



# **Käytettyjen adsorbenttien hyödyntäminen sementtisovellutuksissa**

Konsta Korolainen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2024

## TIIVISTELMÄ

Sementtiteollisuudessa syntyy valtavia määriä hiilidioksidipäästöjä. Viime aikoina on ollut yhä enemmän kiinnostusta tavanomaisten sementtimateriaalien korvaamiseen vaihtoehtoisilla, ympäristöystävällisemmällä materiaaleilla. Etenkin yleisimmän sementtityypin, Portland - sementin valmistukseen on syytä löytää ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja.

Vesien puhdistuksessa hyödynnettävässä adsorptiossa syntyy paljon adsorbenttijätettä. Käytetyt adsorbentit sisältävät usein haitallisia kemikaaleja, kuten raskasmetalleja. On tärkeää keksiä käytetyille adsorbenteille jatkokäyttökohteita, jotta voidaan vähentää jätteen määrää ja kierrättää materiaaleja. Tämän tutkielman tarkoituksena oli selvittää, voidaanko käytettyjä adsorbentteja hyödyntää sementtiteollisuudessa.

Kirjallisuuden perusteella tutkimus on pohjautunut siihen, millaisia vaikutuksia käytetyillä adsorbenteilla on sementin ominaisuuksiin. Keskeisimpiä ominaisuuksia ovat muun muassa alku- ja loppuasetumisajat, puristuslujuus sekä haitallisten kemikaalien liukenevuus. Tutkimustulosten perusteella käytetyt adsorbentit ovat erittäin potentiaalisia sementtimateriaaleja. Niiden hyödyntämisellä sementin valmistuksessa on suuri potentiaali olla sekä ympäristöystävällinen että taloudellisesti kannattava vaihtoehto tavanomaisiin sementtimateriaaleihin verrattuna. Aihe vaatii kuitenkin myös tulevaisuudessa huolellista tutkimusta, jotta varmistetaan adsorbentin käyttökelpoisuus sementtisovellutuksissa.

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ .....	2
1. JOHDANTO .....	4
2. TEORIA.....	5
2.1 Adsorptio .....	5
2.2 Adsorbentit .....	7
2.3 Adsorbenttien regenerointi .....	9
3. ADSORBENTTIEN HYÖDYNTÄMINEN SEMENTTISOVELLUTUKSISSA.....	12
3.1 Sementin alku- ja loppuasettumisajat .....	15
3.2 Sementin puristuslujuus .....	16
3.3 Haitallisten kemikaalien liukenevuus .....	17
4. YHTEENVETO.....	20
5. VIITTEET.....	21

## 1. JOHDANTO

Puhtaan veden määrä maapallolla on vähentynyt esimerkiksi teknologian ja teollisuuden kehittymisen sekä väestönkasvun seurauksena. Vesien puhdistukseen käytetään monia erilaisia menetelmiä, joista yksi on adsorptio. Adsorption avulla vesistä voidaan poistaa haitallisia kemikaaleja, esimerkiksi raskasmetalleja. Käytettyjen adsorbenttien regenerointi eli puhdistaminen ja uudelleenkäyttö on tärkeää sekä ympäristön että talouden näkökulmista. Vaikka adsorbentti regeneroidaan, se menettää osan adsorptiotehokkuudestaan. Kun adsorbentti ei enää kykene adsorboimaan tarvittavalla tehokkuudella, se päättyy usein jätteeksi.

Regenerointi osoittautuu myös joskus vaikeaksi. Näin käy esimerkiksi silloin, mikäli regenerointi olisi erittäin kallis toteuttaa tai epäpuhtaudet eli adsorbaatit ovat kiinnittyneet hyvin voimakkaasti sitovan aineen eli adsorbentin pinnalle. Vaikka adsorbenttia ei pystyttäisi regeneroimaan tai se on menettänyt merkittävästi adsorptiotehokkuuttaan regeneroinnin seurauksena, on tärkeä löytää sille potentiaalinen käyttökohde. Käytettyjä adsorbentteja voidaan käyttää esimerkiksi lannoitteena tai katalyytteina. Yhdeksi potentiaaliseksi vaihtoehdoksi on osoittautumassa käytettyjen adsorbenttien hyödyntäminen sementtipohjaisten tuotteiden valmistuksessa.

Tämän tutkielman tarkoituksena on selvittää, miten käytetyt adsorbentit vaikuttavat sementtipohjaisten tuotteiden keskeisiin ominaisuuksiin sekä mitä etuja, haittoja ja haasteita liittyy niiden hyödyntämiseen sementtiteollisuudessa. Lisäksi tarkoituksena on ottaa selvää, millaisia käytettyjä adsorbentteja on hyödynnetty sementtiteollisuudessa.

## 2. TEORIA

Tässä osiossa esitellään tutkielmaan liittyviä käsitteitä: adsorptiota, adsorbentteja sekä regenerointia. Adsorption yhteydessä käydään läpi muun muassa adsorption teoriaa sekä erilaisia adsorptiotyyppejä. Adsorbenteista esitellään erilaisia adsorbenttimateriaaleja sekä esimerkiksi sitä, mihin tulisi kiinnittää huomiota adsorbenttia valittaessa. Regenerointiosuudessa käydään läpi muun muassa erilaisia regenerointitekniikoita.

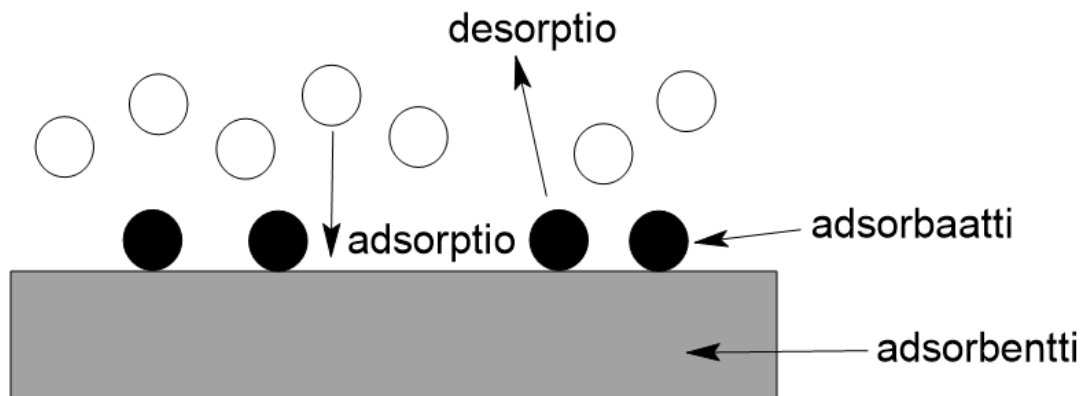
### 2.1 Adsorptio

Adsorptiota hyödynnetään laajalti vedenpuhdistuksessa. Adsorption avulla vesistä voidaan poistaa epäpuhtauksia eli kontaminantteja, kuten ympäristölle haitallisia raskasmetalleja. Adsorption etuina muihin prosesseihin nähden ovat edullisemmat kustannukset, korkea tehokkuus, prosessin yksinkertaisuus sekä suoraviivainen prosessikontrolli.<sup>1</sup>

