Tekniikan kandidaatintyö

Teollisuusjätteen käyttö kiinteytys-stabiloinnin sideaineena ja haitta-aineiden stabiloinnin tehostamisessa

Lappeenranta 2015

Robert Heikkinen

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT Teknis-luonnontieteellinen
Kemiantekniikan koulutusohjelmaa

Robert Heikkinen

Teollisuusjätteen käyttö kiinteytys-stabiloinnin sideaineena ja haitta-aineiden stabiloinnin tehostamisessa

Kanditaatintyö

Lappeenrannassa 30.11.2015

Työn tarkastajat: TkT Satu-Pia Reinikainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT Teknis-luonnontieteellinen
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Robert Heikkinen

Teollisuusjätteen käyttö kiinteytys-stabiloinnin sideaineena ja haitta-aineiden stabiloinnin tehostamisessa

Kanditaatintyö

2015

36 sivua, 22 kuvaa, 8 taulukkoa, 1 liite

Työn tarkastajat: TkT Satu-Pia Reinikainen

Hakusanat: betoni, liukoisuustesti, raskasmetalli, sedimentti, sementti, stabilointi

Tässä kanditaatintyössä selvitettiin kuinka erilaiset sideaineseokset soveltuvat raskasmetallien sitomiseen 28 vuorokautta stabiloiduissa näytteistä. Työssä oletettiin teollisten jätefraktioiden käytön tehostavan eräiden metallien, kuten kupari ja sinkki, immobilisointia lievästi pilaantuneista maa-aineksista. Kokeellisessa osassa stabiloitiin Kokkolan satamasta ruopattua sedimenttiä, jonka sinkkipitoisuudet olivat ylittäneet saastuneen sedimentin ohjearvon (≥400 mg/kg). Sedimenttiin lisättiin eri sideaineseoksia ja näytteiden annettiin stabiloitua 28 vuorokautta, minkä jälkeen niistä testattiin liukenevat raskasmetallit muokatulla ravistelutestillä. Eri sideaineseoksilla saatuja tuloksia verrattiin pelkän yleissementin käyttöön. Lisäksi erillisistä näytteistä otettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) kuvia havainnollistamaan stabiloitumista. Näissä näytteissä käytettiin samoja sideaineita kuin tehdyissä kokeissa.

Liukoisuustestien tuloksista voidaan huomata näytteissä ongelmalliseksi raskasmetalliksi identifioidun sinkin sitoutuvan parhaiten sementin ja kipsin sekoituksella. Myös tuhkaa sisältävät sideainesekoitukset pienensivät sinkin liukoisuutta verrattuna pelkkään yleissementtiin. Jatkotutkimuksissa voitaisiin testata erilaisia sideainesekoituksia betonirakentamisessa, joilla saadaan ainakin 25 MPa lujuusarvo, pilaantunutta sedimenttiä tai maa-ainesta käyttäen.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical Engineering

Robert Heikkinen

Usage of industrial waste as a binder material for solidification-stabilization and improving stabilization of harmful substances

Bachelor's thesis

2015

36 pages, 22 figures, 8 tables, 1 appendix

Examiners: D.Sc. Satu-Pia Reinikainen

Keywords: cement, concrete, heavy metal, leaching test, sediment, stabilization

This bachelor's thesis is a research on how different binder mixtures are applicable to bind heavy metals from solidified samples that have been stabilized for 28 days. It was assumed that the usage of industrial waste fractions would benefit the binding process of certain elements such as copper and zinc from contaminated soil. Contaminated sediment samples from Port of Kokkola were used in the experimental part of the thesis. These samples' zinc levels exceeded upper guideline limit (≥400 mg/kg). The sediment samples were mixed with different binder materials and stabilized for 28 days. Heavy metal concentrations were analyzed from the stabilized samples that had been introduced to a modified leaching test. The results of different mixtures were compared to the use of plain Portland cement. In addition, scanning electron microscope (SEM) pictures were taken of different samples that contained the same binder materials to visualize the stabilization reactions.

There was a significant improvement to immobilization of zinc, the contaminant, when Portland cement with gypsum mixture was used. Oilshale ash and fly ash containing mixtures also worked better than the plain use of Portland cement as a binder. Further research should be made on how to apply different binder mixtures to concrete construction work to achieve compressive strength (28 days stabilization) of at least 25 MPa with the use of contaminated sediment or soil.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO ... 6

2 TEOLLISUUSJÄTE BETONIN SIDEAINEENA ... 7

2.1 Saastuneen sedimentin karakterisointi ... 7

2.2 Betonirakentaminen ... 8

3 SAASTUNEEN SEDIMENTIN STABILOIMINEN ... 9

3.1 Sedimentti ja sideaineet ... 10

3.2 Betonin kovettuessa tapahtuvat reaktiot ... 11

4 RASKASMETALLIEN ANALYTIIKKAA ... 13

4.1 Muokattu ravistelutesti ... 14

4.2 Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometria (ICP-OES) ... 14

4.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) ... 15

5 KOKEIDEN SUORITUS ... 17

5.1 Koevalmistelut ... 18

5.1 Mittaustulokset ja niiden käsittely ... 22

5.1.1 Kumulatiivinen liukoisuus ... 22

5.1.2 SEM-kuvat ... 26

6 TULOSTEN TARKASTELU JA KESKUSTELU ... 30

7 JOHTOPÄÄTÖKSET ... 31

LÄHDELUETTELO ... 33

LIITTEET

LIITE 1: Mittauspöytä sinkille

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Symbolit

A_i	kumulatiivinen liukoisuus, mg liuennutta ainetta/(kg kuiva-ainetta)
c_i	ICP-OES analyysistä saatu konsentraatio, mg liuennutta ainetta/l
L/S	neste-kiintoaine
m	kuiva-aineen massa, kg
V	nestetilavuus, l
VE	analysoitava tilavuus, l

Lyhenteet

DI	dihydraatti-kipsi
ICP	induktiivisesti kytketty plasma, *engl.* inductively coupled plasma
LT	lentotuhka
OES	optinen emissiospektrometria, *engl.* optical emission spectrometry
PKT	palavan kiven tuhka
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi, *engl.* scanning electron microscope
Yse	yleissementti

1 JOHDANTO

Kasvanut rahtiliikenne meriteitse lisää tarvetta suuremmille satama-alueille. Vesistöjen yhteydessä olevien kaupunkien ja teollisuusalueiden pieneksi jäävien satama-alueiden laajentaminen merelle vaatii merenpohjan ruoppaamista. Ruopatut massat ovat usein peräisin kuormitetuilta alueilta ja saattavat sisältää haitallisia aineita. Tällöin ruopattua massaa eli sedimenttiä ei voida laskea takaisin mereen, jos se on haitta-aineiden, kuten raskasmetallien, takia luokiteltu pilaantuneeksi. (Autiola et al. 2010; Ympäristöministeriö 2015)

Massa on määritelty pilaantuneeksi, jos maaperä tai vesistön pohjaliete on ihmisen toiminnan kautta kerännyt haitallisia aineita sellaisiin pitoisuuksiin asti, jolloin niistä aiheutuu esteettisiä, terveydellisiä tai ympäristöllisiä haittoja tai riskitekijöitä. Pilaantuneiksi todettujen alueiden osalta on ryhdyttävä toimenpiteisiin haittojen ja riskien vähentämiseksi, alueen maankäytöstä riippuvalle hyväksytylle tasolle. Tähän vaaditaan viranomaisen määrittämä ilmoitus- tai ympäristölupapäätös, jossa asetetaan vähimmäistavoitteet alueen kunnostamiselle. Riskinhallinnan toteuttaminen tapahtuu joko poistamalla haitallisia aineita alueelta, vähentämällä niiden kulkeutumista luontoon tai rajoittamalla niille altistumista. (Suomen ympäristökeskus 2013)

Jätemaata, tässä tapauksessa sedimenttiä, ruopataan teollisuusalueen läheisyydestä ja jatkokäytetään kiinteytys-stabiloinnin sideaineena, jolloin stabiloitu maa-aines sitoo haitallisia aineita kulkeutumasta ympäristöön (Kohonen et al. 2012). Yleisin tapa toteuttaa kyseistä riskinhallintaa tapahtuu sekoittamalla jätemaata yleissementin joukkoon. Yleissementeistä portlandsementti on useasti käytössä, koska sillä on käyttötarkoitukseen hyvät fysikaaliset sekä kemialliset ominaisuudet. Sementin sitomiskykyä voidaan vahvistaa sekoittamalla siihen lisäsideaineita kuten lentotuhkaa, palavan kiven tuhkaa ja kipsiä. (Portland Cement Association 2015)

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää kuinka erilaiset sideaineseokset soveltuvat raskasmetallien sitomiseen 28 vuorokautta stabiloiduissa näytteistä. Työ koostuu kirjallisesta sekä kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osassa käydään läpi betonirakentamisen perusteita, stabiloitumisreaktioita sekä raskasmetalleihin liittyvää analytiikka. Kokeel-

lisessa osassa tarkasteltiin raskasmetallien 48 tunnin alkujakson stabiloitumisen dynamiikkaa. Sedimenttinäytteet stabiloitiin eri sideaineseoksilla 28 vuorokauden ajaksi, jonka jälkeen niistä määritettiin eri raskasmetallien liukoisuus muokatulla ravistelutestillä. Kokeellisessa osassa tutkittiin myös eri sideainesekoitusten hydraatioreaktioita pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), minkä tarkoituksena oli tukea saatuja tuloksia.

2 TEOLLISUUSJÄTE BETONIN SIDEAINEENA

Ruopattua sedimenttiä ei voida laskea takaisin mereen, jos se on haitta-aineiden takia luokiteltu jätteeksi. Tällöin haitta-aineiden liukenemisen rajoittamiseen voidaan käyttää massastabilointia. Jätemaata ruopataan teollisuusalueen läheisyydestä ja jatkokäytetään kiinteytys-stabiloinnin sideaineena, jolloin stabiloitu maa-aines sitoo haitallisia aineita kulkeutumasta ympäristöön. (Kohonen et al. 2012) Haitta-aineet kiinnittyvät sedimentin hienoimpiin fraktioihin, metallit saveen ja orgaaniseen ainekseen, kun taas orgaaniset haitta-aineet pelkästään orgaaniseen ainekseen. (Ympäristöministeriö 2015)

Tässä kappaleessa tutustutaan tarkemmin betonirakentamiseen, sillä sen lisäksi, että stabiloitua maa-ainesta käytettäisiin pelkän satamalaiturin rakenteena, sitä voidaan myös käyttää betonin sideaineena. Teollisuusjätteen ja sideaineiden betonisekoitukset ovat myös halvempia kuin tavanomainen rakentamiseen käytettävä pelkkä yleissementti (de Korte et al. 2009).

