitetty	Väylä Päällystetty	Kenttä Peitetty	Kenttä päällystetty	Teollisuus- ja varastorakennusten pohjarakenne
	≤1,5 m	≤,5 m	1,5 m	1,5 m	≤1,5 m
Arseeni	1	2	0,5	1,5	2
Barium	40	100	20	60	100
Kadmium	0,04	0,06	0,04	0,06	0,06
Kromi	2	10	0,5	5	10
Kupari	10	10	2	10	10
Molybdeeni	1,5	6	0,5	6	6
Nikkeli	2	2	0,4	1,2	2
Lyijy	0,5	2	0,5	2	2
Antimoni	0,7	0,7	0,3	0,7	0,7
Seleeni	1	1	0,4	1	1
Vanadiini	2	3	2	3	3
Sinkki	15	15	4	12	15
Elohopea	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03
DOC	500	500	500	500	500
Fluoridi	50	150	10	50	150
Kloridi	3 200	11 000	800	2 400	11 000
Sulfaatti	5 900	18 000	1 200	10 000	18 000

(Lähde: Valtioneuvoston asetus 843/2017)