Adsorptio on prosessi, jossa kemiallinen spesies kiinnittyy aineen pintaan.<sup>2</sup> Kiinnittyvää ainetta kutsutaan adsorbaatiksi ja pintaa, johon adsorbaatit kiinnittyvät, kutsutaan adsorbentiksi.<sup>2</sup> Adsorptio voi tapahtua erilaisilla rajapinnoilla, esimerkiksi kiinteän ja kaasun rajapinnalla. Yleisimmät adsorptiotyypit ovat kiinteä-kaasu- ja kiinteä-nesteadsorptiot.<sup>3</sup> Niitä käytetään paljon teollisuudessa, mutta laboratorioissa on hyödynnetty myös neste-kaasu- ja neste-nesteadsorptiota.<sup>3</sup> Adsorption käänteistä reaktiota kutsutaan desorptioksi. Desorptiossa adsorbaatit irrotetaan adsorbentin pinnasta. Koska kyseessä on käänteinen reaktio, voidaan todeta, että ominaisuudet, jotka heikentävät adsorptiota, yleensä vahvistavat desorptiota.<sup>2</sup> Kuitenkin esimerkiksi lämpötilan kasvattaminen voi nostaa adsorptiota, mutta lämpötilan lasku ei välttämättä vaikuta desorption tehokkuuteen.<sup>2</sup>

Adsorptio voi olla joko fysisorptiota tai kemisorptiota riippuen siitä, minkälaiset voimat vaikuttavat adsorbentin ja adsorbaattien välillä. Fysisorptiossa adsorbentin ja adsorbaattien välillä vaikuttavat van der Waalsin voimat ja kemisorptiossa näiden välille muodostuu kemiallinen sidos tai kemiallisia sidoksia.<sup>2,3</sup> Kemisorptiossa entalpian muutos on suurempi kuin 50 kJ/mol, ja fysisorptiossa puolestaan pienempi kuin 50 kJ/mol.<sup>2</sup> Lisäksi kemisorptio on spesifi prosessi, joka vaatii tietynlaisen adsorbentin ja adsorbaatin tapahtuakseen, kun taas fysisorptiota voi tapahtua minkä tahansa adsorbentin ja adsorbaatin välillä. Fysisorptiota voi tapahtua myös siten että adsorbaatit kiinnittyvät adsorbentin pintaan useampana kerroksena, mutta kemisorptio tapahtuu aina niin, että adsorbaatit muodostavat vain yhden

kerroksen adsorbenttiin pintaan.<sup>2,3</sup> Aina ei voida yksiselitteisesti kuitenkaan todeta, onko adsorptio fysisorptiota vai kemisorptiota.<sup>2</sup> Kuvassa 1 on havainnollistettu adsorptiota ja desorptiota sekä niihin liittyviä käsitteitä.



Kuva 1. Adsorptio ja desorptio<sup>2</sup> (muokattu).

Adsorptiota mallinnetaan usein isotermien avulla. Yleisimmässä tapauksessa adsorptioisotermien avulla seurataan adsorboituneen aineen määrää pitoisuuden funktiona vakiolämpötilassa. Yleisiä adsorptioisotermejä ovat muun muassa Langmuirin sekä Freundlichin adsorptioisotermit.<sup>2</sup> Adsorption tehokkuutta voidaan kuvata adsorptiokapasiteetin sekä poistotehokkuuden avulla.<sup>4</sup> Adsorptiokapasiteetilla ja poistotehokkuudella mitataan sitä, kuinka tehokkaasti adsorbentti kykenee kiinnittämään adsorbaatteja pinnalleen. Näihin vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa pH, lämpötila, adsorbenttien massa sekä koostumus.<sup>5</sup> Adsorptiokapasiteetti ja poistotehokkuus saadaan laskettua yhtälöiden 1 ja 2 avulla.<sup>4</sup>

$$q = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$q$  = adsorptiokapasiteetti (mg/g)

$V$  = liuoksen tilavuus (l)

$c_1$  = ionien konsentraatio ennen adsorptiota (mg/l)

$m$  = adsorbenttien massa (g) ja

$c_2$  = ionien konsentraatio adsorption jälkeen (mg/l).