2.1 Saastuneen sedimentin karakterisointi

Suomessa on käytössä kaksi ohjearvoa: alempi ja ylempi ohjearvo, joiden avulla voidaan määrittää sedimentin vaarallisuus. Jos ruopatun sedimentin arvot ovat pienempiä kuin alempi ohjearvo, sedimentti luokitellaan haitattomaksi merieliöstölle ja voidaan laskea mereen. Alemman ja ylemmän ohjearvon väliin jäävät sedimentit voidaan luokitella saastuneeksi ja niiden laskemista takaisin mereen täytyy harkita tapauskohtaisesti. Ruopatun sedimentin arvojen ylittäessä ylemmän ohjearvon, se luokitellaan saastuneeksi eikä sitä saa päästää takaisin mereen. (Kohonen et al. 2012) Taulukossa I esitetään Suomessa asetetut ohjearvot.

Taulukko I. Kynnys- ja ohjearvot työssä tarkasteltaville metalleille ja puolimetalleille. Ohjearvot on määritetty terveydellisten ja ekologisten riskien perusteella. (VNa 214/2007)

Aine (lyhenne)	Kynnysarvo [mg/kg]	Alempi ohjearvo [mg/kg]	Ylempi ohjearvo [mg/kg]
Arseeni (As)	5	50	100
Kromi (Cr)	100	200	300
Kupari (Cu)	100	150	200
Molybdeeni (Mo)*	39	190	270
Nikkeli (Ni)	50	100	150
Sinkki (Zn)	200	250	400
Vanadiini (V)	100	150	250

*Kynnys- ja ohjearvojen perustaksi määritetyt ekologiset viitearvot (Reinikainen 2007)

2.2 Betonirakentaminen

Satama-alueille betonia voidaan käyttää sataman laajentamisen lisäksi myös taulukossa II mainittujen elementtirakenteiden valmistamiseen. Vaikka taulukoidut arvot ovat Yhdysvalloissa käytettäviä, ne vastaavat Suomessa käytettäviä suositeltuja arvoja (Betoniteollisuus Ry, 2010). Näille rakenteille on asetettu minimivahvuusluokitukset, joiden saavuttamiseksi vaaditaan erilaisten sideainesekoitusten testausta. Esimerkiksi Hollannissa on päästy 25 MPa lujuuteen seuraavanlaisella stabilointitarkoitukseen käytettävällä betonisekoituksella [kg/m^3]: kuonasementtiä [360,5], sammuttamatonta kalkkia [40,1], kuivattua jätemaata [1499,5], märkää jätemaata [82,2], tehonotkistetta [7,2] ja sekoitusvettä [190,3]. (de Korte et. Al, 2009) Tämä lujuus vastaa C25–lujuusluokkaa, jota voidaan hyödyntää muun muuassa julkisivu-, väliseinä-, perustus-, hissikuilu- sekä lepotasoelementeissä (Betoniteollisuus Ry, 2010).

Taulukko II. Betonin ekologinen käyttö merenlahdella rakentamisessa (Busby et al. 2002)

Elementti	Min. 28 päivän vahvuus, MPa	Lentotuhka-pitoisuus (%)	Vesi-sementti suhde
Parkkipaikat	25 - 35	20 - 33	0.40 - 0.50
Perustus	30	45	0.50
Jalustat	25	45	0.50
Seinät ja pilarit (8. kerrokseen asti)	40	33	0.45
Päällysteet	20	45	

Betonijäte

Betonirakenteiden rakentamisessa ja purkuvaiheessa betoni tulee uudelleen analysoida siinä olevien haitta-aineiden varalta. Jos betoni sisältää haitallisia aineita, betonijäte tulee sijoittaa sille sopivalle kaatopaikalle valtioneuvoston asetuksen mukaisesti ellei selvästi osoiteta, että purettu rakennelma ei ole ollut merkittävästi pilaantunut. Tätä asetusta ei kuitenkaan sovelleta ruoppaumassoihin. Taulukossa III esitetään jätteen luokituskategoriat, minkä perustein ne sijoitetaan kaatopaikalla jätteen loppukäsittelypaikkaan. (VNa 331/2013)

Taulukko III. Kaatopaikkakelpoisuuskriteerit. Pitoisuudet on määritetty liukoisuustestin SFS-EN 12457-3 mukaisesti (VNa 331/2013)

	Raja-arvo [mg/kg kuiva-ainetta] (L/S = 10 l/kg)		
Aine/muuttuja	Pysyvä jäte	Tavanomainen jäte	Vaarallinen jäte
Arseeni (As)	0,5	2	25
Kromi (Cr)	0,5	10	70
Kupari (Cu)	2	50	100
Molybdeeni (Mo)	0,5	10	30
Nikkeli (Ni)	0,4	10	40
Seleeni (Se)	0,1	0,5	7
Sinkki (Zn)	4	50	200

3 SAASTUNEEN SEDIMENTIN STABILOIMINEN

Massastabiloinnilla muutetaan sedimentin teknisiä ja ympäristöllisiä ominaisuuksia sekoittamalla sitä sideaineiden kanssa. Tällä tavoin raskasmetallien ja haitta-aineiden liukoisuutta takaisin maaperään sekä vesistöihin voidaan vähentää huomattavasti. Seuraavaksi esitellyissä kappaleissa kerrotaan sideaineena käytettävistä materiaaleista ja minkälaisia reaktioita sementin stabiloituessa tapahtuu. Koska sementti ja teolliset sivutuotteet sekä jätteet sisältävät hyvin samantapaisia yhdisteitä, tarkastellaan betonin kovettumisen aikana tapahtuvia sementin pääreaktioita.

3.1 Sedimentti ja sideaineet

Tässä työssä käsiteltiin Kokkolan sedimenttinäytteitä, jotka ovat kuormittuneet sinkkijätteellä taulukon IV mukaisesti. Näytteitä stabiloitiin seuraavaksi esiteltyjen sideaineiden sekoituksilla.

Taulukko IV. Kokkolan sedimenttinäytteet. Raskasmetallien kokonaispitoisuudet on määritetty induktiivisesti kytketyllä plasmalla (ICP-OES) (Kohonen et al. 2012)

Aine (lyhenne)	Kokkola 1 [mg/kg]	Kokkola 2 [mg/kg]	Ylempi ohjearvo [mg/kg]
Arseeni (As)	22,6	24,6	100
Kromi (Cr)	4,3	5	300
Kupari (Cu)	44,1	44	200
Nikkeli (Ni)	24,8	24,9	150
Sinkki (Zn)	512,6	560,2	400

Portlandsementti

Portlandsementtiä käytetään yleisenä kaupallisena sideaineena, sillä sen ominaisuudet ovat lähes samanlaiset jokaisella valmistajalla. Etenkin Itämeren läheisyydessä sijaitsevat maat käyttävät samantyylistä tuotetta. Tässä työssä käytetty sementti on Finnsementin tuottamaa. (Kohonen et al. 2012) Taulukossa V esitetään portlandsementin pääfaasit, niiden kemialliset kaavat, sementtikemiassa käytettävät lyhenteet sekä pitoisuudet.

Taulukko V. Portlandsementin pääfaasit. (Winter 2009)

Faasi	Pääkomponentti	Kaava	Lyhenne	Pitoisuus [%]
Aliitti	Trikalsiumsilikaatti	$3\ CaO\text{-}SiO_2$	C_3S	50-70
Beliitti	Dikalsiumsilikaatti	$2\ CaO\text{-}SiO_4$	C_2S	15-30
Aluminaatti	Trikalsiumaluminaatti	$3\ CaO\text{-}Al_2O_3$	C_3A	5-10
Ferriitti	Tetrakalsiumaluminaattiferriitti	$4\ CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3$	C_4AF	5-15

Lentotuhka ja palavan kiven tuhka

Lentotuhka ja palavan kiven tuhka ovat potsolaanisia materiaaleja, jotka saavat kalsiumhydroksidiin sekoitettuna sementin kaltaisia ominaisuuksia. Tuhkat muodostavat suhteessa enemmän kalsiumsilikaattihydraattigeeliä kuin sementti, minkä vuoksi ne

parantavat muodostuvan betonin lujuusominaisuuksia. Yksinään tuhkat eivät kuitenkaan ole kovin reaktiivisia ja ne vaativat reaktion nopeuttamiseen aktivaattorin, kuten sementin. (Axelson et al. 2002; EESC glossaries 2015)

Lentotuhka on peräisin Pietarsaarelta, Suomesta. Sen tuottaja on Alholmens Kraft, joka polttaa biomassaa (puuta, turvetta sekä kierrätettyjä polttoaineita) energian tuottamiseen. Lentotuhkan ominaisuudet ja laatu riippuvat voimalaitoksissa käytetyistä polttotekniikoista. Kyseinen työssä käytetty tuhka on kuitenkin todistettu olevan erittäin reaktiivinen ja jätteen stabilointiin sopiva sideaine. (Kohonen et al. 2012; Oy Alholmens Kraft Ab 2012)

Palavan kiven tuhka on tuotettu Eesti Energia –voimalaitoksella Viron Narvassa. Palavan kiven tuhkaa saadaan öljyliuskeen polttamisen sivutuotteena. Kuten lentotuhkan, myös palavan kiven tuhkan ominaisuudet riippuvat suuresti polttotekniikasta sekä käytetystä materiaalista. (Eesti Energia 2011; Kohonen et al. 2012)

Kipsi

Työssä käytettävä kipsi tulee Yara Suomi Siilinjärven tuotantolaitokselta. Kipsiä esiintyy monessa eri muodossa ja stabiloimisen sideaineena parhaiten soveltuvana käytetään dihydraatti-kipsiä. Kipsillä on huomattu olevan positiivinen vaikutus stabiloituneen materiaalin lujuuteen, sillä se estää ennenaikaisen sementin asettumisen. Kipsin lisäämistä tulee kuitenkin säännöstellä tilanteen mukaan, koska se aiheuttaa kasvua sulfaatin liukoisuudessa. (Artioli et al. 2008; Kohonen et al. 2012)

3.2 Betonin kovettuessa tapahtuvat reaktiot

Betoninvalmistuksen alkuvaiheessa (muutamasta minuutista muutamaan tuntiin) sideainesekoitusta sekoitetaan veteen, jolloin tapahtuu pääosin aluminaatin (C_3A) ja aliitin (C_3S) hydraatiota. Ferriitin (C_4AF) hydraatio veden kanssa tapahtuu nopeasti, mutta tämän jälkeen sen reaktionopeus laskee radikaalisti, jonka takia sitä voidaan löytää hydraamattomana betonista vielä vuosienkin jälkeen. Sulfaatti (SO_4^{2-}), jota on kipsissä sekä sementissä, alkaa liukenemaan ja syntyy amorfista geeliä, jossa on alumiinioksidi-, lipeä-, sulfaatti- ja silikaattimuotoja. Myös pieniä ettringiittikiteitä ($3CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}3CaSO_4$-

$32H_2O$) alkaa muodostumaan. Reaktiot hidastuvat kahden tunnin jälkeen ja hydraatio alkaa uudelleen n. 3-6 tuntia reaktion hidastumisesta. (Winter 2009)

Alkuvaiheen jälkeen (6-12h) aliitin hydraatiossa syntyy kalsiumsilikaattihydraattia (C-S-H) ja suuria kalsiumhydroksidikiteitä ($Ca(OH)_3$), jotka voivat olla läpimitaltaan jopa 10 mikrometriä. C-S-H antaa betonille sen luujuuden ja tämän takia sen muodostuminen pyritään maksimoimaan. (Winter 2009) Aliitin hydraatioreaktiot kestävät useita kuukausia, mutta suurin osa siitä reagoi ensimmäisen 24 tunnin sisällä, jonka isoin piikki reagoinnissa on aikavälillä 10-15h (Bergold et al. 2011).