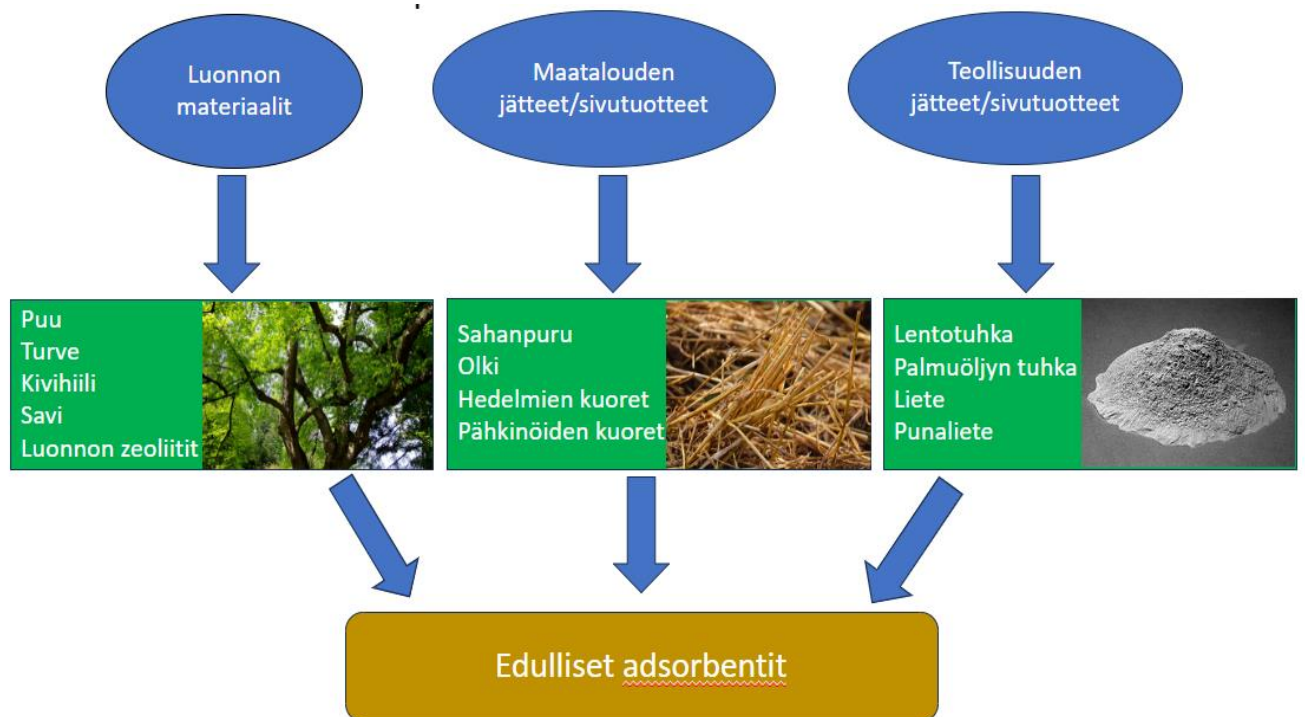
$$RE(\%) = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\% \quad (2)$$

jossa RE=poistotehokkuus (%).

## 2.2 Adsorbentit

Adsorbentit ovat aineita, jotka sitovat adsorbaatteja pinnalleen. Adsorbenteilta vaadittavia ominaisuuksia ovat muun muassa sopiva partikkelikoko, pinnan huokoisuus ja tarpeeksi suuri pinta-ala sekä kemiallinen ja mekaaninen stabiilisuus.<sup>6,7</sup> Nämä ominaisuudet vaikuttavat myös adsorptiokapasiteettiin sekä poistotehokkuuteen. Adsorptiokapasiteettia ja poistotehokkuutta voidaan parantaa modifioimalla adsorbenttia kemiallisesti, fysikaalisesti tai näiden yhdistelmänä. Kemiallisessa modifioinnissa adsorbenttiin voidaan lisätä esimerkiksi erilaisia metalleja, kuten mangaania, rautaa tai natriumia. Adsorbentin valintaan vaikuttavat myös saatavuus, hinta sekä kierrätettävyys.<sup>7</sup>

Adsorbentit voidaan jakaa kolmeen kategoriaan; epäorgaaniset adsorbentit, orgaaniset adsorbentit sekä teollisuuden sivutuotteista saatavat adsorbentit.<sup>7</sup> Myös maatalousjäämistä sekä maatalouden sivutuotteista saadaan potentiaalisia adsorbenttimateriaaleja. Ne voivat toimia adsorbentteina sellaisenaan tai tarvittaessa niitä voidaan modifioida esimerkiksi kemiallisesti, termisesti tai hydrotermisesti, jotta niiden adsorbenttiominaisuuksia saataisiin kasvatettua.<sup>8</sup> Adsorbentit voidaan luokitella myös niiden hinnan mukaan. Tutkijoiden mielenkiinto on kasvanut edullisia adsorbentteja (engl. low-cost adsorbents) kohtaan.<sup>2</sup> Kuvassa 2 on esitelty tyypillisimpiä edullisia adsorbentteja.



Kuva 2. Edulliset adsorbentit.

Epäorgaanisia adsorbentteja ovat esimerkiksi metallioksidit, silika sekä zeoliitit. Metallioksideilla on korkea kemiallinen ja mekaaninen stabiilisuus sekä muokattavissa oleva partikkelien ja huokoisten koko. Lisäksi metallioksidien pinnalla on suuri määrä pinta-aktiivisia paikkoja. Nämä ominaisuudet tekevät metallioksideista tehokkaita adsorbentteja ja niitä hyödynnetäänkin laajalti jätevesien puhdistuksessa. Silikalla on samankaltaisia ominaisuuksia kuin metallioksideilla ja lisäksi ne ovat myrkyttömiä. Zeoliitit adsorboivat yleensä ioninvaihtomekanismilla ja adsorptiotehokkuutta voidaan kasvattaa modifioimalla zeoliittia kemiallisesti sopivaa metallia käyttäen.<sup>7</sup>

Orgaanisiin adsorbentteihin kuuluvat muun muassa polymeerit, ioninvaihtohartsit, grafeeni sekä aktiivihili, joka on yksi yleisimmistä adsorbenteista. Aktiivihili on erittäin tehokas, mutta suhteellisen kallis verrattuna esimerkiksi maataloudesta saataviin adsorbentteihin. Aktiivihiltä usein yhdistetään muihin orgaanisiin adsorbentteihin. Näillä kombinaatioilla on havaittu olevan todella tehokkaat adsorptio-ominaisuudet.<sup>7</sup>

Teollisuuden sivutuotteista peräisin olevien materiaalien käyttö adsorbentteina vähentää syntyvän jätteen määrää sekä lisää materiaalien käyttöikä. Teollisuuden sivutuotteiden etuina on runsas saatavuus sekä edullinen hinta, kuten myös maatalouspohjaisilla



materiaaleilla. Osa teollisuuden sivutuotteista on myrkyllisiä ja näin ollen epäpuhtauksien poistamisen sijaan ne saastuttavat vesistöjä entisestään. Sopivaa adsorbenttimateriaalia valittaessa on kiinnitettävä huomiota, ettei se aiheuta haittaa ihmisen terveydelle tai ekosysteemeille.<sup>7</sup>

### 2.3 Adsorbenttien regenerointi

Adsorptioprosessien yksi suurimmista ongelmista on niistä syntyvä adsorbenttijäte. Jotta adsorptiosta saataisiin ympäristöystävällisempi ja taloudellisesti kannattavampi prosessi, on tärkeää regeneroida käytetty adsorbentti. Regeneroinnissa adsorbentti puhdistetaan eli kiinnittyneet adsorbaatit irrotetaan adsorbentin pinnalta.<sup>9</sup> Kyseessä on siis adsorption käänteisreaktio, desorptio. Adsorbaattien joukossa voi olla arvokkaita spesieksiä, jotka halutaan ottaa talteen regeneroinnin jälkeen. Tällöin käytetään sopivaa erotusmenetelmää halutun aineen talteenottamiseksi.<sup>2</sup>

Regenerointitekniikoita tunnetaan useita. Tehokkaiksi tekniikoiksi ovat osoittautuneet muun muassa kemiallinen menetelmä, elektrokemiallinen menetelmä sekä termien eli fysikaalinen menetelmä.<sup>9</sup> Adsorptio on riippuvainen pH:sta, joten regenerointi voidaan toteuttaa myös pH:n vaihdolla. Usein adsorption riippuvuuden pH:sta aiheuttaa adsorbentin pinnalla olevien hydroksyyliyhdyntien protonoituminen tai deprotonoituminen. Se mihin suuntaan pH:ta on säädettävä desorption parantamiseksi, riippuu siitä, halutaanko desorboida anioneja vai kationeja.<sup>2</sup> On tärkeää valita sopiva regenerointitekniikka, jotta saadaan mahdollisimman korkea desorptio tehokkuus adsorbaattien irrottamiselle. Joissain tilanteissa on kannattavaa yhdistää kahta tai useampaa tekniikkaa, jotta regenerointi saadaan mahdollisimman optimaaliseksi.<sup>5</sup>

Sopivan tekniikan valinta riippuu esimerkiksi siitä, miten voimakkaasti adsorbaatit ovat kiinnittyneet adsorbentin pintaan. Muita regenerointitekniikan valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa adsorbentin ja adsorbaattien tyyppi, käytettyjen adsorbenttien myrkyllisyys, tarvittava energiamäärä ja adsorbentin stabiilisuus.<sup>7</sup> Tavoitteena on, että valittu tekniikka olisi tehokas, ympäristöystävällinen, suhteellisen edullinen ja helppo toteuttaa.<sup>5</sup> Taulukossa 1 on esitelty erilaisia regenerointitekniikoita, niihin liittyviä oleellisia muuttujia sekä tekniikoiden etuja ja haittapuolia.

Taulukko 1. Regenerointitekniikoita<sup>5</sup> (muokattu).

<b>Menetelmä</b>	<b>Muuttujat</b>	<b>Edut</b>	<b>Rajoitukset ja haitat</b>
<i>Kemiallinen</i>	-Liuottimen konsentraatio -Saasteen liukoisuus -Liuoksen pH -Adsorbenttien pintavaraus	-Nopea menetelmä -Suhteellisen edullinen	-Adsorbenttien pinnan ominaisuuksien huononeminen tai muuttuminen
<i>Fysikaalinen</i>	-Lämmitysjakso -Adsorbentin lämpötila -Adsorbentin ja saasteen tyyppi	-Tehokas adsorbenteille, joissa on kiinni laajalti erilaisia epäpuhtauksia	-Korkea lämpötila -Vaaralliset ja haitalliset kaasut -Massahäviöt
<i>Fotoavusteinen aktivaatio</i>	-Fotokatalyytin tyyppi	-Ympäristöystävällisyys -Adsorbaattien nopea uutto	-Ei-toivottuja sivutuotteita
<i>Ylikriittisen nesteen uutto</i>	-Lämpötila -Paine -Adsorbaattien liukoisuus -Käytettävissä olevat superkriittiset fluidit	-Nopea menetelmä	-Korkea paine -Toistaiseksi kokeellinen data perustuu lähinnä pienen mittakaavan tutkimuksiin
<i>biologinen</i>	-Epäpuhtauksien pitoisuudet -Adsorbentin luonne -Mikro-organismien tyyppi -Suotuisat olosuhteet mikrobien kasvulle	-Muuntaa epäpuhtaudet pieniksi partikkeleiksi, mikä johtaa parempaan regenerointiin	-Hidas menetelmä -Adsorbenttien huokoisten vahingoittuminen -Vain biohajoaville adsorbaateille

Regeneroinnin jälkeen adsorbentti kykenee jälleen adsorboimaan. Mikäli regenerointi on suoritettu tehokkaasti, adsorbentin pitäisi kyetä adsorboimaan ilman merkittäviä muutoksia adsorptiokapasiteetissa. Myös muut adsorbentin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet pyritään pitämään muuttumattomina. Regeneroinnin kestävyttä kuvataan adsorptio-

desorptio-sykleillä. Usein vaatimuksena on, että regeneroinnilla saataisiin aikaan noin 5-10 sykliä.<sup>5</sup>

Kun adsorbentti on edullinen ja/tai sitä on runsaasti saatavilla eikä siitä ole haittaa ihmisille eikä ympäristölle, regenerointi saatetaan jättää tekemättä. Näin toimitaan myös, jos regenerointi osoittautuu erittäin kalliiksi.<sup>9</sup> Joissain tapauksissa regenerointi on todella hankalasti toteutettavissa johtuen adsorbaattien voimakkaasta sitoutumisesta adsorbentin pintaan. Adsorbaatti voi esimerkiksi muodostaa adsorbentin kanssa stabiilin kompleksin, jolloin regenerointia ei välttämättä pystytä toteuttamaan siten, että se olisi taloudellisesti kannattavaa. Tällöin käytetty adsorbentti päättyy jätteeksi yhden käyttökerran jälkeen ja tämä on yksi adsorption haittapuolista.<sup>10</sup>

### 3. ADSORBENTTIEN HYÖDYNTÄMINEN SEMENTTISOVELLUTUKSISSA

Sementtiteollisuus on merkittävä luonnonvarojen ja energian kuluttaja. Lisäksi sementin tuotannossa syntyy valtavia määriä hiilidioksidipäästöjä. Sementtimateriaalit ovat kalsiumsilikaattien tai kalsiumhydroksidien kompleksisesti sitoutuneita seoksia. Ne tuottavat hydraatiotuotteita reagoidessaan veden kanssa.<sup>8</sup> Yleisin sementtityyppi on Portland -sementti, joka koostuu pääasiassa neljästä kalsiumia sisältävästä oksidista (dikalsiumsilikaatti, trikalsiumsilikaatti, trikalsiumalumiinaatti sekä tetrakalsiumaluminoferritti).<sup>11</sup> Usein Portland -sementtiin lisätään valmistusvaiheessa jotain muuta sementtimateriaalia, kuten masuunilietettä, lentotuhkaa tai hienoa kiviainesta.<sup>8</sup> Jopa 64 % maailman hiilidioksidipäästöistä on peräisin Portland -sementin valmistuksesta.<sup>11</sup>