Aluminaatin hydraatiossa taas syntyy suuria sauvamaisia ettringiittikiteitä. Tällöin C-S-H muodostaa tiiviitä kuoria sementtirakeiden ympärille ja heikkoja siltoja rakeiden veden täyttämille väleille. Tämä tarkoittaa, että betoni on asettunut, muttei ole vielä vahvaa. (Winter 2009)

Nestetäytteisiä rakoja esiintyy hydraamattomien sementtirakeiden pinnan ja C-S-H kuoren välillä. Sementti reagoi kahdella tavalla: Ensimmäisenä sementtirakeen pinnalla tapahtuu liukenemista, jossa liukeneva materiaali kulkeutuu päällysteen läpi ja täyttää rakeiden välissä olevat suuremmat nesteraot. Toiseksi sementti in situ -hydratoituu, jolloin hydraatiotuotetta syntyy pääosin sementtipartikkelin miehittämällä tilavuudella. (Winter 2009)

Muutama vuorokausi (1-3d) reaktioiden alkamisesta suurin osa sulfaatista on kulunut loppuun ja aluminaattifaasi jatkaa hydraatiota. Ettringiitin muodostuminen vaihtuu monosulfaatin muodostumiseksi. Sulfaatin loppumisen yhteydessä levymäisiä monosulfaattikiteitä alkaa muodostumaan ja muutaman päivän jälkeen muodostuneet ettringiittikiteet hajoavat ja ne korvaantuvat monosulfaatilla. Ettringiittiä on suhteessa rikkiin 2:3, kun taas monosulfaatissa sitä on 2:1. C-S-H ja $Ca(OH)_3$ jatkavat muodostumista suuremmissa veden täyttämissä raoissa, jolloin C-S-H:n muuttuessa tiheämmäksi betoni saa lisää lujuutta. (Winter 2009)

Kolmen vuorokauden jälkeen hydraamattoman sementin ja C-S-H päällysteen välit alkavat täyttymään tiiviimmiksi ja pienemmät sementtirakeet ovat reagoineet täysin. Hydraatio

sekä C-S-H ja $Ca(OH)_3$ muodostuminen jatkuvat hitaammalla nopeudella. Tämä korreloi lujuuskasvun hidastumista. Aliitin reagoidessa loppuun, beliitin (C_2S) hydraatio jatkuu. Beliitin reaktionopeus on erittäin hidas verrattuna aliittiin. Tämän takia beliitti on tärkeä vasta betonin kovettumisen loppuvaiheessa. Beliitin hydraatiossa muodostuu aliitin tavoin C-S-H, mutta vähemmän $Ca(OH)_3$. 28 vuorokauden jälkeen hydraatiotuote on lähellä lopputuotetta, mutta kasvattaa vielä lujuutta hitaantuvalla nopeudella. (Winter 2009) Tässä vaiheessa beliitistä on reagoinut noin 30% (Taylor 1997). Kuvassa 1 on esitetty sementin pääreaktiot.

$2(3CaO \cdot SiO_2)$ (Trikalsiumsilikaatti)	+	$6H_2O$ (Vesi)	=	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ (C-S-H)	+	$3Ca(OH)_2$ (Kalsiumhydroksidi)
$2(2CaO \cdot SiO_2)$ (Dikalsiumsilikaatti)	+	$4H_2O$ (Vesi)	=	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ (C-S-H)	+	$Ca(OH)_2$ (Kalsiumhydroksidi)
$3CaO \cdot Al_2O_3$ (Trikalsiumaluminaatti)	+	$12H_2O$ (Vesi)	+	$Ca(OH)_2$ (Kalsiumhydroksidi)	=	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ (Tetrakalsiumaluminaatin hydraatio)
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (Tetrakalsium-aluminaattiferriitti)	+	$10H_2O$ (Vesi)	+	$2Ca(OH)_2$ (Kalsiumhydroksidi)	=	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 12H_2O$ (Kalsiumaluminaattiferriitin hydraatio)
$3CaO \cdot Al_2O_3$ (Trikalsiumaluminaatti)	+	$26H_2O$ (Vesi)	+	$3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Kipsi)	=	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (Ettringiitti)
$2(3CaO \cdot Al_2O_3)$ (Trikalsiumaluminaatti)	+	$4\ H_2O$ (Vesi)	+	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (Ettringiitti)	=	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (Kalsiummonosulfaattialuminaattihydraatti)

Kuva 1. Portlandsementin pääreaktiot. (Portland Cement Association, 2001)

4 RASKASMETALLIEN ANALYTIIKKAA

Sedimentti voidaan luokitella saastuneeksi, jos siinä on haitta-ainetta pitoisuudessa, joka ylittää valtioneuvoston asettaman ylemmän ohjearvon. Tällöin sedimenttiä ei saa laskea takaisin mereen vaan se tulee joko sijoittaa kaatopaikalle tai stabiloida. Stabiloidun sedimentin kaatopaikkakelpoisuus täytyy arvioida valtioneuvoston asetuksen mukaisesti. Suomessa tulee käyttää ensisijaisesti kotimaisia (SFS) ja eurooppalaisia (EN) standardeja. (Reinikainen 2014)

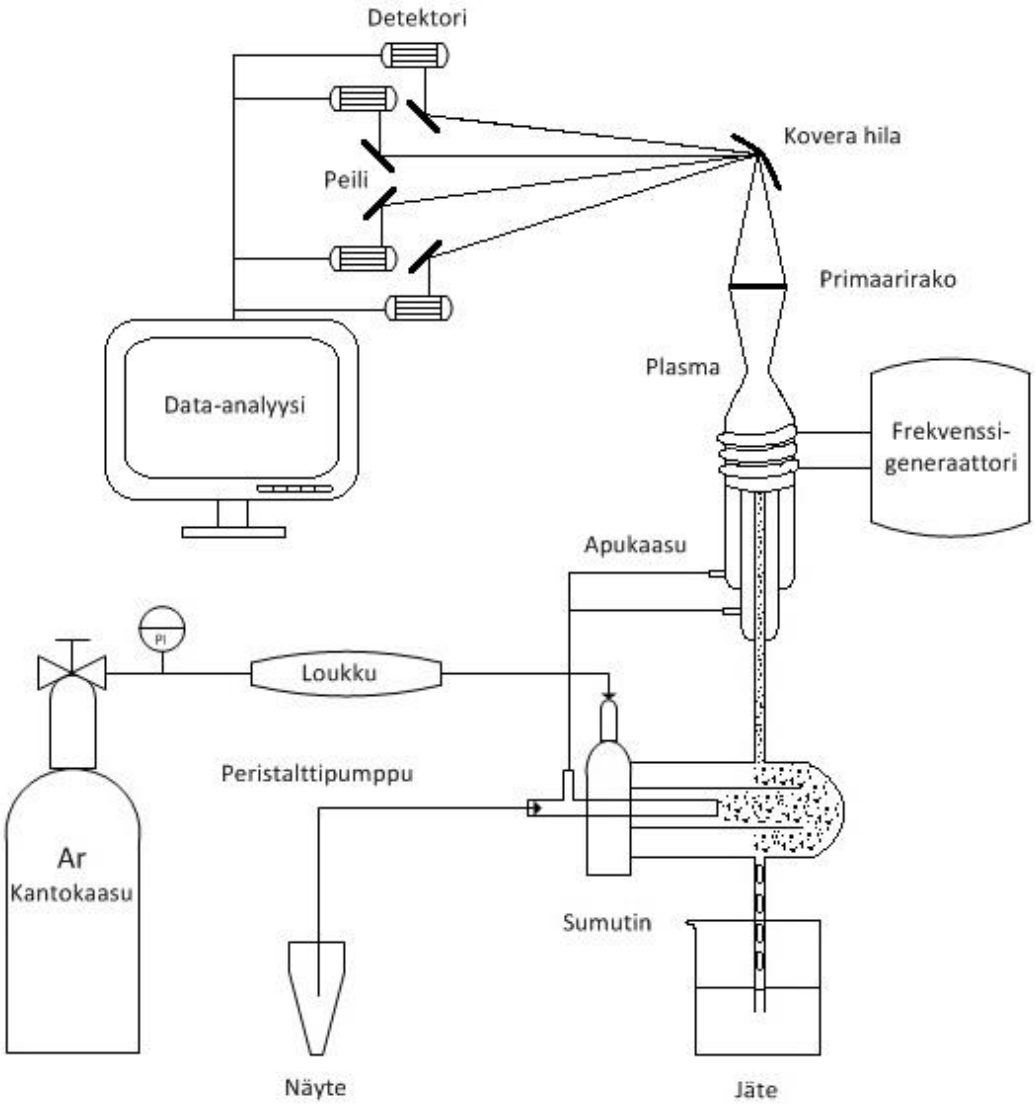
Tässä työssä käytettiin ICP-OES eri kationeiden pitoisuuksien määritykseen näytteistä, jotka saatiin muokatusta ravistelutestistä. SEM tutkittiin stabiloitujen näytteiden pinta-rakennetta. Käytetyt menetelmät esitellään seuraavissa kappaleissa.