Sementtiteollisuudella on merkittävä rooli ilmastonmuutosta vastaan taistellessa.<sup>12</sup> Pyrkimyksenä on kehittää kestäviä rakennusmateriaaleja käyttämällä mahdollisimman paljon uusiutuvia luonnonvaroja tai biomassapohjaisia jättemateriaaleja, jotta saataisiin sementin tuotannosta ympäristöystävällisempää sekä myös taloudellisesti kannattavampaa. Yksi vaihtoehto on korvata tavanomainen Portland -sementti vaihtoehtoisilla sementtimateriaaleilla, joita ovat muun muassa käytetyt adsorbentit.<sup>1</sup>

Jos käytetty adsorbentti hyödynnetään sementin valmistuksessa, päästään eroon adsorptioon kohdistuvasta jäteongelmasta. Jätteen synnyn ehkäisy on yksi kestävä kemian periaatteista. Tällöin myös pidennettäisiin adsorbenttien elinkaarta sekä saataisiin vähennettyä sementin tavanomaisten raaka-aineiden valmistukseen kuluvan hiilidioksidin määrää. Lisäksi osa adsorbenteista on edullisia ja/tai niitä on runsaasti saatavilla, joten niiden hyödyntäminen sementtiteollisuudessa olisi myös taloudellisesti hyvä ratkaisu.

Käytetyllä adsorbentilla voidaan korvata jokin normaalisti sementin valmistuksessa käytettävä raaka-aine tai adsorbentti voidaan lisätä seokseen "ylimääräisenä" raaka-aineena. Tutkittaessa adsorbenttimateriaalin käyttökelpoisuutta sementtimateriaalina, on otettava selvää, millaisia vaikutuksia adsorbentilla on sementin ominaisuuksiin. Nämä ominaisuudet voidaan jakaa esimerkiksi fysikaalisiin, mekaanisiin sekä kestävyysominaisuuksiin.<sup>13</sup> Tärkeimpiä tutkittavia ominaisuuksia ovat adsorbenttien vaikutukset sementin puristuslujuuteen, haitallisten kemikaalien (esim. raskasmetallien) liukoisuuteen sekä sementin alku- ja loppuasettumisaikaan (engl. initial and final setting time).<sup>14</sup>

Alkuasetumisaika on aika, joka kuluu siihen, kun sementtitahna alkaa kovettumaan huomattavasti. Loppuasetumisaika on puolestaan aika, joka kuluu siihen, kun sementti on kovettunut sellaiseksi, että se kestää jo jonkin verran kuormaa. Asettumisaikoja mitataan, jotta saadaan tietää hydratoituuko sementti normaalisti.<sup>14</sup> Hydrataatiolla tarkoitetaan sementin reaktiota veden kanssa, jonka seurauksena sementti kovettuu. Lisäksi on tutkittu, miten adsorbentti vaikuttaa sementtipohjaisten materiaalien mikrorakenteeseen, hydrataatiolämpötilaan ja -mekanismiin sekä huokosten rakenteeseen.<sup>15</sup>

Adsorbenteissa on usein kiinni raskasmetalleja, jotka ovat ympäristölle haitallisia. Kun tällaisia adsorbentteja lisätään sementin raaka-aineiksi, on tärkeää varmistaa, etteivät raskasmetallit pääse liukenemaan ympäristöön. Usein raskasmetallit sitoutetaan sementtiin käyttämällä tekniikkaa nimeltä ”kiinteyttäminen ja stabilisaatio” (engl. solidification and stabilization).<sup>16</sup> Kiinteyttämisessä adsorbentti sekoitetaan kiinteyttävien kemikaalien kanssa, kuten kalsiumkarbonaatin tai –oksidin kanssa, jolloin raskasmetallien ja kiinteyttävän aineen välille muodostuu fysikaalisia vuorovaikutuksia. Stabilisaatiovaiheessa raskasmetallit muunnetaan kemiallisesti ja fysikaalisesti stabiilimmaksi. Tällöin kiinteyttävän aineen ja raskasmetallien välillä on myös kemiallisia vuorovaikutuksia.<sup>16</sup>

Sementin valmistuksessa on jo käytetty monenlaisia adsorbentteja, mutta monen adsorbentin tapauksessa tutkimukset ovat vasta laboratorioasteella. On tärkeää selvittää huolellisesti adsorbentin ominaisuudet ennen kuin kyseistä adsorbenttia aletaan käyttämään sementtiteollisuudessa. Esimerkiksi siitä huolimatta, että biomassapohjaiset adsorbentit ovat myrkyttömiä ja biohajoavia, on otettava huomioon niiden mahdollisesti sisältämät kontaminantit sekä muut epäpuhtaudet. Tutkimattomat kontaminantit voivat aiheuttaa turvallisuusriskejä.<sup>1</sup>

Yksi yleisimmin sementtiteollisuudessa käytetty adsorbenttimateriaali on maataloudesta peräisin olevat adsorbentit, etenkin erilaiset tuhkat. Maatalouspohjaisilla tuhkillla on potsolaanisia (engl. pozzolanic) ominaisuuksia eli ne pystyvät reagoimaan kemiallisesti veden ja kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen yhdisteitä, joilla on sementtimäisiä ominaisuuksia. Kalsiumhydroksidin kanssa reagoiva osa on yleensä piidioksidi eli silika, joka on hyvin reaktiivinen.<sup>11</sup> Taulukossa 2 on esitetty, mitä adsorbentteja on käytetty sementtipohjaisten tuotteiden valmistuksessa vähintään laboratorioasteella.

Taulukko 2. Adsorbentit, joita on käytetty osana sementtipohjaisten tuotteiden valmistusta.

<b>Maataloudesta saatavat adsorbentit</b>	<b>Muut adsorbentit</b>	<b>Teollisuuden jätelietteistä saatavat adsorbentit</b>
Palmuöljypolttoaineen tuhka <sup>1</sup>	Aktiivihiili <sup>17</sup>	Kadmiumpitoinen jätemetalliliete <sup>14</sup>
Riisinkuoren tuhka <sup>1</sup>	Silikajauhe <sup>11</sup>	Vanadiinipitoinen jätemetalliliete <sup>18</sup>
Sokeriruokojätteen tuhka <sup>1</sup>	Paisutettu polystyreeni (styrox) <sup>19</sup>	Masuuniliete <sup>11</sup>
Bambunlehtien tuhka <sup>1</sup>	Lyijypitoinen grafeenioksidi/rauta-mangaanihybridi (GO/Fe-Mn hybrid) <sup>20</sup>	
Lentotuhka <sup>1</sup>	Zeoliittinen imidatsoli-8@grafeenioksidi-metaanihappo (ZIF-8@GO-COOH) <sup>15</sup>	
Selluloosakuidut <sup>1</sup>		
Kookospähkinän kuori <sup>19</sup>		

Adsorbentin valinnalla voidaan ohjata, millaisia vaikutuksia sillä on sementin ominaisuuksiin. Esimerkiksi kadmium- ja vanadiinipitoisten jätemetallilietteiden osalta Bhatnagar<sup>14,18</sup> tutkimusryhmineen selvitti, millaisia vaikutuksia kyseisellä adsorbentilla oli sementin keskeisimpiin ominaisuuksiin. Adsorptioprosesseissa adsorbentti valmistettiin jätemetallilietteestä ja sen avulla adsorboitiin joko kadmiumia tai vanadiinia. Käytetyt adsorbentit immobilisoitiin eli liitettiin sementtiin. Laboratoriotutkimuksissa selvitettiin, miten adsorbentin immobilisointi sementtiin vaikutti alku- ja loppuasetumisaikoihin, puristuslujuuteen sekä kadmiumin ja vanadiinin liukenevuuteen.<sup>14,18</sup>

### 3.1 Sementin alku- ja loppuasettumisaajat

Alku- ja loppuasettumisaikakokeissa käytettiin ns. ”sokeaa” näytettä, johon ei lisätty ollenkaan adsorbenttia sekä näytteitä, joihin lisättiin adsorbenttia massaprosentteina 1 m-%, 5 m-%, 10 m-% ja 20 m-%. Jokainen koe suoritettiin kolme kertaa, jotta saatiin varmistettua tulosten luotettavuus.<sup>14,18</sup> Koetulokset sekä kadmiumille että vanadiinille on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Kadmium- ja vanadiinipitoisen jätemetalliadsorbenttien vaikutus sementin alku- ja loppuasettumisaikaan.<sup>14,18</sup>

Adsorbenttien pitoisuus (m-%)	Alkuasettumisaika (min)		Loppuasettumisaika (min)	
	Kadmium	Vanadiini	Kadmium	Vanadiini
0	185	175	300	300
1	180	182	295	311
5	220	195	320	323
10	250	210	350	333
20	270	227	340	357

Taulukosta 3 nähdään, että kun adsorbenttipitoisuutta kasvatettiin, trendinä olivat hieman pidemmät alku- ja loppuasettumisaajat. Kun adsorbenttia oli lisätty 1 m-%:n verran, vanadiinin alkuasettumisaajassa oli seitsemän minuutin viive ja loppuasettumisaajassa 11 minuutin viive sokeaan näytteeseen verrattuna. Kadmiumilla esiintyi tässä poikkeama yleiseen trendiin, sillä ajat olivat hieman sokeaa näytettä lyhyempiä 1 m-%:n lisäyksen jälkeen.<sup>14,18</sup>

Kun adsorbenttipitoisuus oli 20 m-%, viiveet sokeaan näytteeseen verrattuna olivat huomattavasti nousseet. Vanadiinin osalta alkuasettumisaajassa oli 52 minuutin viive ja loppuasettumisaajassa 57 minuutin viive. Kadmium puolestaan aiheutti sementin alkuasettumisaikaan 85 minuutin viiveen ja loppuasettumisaikaan 40 minuutin viiveen. Taulukosta kuitenkin huomataan, että kadmiumipitoisen adsorbenttien osalta pisin loppuasettumisaika saavutettiin adsorbenttipitoisuuden ollessa 10 m-%. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että adsorbenttien lisääminen hidasti sementin hydrataatiota ja näin ollen sen kovettumista.<sup>14,18</sup>

Myös Paris<sup>11</sup> tutkimusryhmänsä kanssa havaitsi asettumisaikojen olleen pääosin pidempiä kuin tavanomaisella sementillä. Heillä tutkimuskohteena olivat maatalouspohjaiset adsorbenttimateriaalit. Alkuasettumisajat olivat useita kymmeniä prosentteja pidempiä. Ainoa poikkeus oli riisinkuoren tuhka, joka aiheutti loppuasettumisajan nopeutumisen.<sup>11</sup> Husillos Rodriguez<sup>17</sup> tutkimusryhmineen puolestaan havaitsi, että käytetyn aktiivihiiliadsorbenttin lisäämisellä sementin joukkoon ei ollut vaikutusta sementin asettumisaikoihin.

### 3.2 Sementin puristuslujuus

Bhatnagar<sup>14,18</sup> tutkimusryhmineen selvitti miten kadmium ja vanadiinipitoisen metallilieteadsorbenttin lisäys sementtiin vaikutti sementin puristuslujuuteen. Molemmat kokeet suoritettiin samalla tavalla, siten että yhteen litraan adsorbaattiliuosta lisättiin kymmenen grammaa adsorbenttia. Jäljelle jäänyt adsorbaattiliuos saatiin erotettua kiinteästä adsorbentista dekantoimalla eli kaatamalla neste pois erilliseen astiaan. Käytetty adsorbentti kuivattiin uunissa yön yli 110 °C lämpötilassa, jonka jälkeen sitä lisättiin sementin joukkoon massaprosentteina 1 m-%, 5 m-%, 10 m-% ja 20 m-%. Saatu laasti valettiin kuutioiksi, joiden annettiin kovettua. Puristuslujuus testattiin kolmen, seitsemän, 28, 60 ja 90 päivän välein. Jokaisesta mittauksesta otettiin myös kaksi rinnakkaismittausta ja saatujen tuloksien keskiarvoa verrattiin sokeaan näytteeseen. Molemmissa kokeissa havaittiin, että kun adsorbenttipitoisuutta kasvatetaan, sementin puristuslujuus vähenee hieman. Vähenneminen oli tosin niin pientä, että se ei vaikuta sementin käyttökelpoisuuteen.<sup>14,18</sup>

Myös Raj<sup>20</sup> tutkimusryhmänsä kanssa suoritti tutkimuksen, jossa tutkittiin adsorbenttin vaikutuksia sementin puristuslujuuteen. Käytetty adsorbentti oli grafeenioksidi/rauta-mangaanihybridi, johon oli adsorboitu lyijyä vesiliuoksesta. Kyseisessä kokeessa lisätyt adsorbenttipitoisuudet olivat massaprosentteina 0,05 m-%, 0,1 m-% ja 0,5 m-%. Puristuslujuudet testattiin seitsemän ja 28 päivän kohdilla. Jokainen mittaus toistettiin viidesti.<sup>20</sup> Saadut koetulokset on esitetty taulukossa 4.