4.1 Muokattu ravistelutesti

Muokatulla ravistelutestillä mitataan epäorgaanisten haitta-aineiden liukenemista rakeisista jätteistä ja lietteistä. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 12457-3, 2-vaiheinen ravistelutesti. 2-vaiheisen ravistelutestin mukaisesti kiinto-ainenäytteiden partikkelikoko tulee olla alle 4 mm. Hienonnetusta näytteestä tulee määrittää kuiva-ainepitoisuus, joka täyttää ainakin yli 33% pitoisuuden kriteerin. Tämän jälkeen hienonnettu näyte sekoitetaan veden kanssa mittapulloihin 2 l/kg ja 8 l/kg neste-kiintoainesuhteella (*L/S*). Testi on sarjanäytetesti, jossa liuotinnäytteitä otetaan eri ajankohtina. Ensimmäisessä vaiheessa 2 l/kg ravistelunäytteistä otetaan 10 ml näytteet ajanhetkinä 1h ja 3h. Toisessa vaiheessa 8 l/kg ravistelunäytteistä otetaan 10 ml näytteet ajanhetkinä 8h, 24h ja 48h. Otetut näytteet korvataan puhtaalla vedellä. Standardi perustuu siihen, että oletetaan tasapainotilan saavuttaminen neste- ja kiintoainevaiheiden välillä testin aikana. Näytteet analysoidaan ICP:llä kationeiden pitoisuuksien määrittämiseksi. Tulokset ilmaistaan mg liuennutta komponenttia kg testimateriaalia (kiintoainetta) kohden, jossa *L/S*-suhde on 10 l/kg. (SFS-EN 12457-3 2002; Kohonen et al. 2012)

4.2 Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometria (ICP-OES)

Tarkempaan raskasmetallipitoisuuksien tarkasteluun voidaan käyttää ICP-OES. Tällä ionisaatiometodilla hyödynnetään korkeaa plasmapurkauksen lämpötilaa (6000-10000K), joka saa näytteen atomisoitumaan ja ionisoitumaan. Ionit varautuvat korkeassa lämpötilassa. Plasmasta pois päästyään, positiivisesti varautuneet ionit palautuvat normaalitilaan ja emittoivat oman aallonpituuden fotoneja detektorille. ICP-OES:ssä käytetään suojakaasuna jalokaasua, kuten argonia, joka ei vaikuta analysointiin. ICP-OES tutkittavat näytteet muokataan yleensä 2-3% hapoiksi typpihapon (HNO_3) avulla, jotta vältyttäisiin metallien adsorpiolta polypropyleeninäyteastioihin, laitteiston putkistoon tai plasmaa ennen olevaan lasiastiastoon. ICP-OES analysoiduista fotoneista ei pystytä saamaan tietoa alkuaineen isotooppisesta tilasta kuten ICP-MS (massaspektrometri). (Montaser 1998; Dunnivant et al. 2008) Kuvassa 2 esitetään ICP-OES laitteistoa.

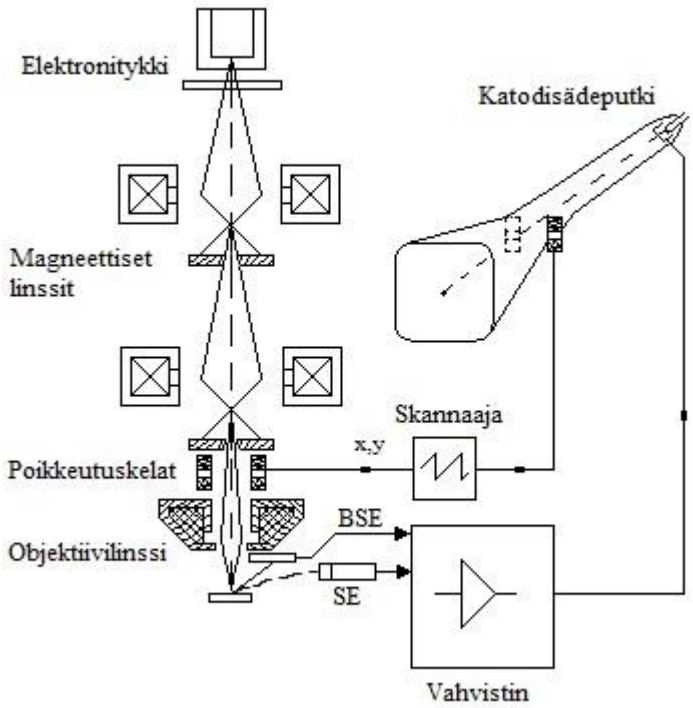


Kuva 2. Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometria (ICP-OES) (Dunnivant et al. 2008)

4.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla voidaan tarkastella minkälaisia rakenteita näytteessä on. SEM-näytteiden pitää olla sähköä johtavia. Sähköä johtamattomat näytteet saadaan johtaviksi yksinkertaisesti käyttämällä sähköä johtavaa maalia tai teippiä. Epämetallit, kuten keraamiset, muoviset ja epäorgaaniset näytteet, joudutaan usein päällystämään johtavalla metallikerroksella. (Dunlap et al. 1997)

SEM koostuu elektronitykistä, jossa on filamentti. Filamentin materiaalina voidaan käyttää esimerkiksi volframilankaa, jolla on korkea sulamispiste (3653 K) (Goodhew et al. 2000). Elektronitykki ampuu elektronisuihkun näytettä kohti, jonka elektromagneettiset linssit kohdistavat pienemmälle alueelle. Elektromagneettiset ohjauskäämit taas kontrolloivat elektronisäteen hilaa ja niiden avulla voidaan säätää haluttu suurennus. Elektronisuihku käy halutun pinnan läpi. Tästä saadaan kaksi signaalia, joiden avulla muodostetaan kuva: sekundääriset elektronit (SE) sekä takaisin irronneet elektronit (BSE). Kyseiset elektronit siepataan ja muutetaan valoksi, jonka jälkeen signaali vahvistetaan fotomonistinputkessa. Vahvistimesta lähetetään sähköinen signaali katodille ja tämä muodostaa kuvan. Lopuksi data siirretään tietokoneelle. (Goldstein et al. 2012) SEM-laitteisto ja toimintaperiaate on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (Reimer 2013)

5 KOKEIDEN SUORITUS

Kokeellisessa osassa selvitettiin kuinka eri sideainesekoitukset sitovat raskasmetalleja sedimentistä verrattuna pelkän yleissementin käyttöön. Käytetyt sideaineseokset on esitetty taulukossa VI. Myös käytettyjen sideaineiden metallipitoisuudet tuli määrittää, jotta niiden mahdollinen vaikutus liukenemiseen voidaan ottaa huomioon. Taulukossa VII on esitelty sideaineiden raskasmetallipitoisuudet. Kokeissa keskityttiin tarkastelemaan ensimmäisen 48 tunnin stabiloitumisen dynamiikkaa, joka on ilmoitettu kumulatiivisena liukoisuutena.

Taulukko VI. Sedimentin stabilointiin käytettävät sideaineseokset

	Sideaineen määrä [kg/m^3]			
Sideainesekoitus	Yleissementti	Lentotuhka	Palavan kiven tuhka	Kipsi
Yse 30	30			
LT200		200		
Yse50, DI100	50			100
Yse40. LT150	40	150		
Yse50, PKT100, DI100	50		100	100

Taulukko VII. Sedimentin stabilointiin käytettävät sideaineet ja niissä esiintyvien raskasmetallien kokonaispitoisuudet

Aine (lyhenne)	Lentotuhka (LT) [mg/kg]	Kipsi (DI) [mg/kg]	Palavan kiven tuhka (PKT) [mg/kg]
Arseeni (As)	18,9		
Kromi (Cr)	15,6		
Kupari (Cu)	161,2	21,0	22,0
Nikkeli (Ni)	31,5	21,2	20,9
Sinkki (Zn)	289,8	13,5	13,6

Mittauksia varten valmistettujen näytteiden annettiin stabiloitua 28 vuorokautta, jonka jälkeen ne pistettiin ravistelutestiin. Raskasmetallien liukoisuutta tutkittiin muokatulla ravistelutestillä, joka perustuu 2-vaiheisen ravistelutestin standardiin SFS-EN 12457-3. Tämän jälkeen näytteet analysoitiin ICP-OES:llä. Tuloksia verrattiin taulukossa III esitettyihin liukoisuusrajoihin. SEM-kuvat otettiin erillisistä 28 vuorokautta stabiloituneista näytteistä, joissa käytettiin samoja sideaineita. Näistä tutkittiin stabiloitumisen visuaalista puolta.

5.1 Koevalmistelut

Kokeita varten valmistettiin sedimenttinäytteestä taulukon VI mukaisia sideainesekoituksia, joiden annettiin stabiloitua 28 vuorokautta. Sedimenttinäyte oli peräisin Kokkolan satamasta, joka oli kontaminoitunut sinkillä. Sementti oli Finnsementin tuottamaa, lentotuhka peräisin Alholmens Kraftilta, palavan kiven tuhka Eesti Energialta ja kipsi Yara Suomelta.

Kokkolan sedimenttinäytteessä oleva vesi oli erottunut kuiva-aineen pinnalle, joten se piti homogenisoida. Tähän käytettiin apuna sekoitinta kuvan 4 mukaisesti.

Kuva 4. Sedimenttinäytteen homogenisointi

Seuraavaksi määritettiin taulukon VI mukaisten sideaineiden määrä suhteessa stabiloitavaan materiaaliin. Valmistetut näytteet sekoitettiin yleiskoneella noin 2 minuuttia näytettä kohden kuvan 5 mukaisesti. Sekoituksen aikana kulhon reunoille päätynyt aines irroitettiin takaisin sekoitukseen. Sekoittamiseen käytetty laitteisto oli valittu testattavien haitta-aineiden mukaan, jotta vältyttäisiin näytteen saastumiselta. Tässä tapauksessa testattiin raskasmetalleja, joten näytteiden valmistuksessa vältettiin metallisten esineiden käyttöä.

Kuva 5. Sideaineiden lisäys sedimenttiin

Sekoituksen jälkeen näytemateriaali säilöttiin tiiviisiin näyteputkiin kovettumaan. Näyteputki täytettiin tiiviisti näytemateriaalilla, jotta sen väliin ei jäisi ilmakuplia kuvan 6 mukaisesti.