Taulukko 4. Lyijypitoisen grafeenioksidi/rauta-mangaaniadsorbentin vaikutus sementin puristuslujuuteen<sup>20</sup> (muokattu).

Adsorbenttipitoisuus (m-%)	Sementin puristuslujuus (MPa)	
	<i>Keskiarvo seitsemän päivän jälkeen</i>	<i>Keskiarvo 28 päivän jälkeen</i>
0	38,414	53,152
0,05	42,49	56,4
0,1	44,672	60,83
0,5	51,42	66,46

Taulukosta 4 nähdään, että sementin puristuslujuus kasvoi adsorbenttipitoisuuden kasvaessa. Jo 0,05 m-%:n lisäys käytettyä grafeenioksidi/rauta-mangaaniadsorbenttia kasvatti sementin puristuslujuutta seitsemän päivän aikana keskimäärin 10,6 %: a ja 28 päivän aikana 6,1 %: a. Kun adsorbenttia lisättiin 0,5 m-%:n verran, puristuslujuus kasvoi seitsemän päivän aikana keskimäärin 33,9 %: a ja 28 päivän aikana 25,0 %: a.<sup>20</sup>

Samansuuntaisia tuloksia puristuslujuuskokeista sai myös Yang<sup>15</sup> tutkimusryhmineen. Heidän tutkimuksessaan käytetty adsorbentti oli ZIF-8@GO-COOH, jota lisättiin puhtaan sementin joukkoon massaprosentteina 0,01 m-%, 0,02 m-%, 0,03 m-% ja 0,04 m-%. Tulokset osoittivat, että adsorbenttipitoisuuden kasvaessa, myös sementin puristuslujuus kasvoi.<sup>15</sup>

### 3.3 Haitallisten kemikaalien liukenevuus

Kun käytetty adsorbentti hyödynnetään sementin valmistuksessa, täytyy ottaa huomioon adsorbenttiin kiinnittyneet mahdolliset haitalliset adsorbaatit. Adsorptiota käytetään usein raskasmetallien poistamiseen vesistä, joten tällöin on tärkeää varmistaa, etteivät raskasmetallit pääse liukenemaan ympäristöön sementin hydrataation aikana. Tarkoituksena on siis se, että sementti sitouttaa raskasmetallit eivätkä ne tällöin aiheuta vahinkoa ympäristölle. Raskasmetallien liukenevuus ympäristöön voidaan määrittää esimerkiksi TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) -kokeen avulla.<sup>15</sup>

Yang<sup>15</sup> tutkimusryhmänsä kanssa tutki TLCP-kokeen avulla sinkin, kuparin ja lyijyn liukenevuutta sementistä, johon oli lisätty käytetty ZIF-8@GO-COOH-adsorbentti. Adsorbenttia lisättiin sementin joukkoon 0,04 m-% ja tulokset määritettiin kolmen päivän, seitsemän päivän sekä 28 päivän kuluessa.<sup>15</sup> Jokainen näyte määritettiin kolme kertaa ja tulosten keskiarvot sekä kansainvälisten sääntelyvirastojen asettamat maksimipitoisuudet ovat esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. TLCP-kokeet sinkille, kuparille ja lyijylle<sup>15</sup> (muokattu).

Näyte	Raskasmetallien keskimääräinen liukenemispitoisuus (mg/l)		
	<i>Sinkki (Zn)</i>	<i>Kupari (Cu)</i>	<i>Lyijy (Pb)</i>
ZIF-8@GO-COOH-adsorbentti	60,24	43,07	41,34
Sementti kolmen päivän jälkeen	0,0197	0,0299	0,0041
Sementti seitsemän päivän jälkeen	0,0193	0,0316	0,0053
Sementti 28 päivän jälkeen	0,0194	0,0289	0,0047
Kansainvälinen sääntelyvirasto	Korkein sallittu pitoisuus (mg/l)		
	<i>Sinkki (Zn)</i>	<i>Kupari (Cu)</i>	<i>Lyijy (Pb)</i>
EUWAC	60	60	15
MEP (GB 16889)	100	40	0,25
MEP (GB 18598)	120	120	1,2

Taulukosta 5 nähdään, että raskasmetallien liukenemiskonsentraatio käytetyssä adsorbentissa ylittää monet kansainvälisten sääntelyvirastojen asettamat maksimipitoisuusrajat. Mutta kun käytetty adsorbentti lisättiin sementin joukkoon, liuenneet raskasmetallipitoisuudet olivat hyvin pieniä ja selvästi maksimipitoisuusrajojen alapuolella. Lisäksi pitoisuudet eivät juurikaan vaihdelleet päivien kuluessa, joten liukenemistä ei tapahtunut myöskään sementin hydrataation aikana.<sup>15</sup> Bhatnagar<sup>14</sup> tutkimusryhmineen havaitsi, että myös kadmiumilla on taipumus sitoutua sementtiin. Sarmah<sup>21</sup>

tutkimusryhmineen puolestaan sai selville, että myös fluori kiinnittyy vahvasti sementtiin. Näiden tutkimusten perusteella adsorbentin lisääminen sementin joukkoon vähentää raskasmetallien liukenemista ympäristöön merkittävästi ja näin ollen se olisi ympäristöystävällinen käyttökohde käytetyille adsorbenteille.

#### 4. YHTEENVETO

Adsorptio on prosessi, jossa adsorbentin pinnalle kiinnitetään epäpuhtauksia eli adsorbaatteja. Adsorptiota käytetään laajalti vesien puhdistuksessa ja sen etuina moneen muuhun prosessiin nähden ovat muun muassa edulliset kustannukset, korkea tehokkuus, prosessin yksinkertaisuus sekä suoraviivainen prosessikontrolli. Adsorptioprosessin jälkeen on hyvin tärkeää regeneroida käytetty adsorbentti. Regeneroinnilla tarkoitetaan adsorbentin puhdistamista adsorbaateista. Kyseessä on siis adsorption käänteisreaktio eli desorptio. Regeneroinnin jälkeen adsorbentti kykenee jälleen adsorboimaan. Regenerointi voidaan suorittaa adsorbentille useasti, mutta mitä useampaan kertaan adsorbentti regeneroidaan, sitä enemmän sen adsorptiokyky alkaa heikkenemään. Kun adsorptiokyky heikkenee merkittävästi, adsorbentti päättyy usein jätteeksi. Kestävän kemian periaatteiden mukaisesti käytetyille adsorbenteille on pyritty kehittämään ympäristöystävällisempiä jatkokäyttökohteita.

Käytettyjen adsorbenttien hyödyntäminen sementtisovellutuksissa osoittautui potentiaaliseksi vaihtoehdoksi. Useissa tutkimuksissa havaittiin, että adsorbentit eivät heikennä sementin ominaisuuksia, kuten puristuslujuutta, vaan päinvastoin parantavat niitä. Tutkielmassa saatiin esimerkiksi selville, että sinkillä, kuparilla, kadmiumilla, lyijyllä ja fluorilla on taipumus sitoutua sementtiin ja näin ollen kyseiset haitalliset raskasmetallit eivät pääsisi ympäristöön. Käytettyjen adsorbenttien lisäämisellä sementin joukkoon on suuri potentiaali olla sekä ympäristöystävällisesti että taloudellisesti kannattava ratkaisu. Tällöin adsorptioon kohdistuva jäteongelma saadaan minimoitua sekä saadaan myös vähennettyä normaalista sementin tuotannosta syntyvää saastekuormaa. Lisäksi säästettäisiin tavanomaisen sementin valmistukseen liittyvistä raaka-ainekuluista.

On kuitenkin todettava, että tutkimusta tarvitaan lisää asiaan liittyen. Adsorbentit sisältävät usein kontaminantteja, joiden tutkimatta jättäminen aiheuttaisi mahdollisesti turvallisuusriskejä. Ensin täytyykin tehdä huolellista tutkimusta laboratoriomittakaavassa ennen kuin käytettyä adsorbenttia voidaan hyödyntää sementtiteollisuudessa.

## 5. VIITTEET

1. Rial, J. B. & Ferreira, M. L. Potential applications of spent adsorbents and catalysts: Revalorization of waste. *Science of The Total Environment* **823**, 153370 (2022).
2. Worch & Eckhard. *Eckhard Worch Adsorption Technology in Water Treatment*.
3. Dąbrowski, A. Adsorption — from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* **93**, 135–224 (2001).
4. Lo, S. F., Wang, S. Y., Tsai, M. J. & Lin, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design* **90**, 1397–1406 (2012).
5. Gkika, D. A., Mitropoulos, A. C. & Kyzas, G. Z. Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations. *Science of the Total Environment* vol. 822 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153612> (2022).
6. Xia, S. *et al.* A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol* **49**, 1027–1078 (2019).
7. Baskar, A. V. *et al.* Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of The Total Environment* **822**, 153555 (2022).
8. Hossain, N., Bhuiyan, M. A., Pramanik, B. K., Nizamuddin, S. & Griffin, G. Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: A critical review. *Journal of Cleaner Production* vol. 255 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261> (2020).
9. Kulkarnip, S. & Kawarep, J. *Regeneration and Recovery in Adsorption-a Review*. *IJSET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology* vol. 1 [www.ijiset.com](http://www.ijiset.com) (2014).
10. Verbinnen, B., Block, C., Van Caneghem, J. & Vandecasteele, C. Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metal ions in the production of ceramics. *Waste Management* **45**, 407–411 (2015).
11. Paris, J. M., Roessler, J. G., Ferraro, C. C., Deford, H. D. & Townsend, T. G. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *Journal of Cleaner Production* vol. 121 1–18 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013> (2016).
12. Hills, T., Leeson, D., Florin, N. & Fennell, P. Carbon Capture in the Cement Industry: Technologies, Progress, and Retrofitting. *Environ Sci Technol* **50**, 368–377 (2016).
13. Assistant Professor, A., Moses, M. T., Bennet Thomas, L., Scaria, J. & Dev, G. V. Prospective benefits of using activated carbon in cement composites- an overview. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)* **10**, 2103–2110 (2019).

14. Bhatnagar, A. & Minocha, A. K. Utilization of industrial waste for cadmium removal from water and immobilization in cement. *Chemical Engineering Journal* **150**, 145–151 (2009).
15. Yang, W., Zheng, X. & Cao, M. The reuse potential of spent ZIF-8@GO-COOH nano adsorption materials: Study on their impact on the hydration mechanism and mechanical properties of cement-based composites. *Constr Build Mater* **387**, (2023).
16. Kamal, N. L. M. *et al. Immobilization of Heavy Metals for Building Materials in the Construction Industry-an Overview. Materials Today: Proceedings* vol. 17 [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)[www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.materialstoday.com/proceedings2214-7853) (2019).
17. Husillos Rodríguez, N., Martínez-Ramírez, S. & Blanco-Varela, M. T. Activated carbon as an alternative fuel. Effect of carbon ash on cement clinkerization. *J Clean Prod* **119**, 50–58 (2016).
18. Bhatnagar, A. *et al.* Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization. *Chemical Engineering Journal* **144**, 197–204 (2008).
19. Chaudhary, N., Mohanty, I., Saha, P., Kumari, R. & Kumar Pandey, A. Performance of resource saving agro-industrial wastes and their utilization in lightweight concrete -A review. *Mater Today Proc* (2023) doi:10.1016/j.matpr.2023.06.115.
20. Raj, S., Sinha, U., Singh, H. & Bhattacharya, J. Novel GO/Fe–Mn hybrid for the adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solution and the spent adsorbent disposability in cement mix: compressive properties and leachability study for circular economy benefits. *Environmental Science and Pollution Research* (2022) doi:10.1007/s11356-022-20303-0.
21. Sarmah, S. *et al.* Immobilization of fluoride in cement clinkers using hydroxyl-alumina modified paddy husk ash based adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **93**, 533–540 (2018).