Kuva 6. Näyteputkien täyttö näytemateriaalilla

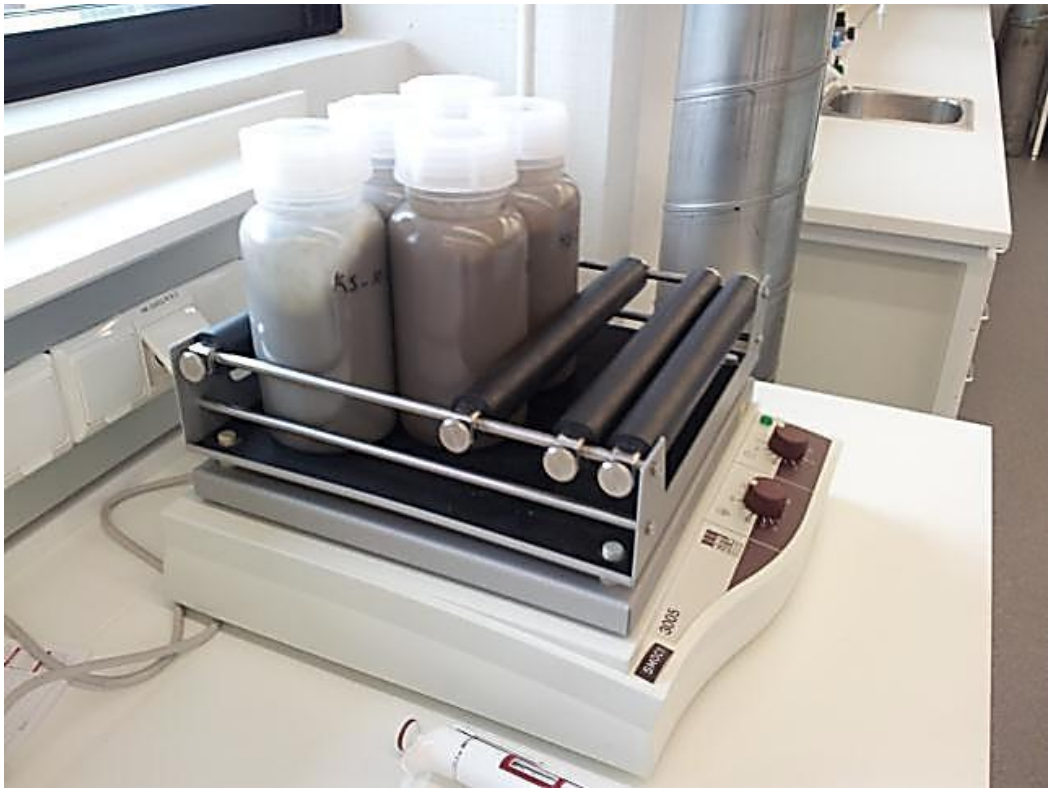
Kun näyteputket oli saatu täytettyä lähes täyteen, ne suljettiin tiiviisti ja laitettiin säilöön muovipussiin. Tällä tavoin estettiin näytteiden kuivuminen. Stabilointia varten näytteitä säilytettiin eristyslaatikoissa huoneen lämpötilassa (n. 20 °C) ensimmäiset 2 vuorokautta, jossa ne olivat vakio ilmasto-olosuhteissa. Tämän jälkeen näytteet laitettiin kylmiöön 8 °C lämpötilaan halutun 28 vuorokauden kovettumisajan loppuun.

Kuva 7. Kovettuva näyte

28 vuorokauden jälkeen stabiloidut näytteet otettiin ulos näyteputkista ja ne arvioitiin analysointiin kelpaaviksi niiden rakenteen perusteella (homogeenisyys, halkeamat, kolot, yms.) kuvan 8 mukaisesti. Näistä näytteistä valittiin myös SEM-kuvattavaksi menevät materiaalit.

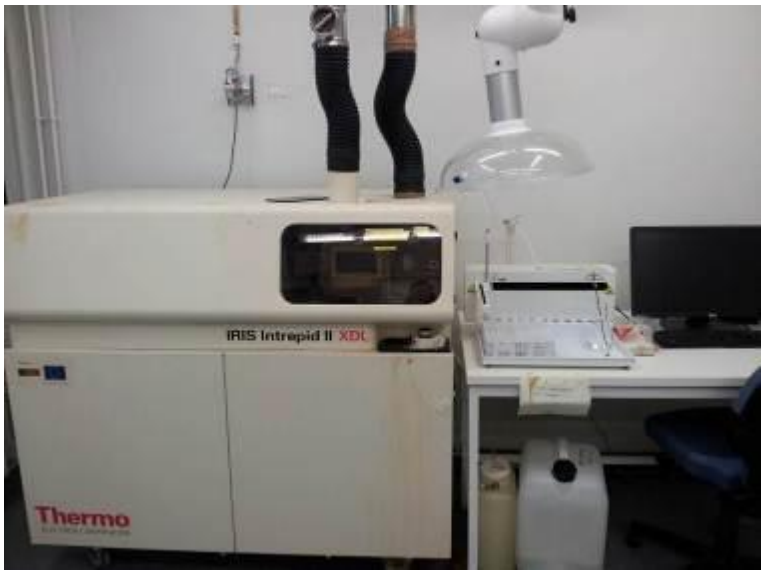
Kuva 8. Stabiloituja näytekappaleita

Sopivien näytteiden valitsemisen jälkeen, niiden partikkelikokoa piti pienentää liukoisuustestiä varten. Näytteet jauhettiin huhmareella, kunnes saatiin alle 4 mm:n partikkelikoko. Jauhetut näytteet sekoitettiin veteen neste-kiintoainesuhteilla 2 l/kg ja 8 l/kg; jokaista näytettä punnittiin 0,15 kg ja sekoitettiin se veteen. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin kuvassa 9 on esiteltyyn tasoravistelijaan.



Kuva 9. Modifioitu ravistelutesti

Liuotetusta nesteistä pipetoitiin 10 ml näytteitä 1, 3, 8, 24 ja 48 tunnin ajanjaksoilla. Otettu nestemäärä korvattiin puhtaalla vedellä. Näytteistä analysoitiin kationikonsentraatiot kuvassa 10 esitetyn ICP-OES avulla.



Kuva 10. ICP-OES

5.1 Mittaustulokset ja niiden käsittely

ICP-OES analysoiduista näytteistä saadut metallipitoisuudet sinkille on ilmoitettu liitteessä I seuraavanlaisessa järjestyksessä ylhäältä alaspäin (i = 1-48): Yse 30; LT 200; Yse 50, DI 100; Yse 40, LT 150 ja Yse 50, PKT 100, DI 100. Kumulatiiviset liuosten konsentraatiot on laskettu muokatulla lähestymistavalla standardiin SFS-EN 12457-3 nähden. SEM-kuvat on otettu erillisistä näytteistä käyttäen 10 kV jännitettä.

5.1.1 Kumulatiivinen liukoisuus

Liitteessä I on esitelty ICP-OES-analyysistä saadut konsentraatiot liukoiselle sinkille. Kumulatiiviset liukoisuudet määritettiin seuraavilla yhtälöillä

$$i=2:N \tag{1}$$

$$A_i = \left(c_i \cdot V + \sum_{o=1}^{i-1} VE_o \cdot c_o\right)\frac{1}{m} \tag{2}$$

jossa A_i kumulatiivinen liukoisuus, mg liuennutta ainetta/(kg kuiva-ainetta)

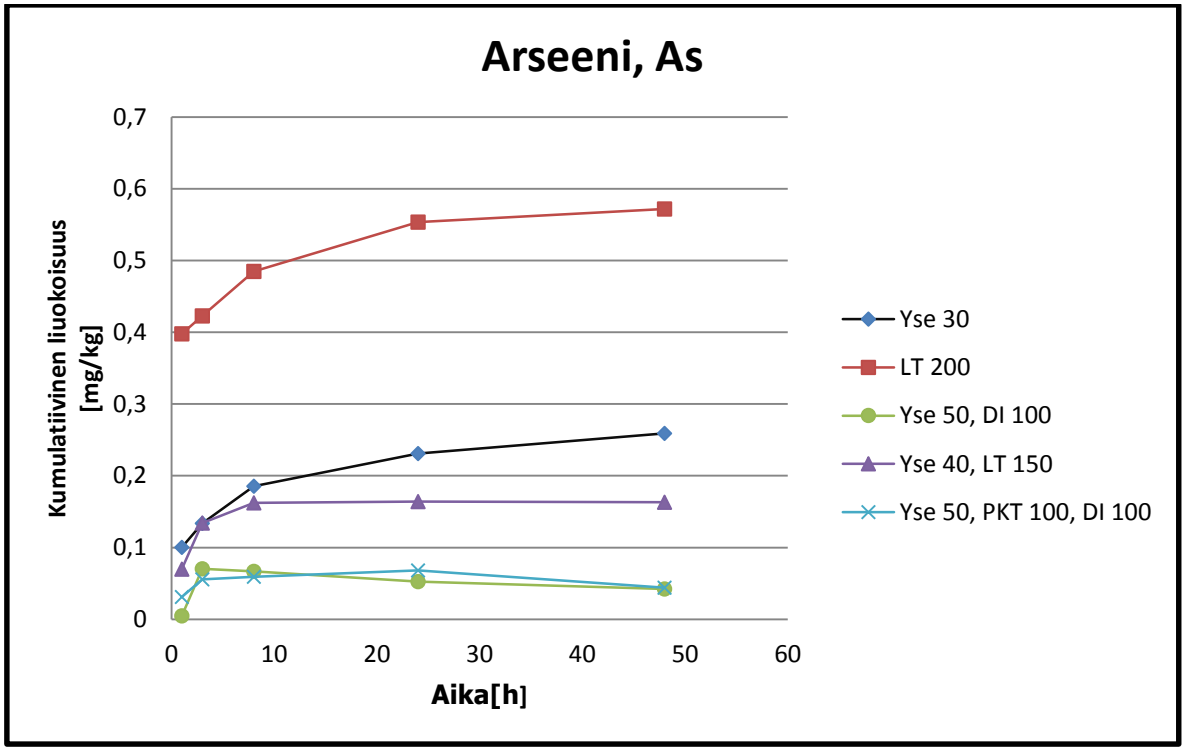
c_i ICP-OES analyysistä saatu konsentraatio, mg liuennutta ainetta/l

V nestetilavuus, l

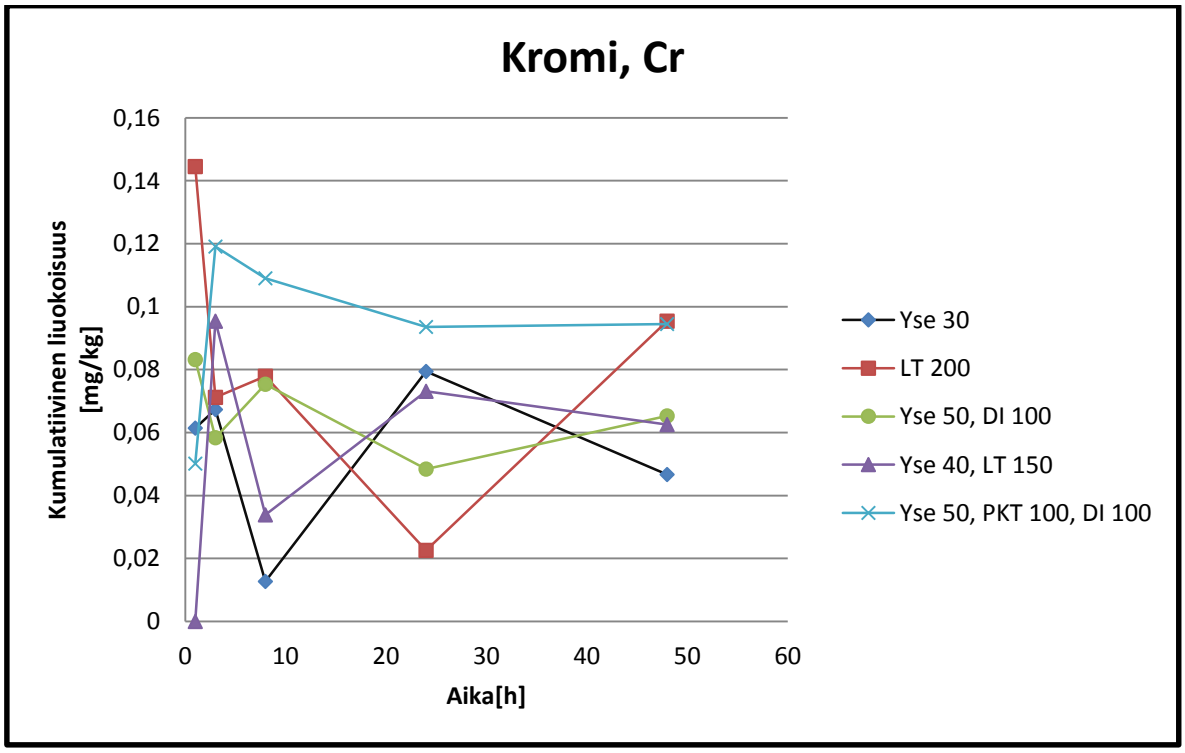
VE analysoitava tilavuus, l

m kuiva-aineen massa, kg

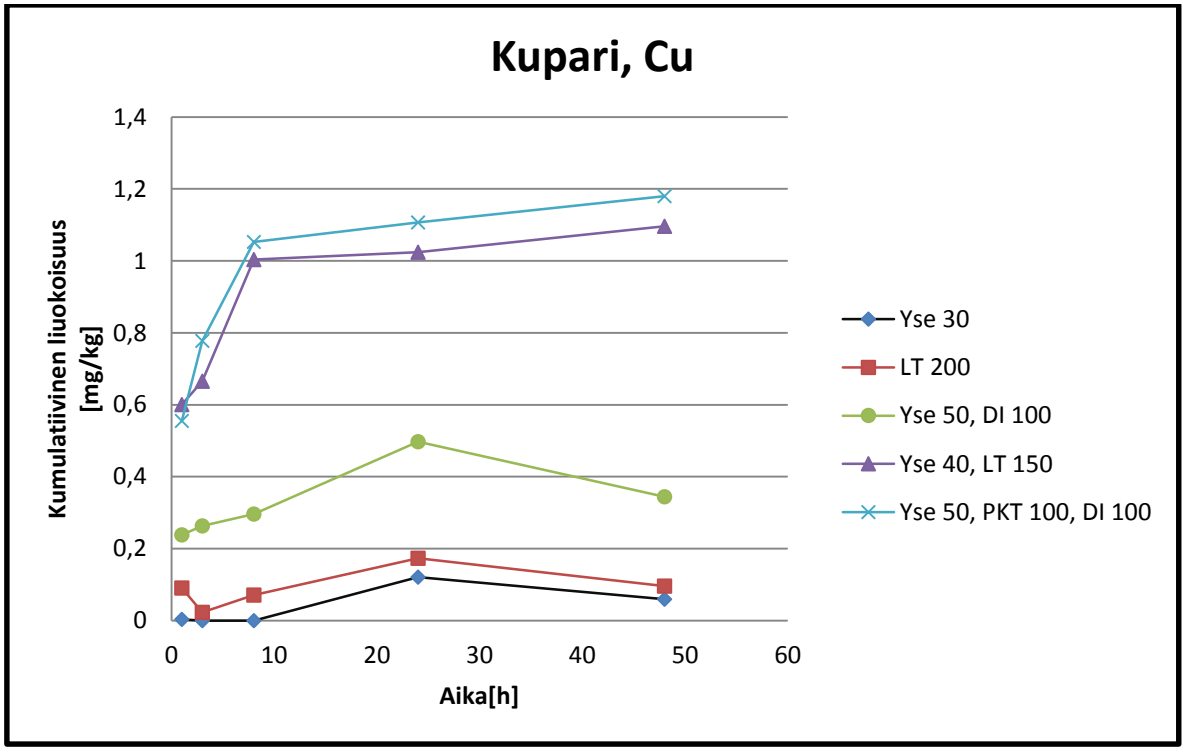
Stabiloinnin dynamiikan tarkastelua varten lasketut tulokset sovitettiin kuvaajiin. Saadut kumulatiiviset liukoisuudet eri puolimetalleille ja metalleille on esitetty seuraavissa kuvissa.



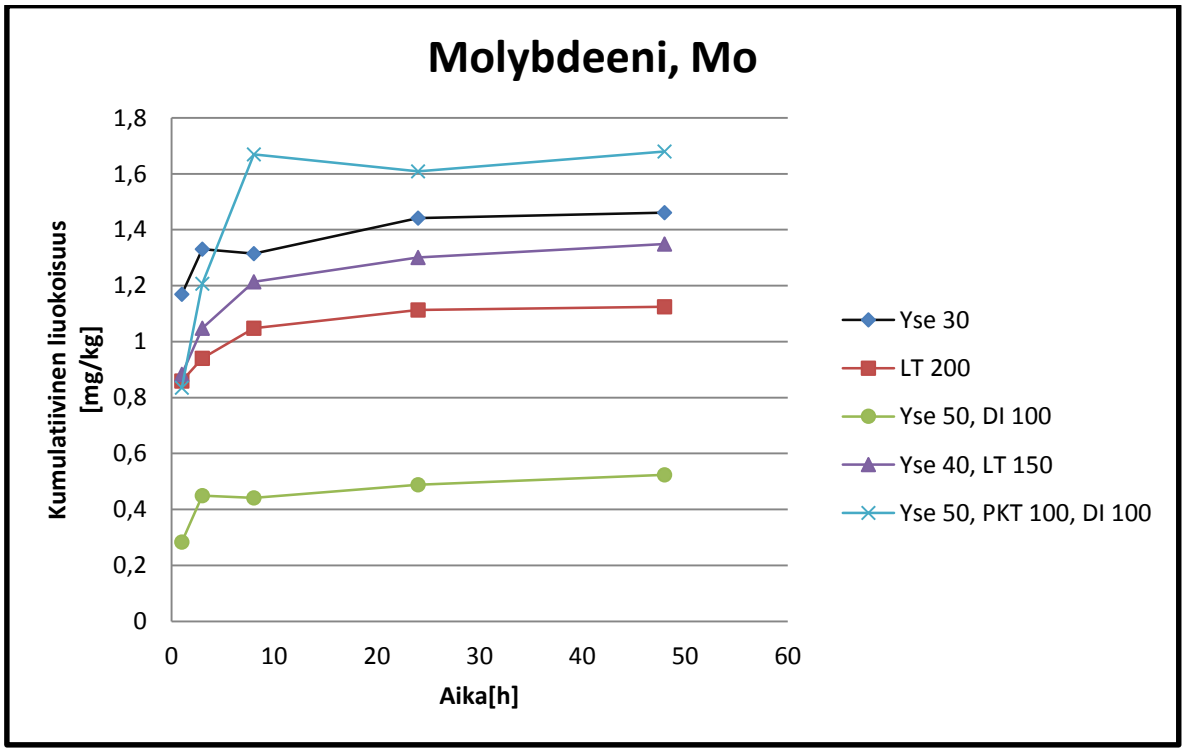
Kuva 11. Arseenin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



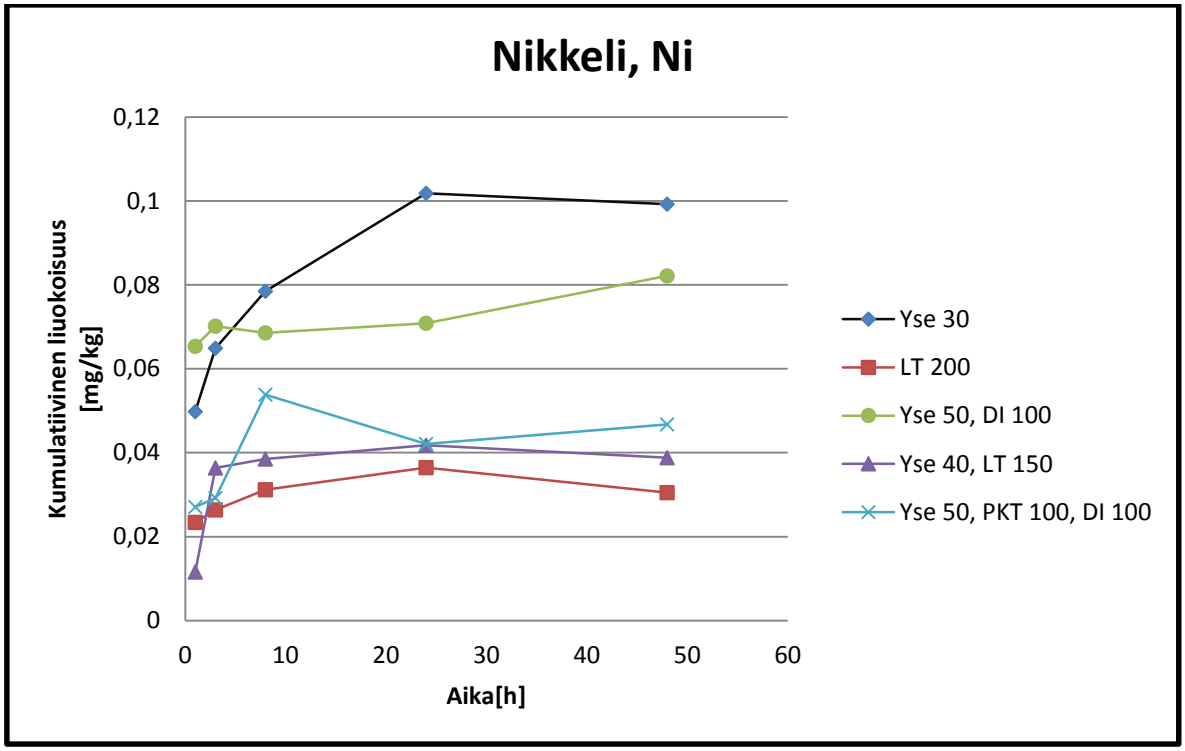
Kuva 12. Kromin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



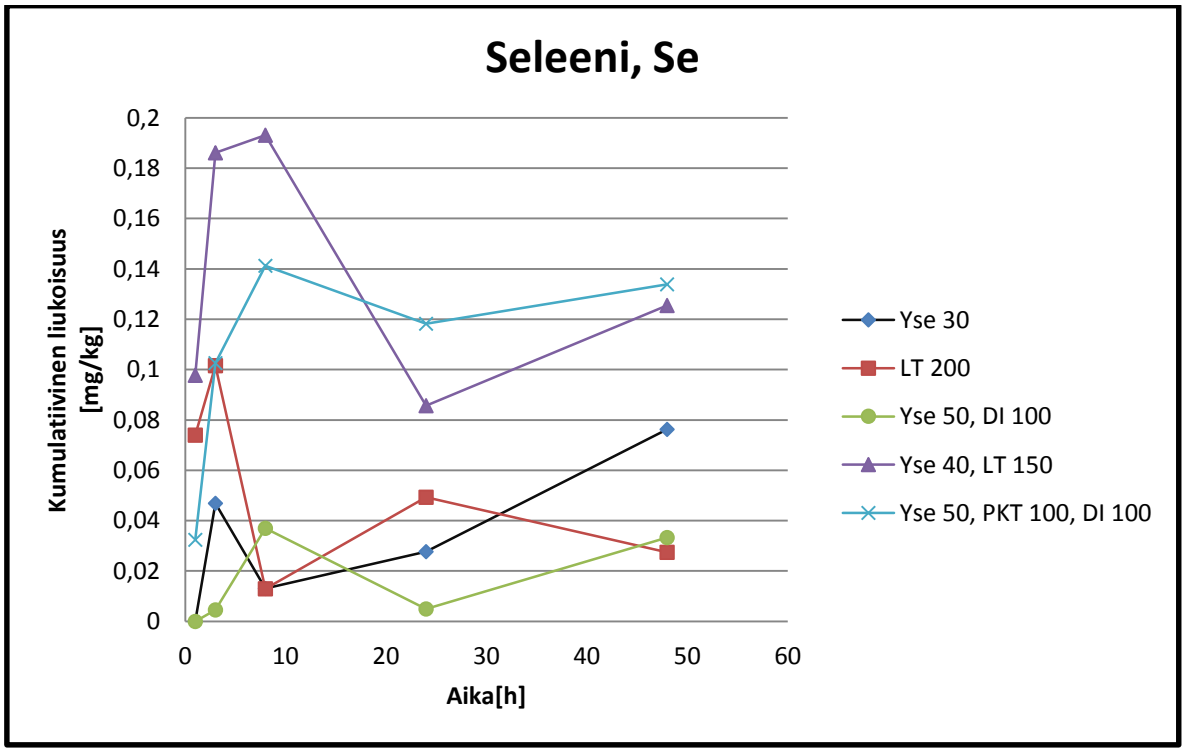
Kuva 13. Kuparin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



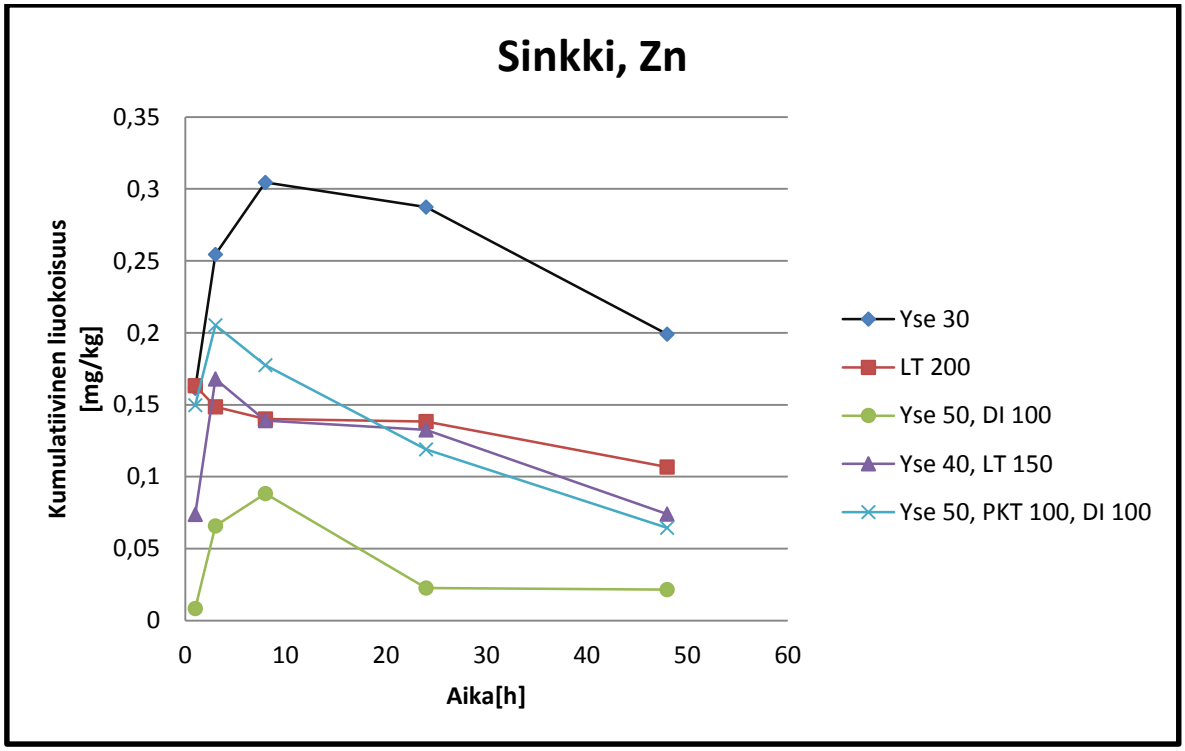
Kuva 14. Molybdeenin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



Kuva 15. Nikkelin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



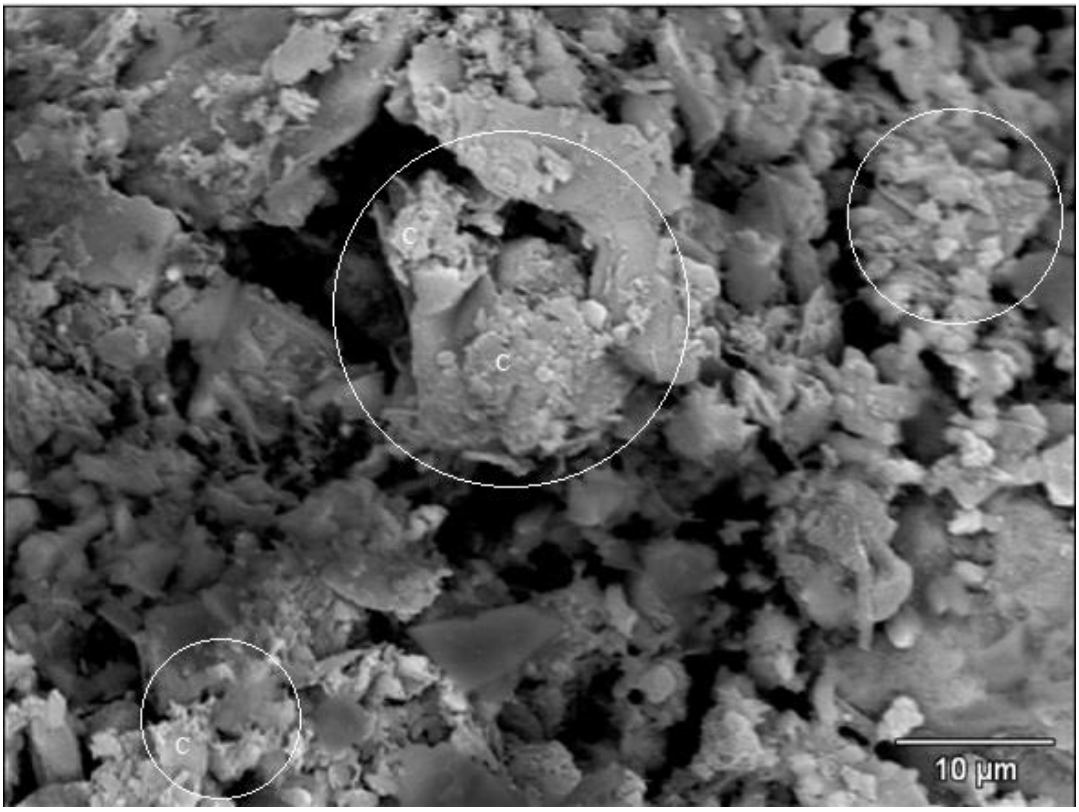
Kuva 16. Seleenin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä



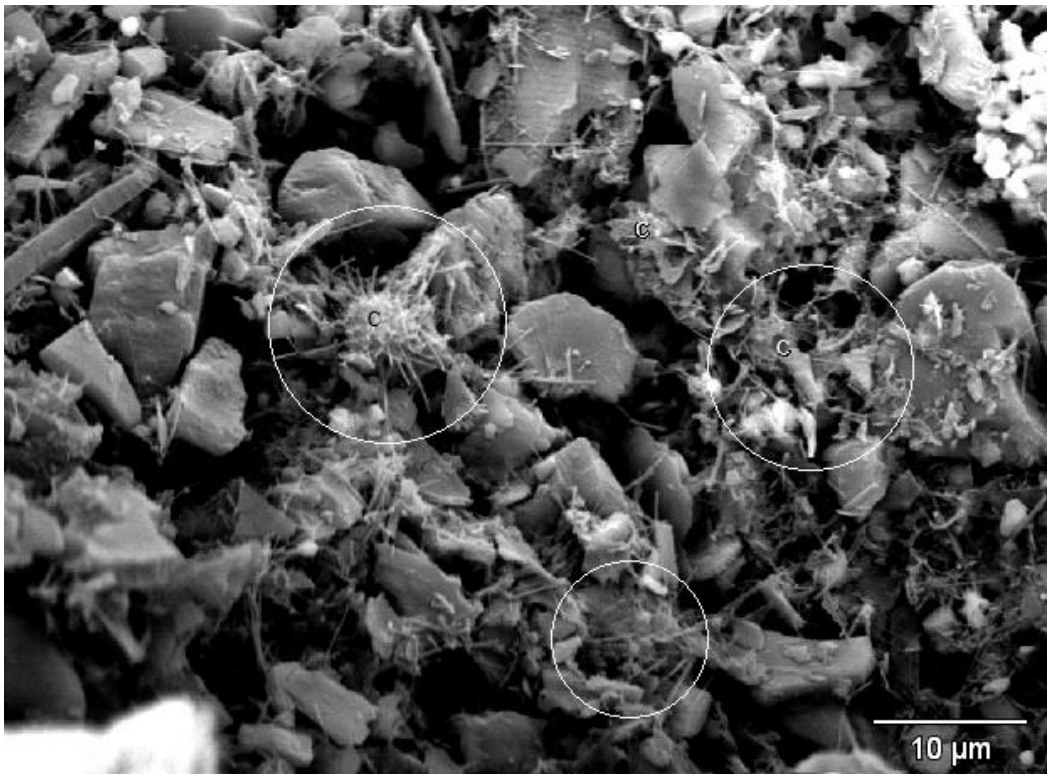
Kuva 17. Sinkin liukoisuus 28 vuorokautta stabiloiduista näytteistä

5.1.2 SEM-kuvat

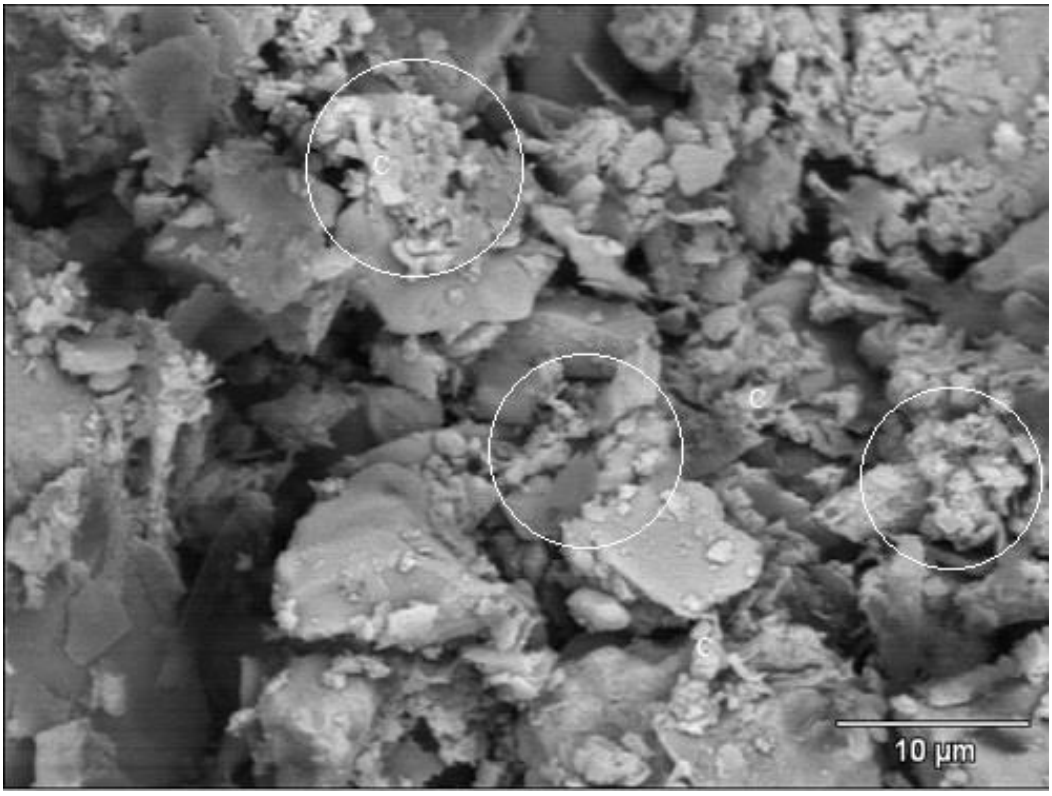
SEM-kuvat otettiin erillisistä stabiloitumisnäytteistä, joissa oli käytössä samoja sideaineita kuin liukoisuusnäytteissä. Kuvausta varten näytteet tuli hienontaa, jonka jälkeen ne asetettiin kaksipuolisella teipillä pienten näytepatruunoiden päälle. Koska stabiloidut näytteet eivät johda sähköä, ne piti päällystää kullalla. SEM-kuvien tarkoituksena on havainnollistaa sideaineiden reagoimista näytteissä. Tätä varten kuviin on merkitty kolme ympyröityä kohtaa, joissa voidaan havaita hydraatiota sekä kolme C-kirjainta, jotka indikoivat sementtiraetta, jonka ympärillä tapahtuu hydraatiota. Kuvassa 19 esitetään tarkemmin ettringiitin muodostumista.



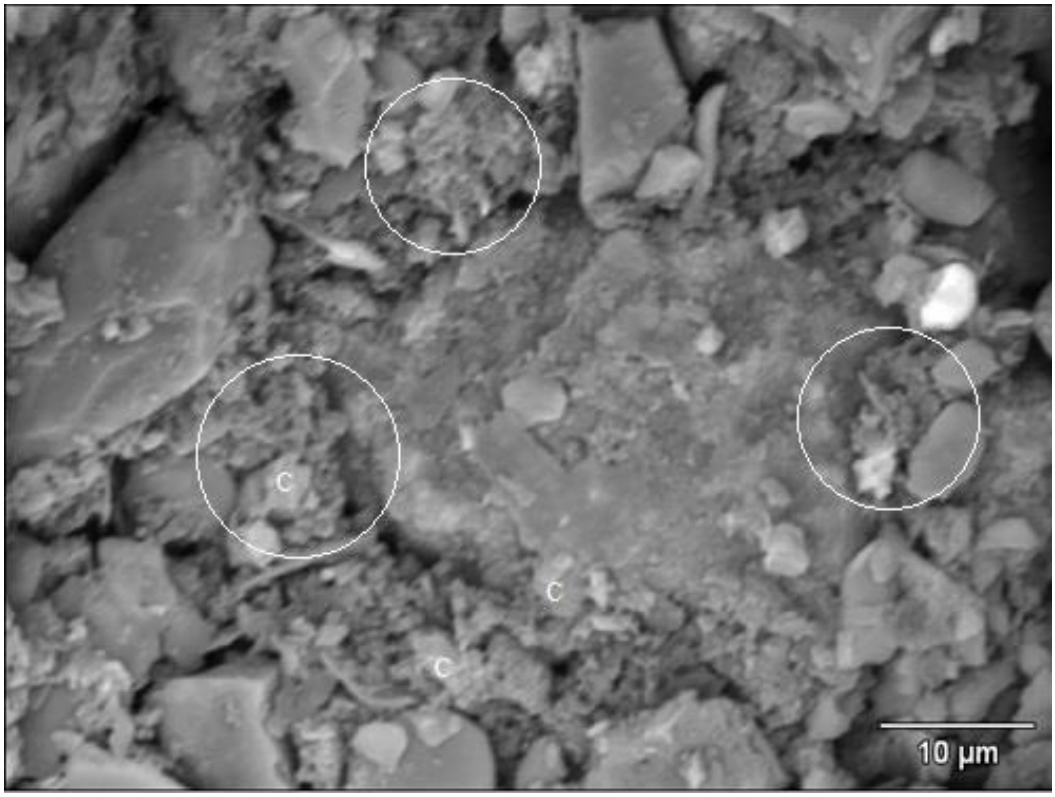
Kuva 18. Kokkolan sedimentistä ja yleissementistä tehty näyte. Stabiloitumisaika 4 vuorokautta 35 °C:ssa



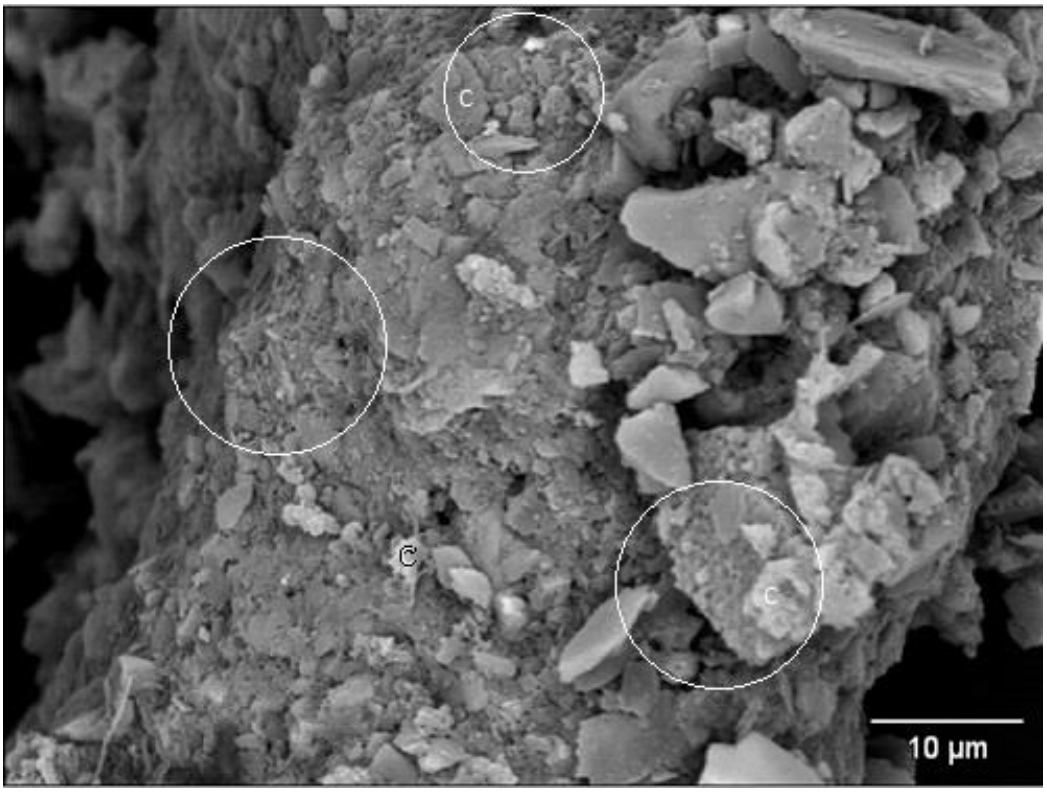
Kuva 19. Kokkolan sedimentistä ja yleissementistä tehty näyte. Stabiloitumisaika 7 vuorokautta 35 °C:ssa



Kuva 20. Kokkolan sedimentistä, yleissementistä ja kipsistä tehty näyte. Stabiloitumisaika 28 vuorokautta 8 °C:ssa



Kuva 21. Kymijoen sedimentistä, yleissementistä ja lentotuhkasta tehty näyte. Stabiloitumisaika 28 vuorokautta 8 °C:ssa



Kuva 22. Kokkolan sedimentistä, yleissementistä ja palavan kiven tuhkasta tehty näyte. Stabiloitumisaika 28 vuorokautta 8 °C:ssa

6 TULOSTEN TARKASTELU JA KESKUSTELU

Tässä kanditaatintyössä selvitettiin kuinka erilaiset sideaineseokset soveltuvat raskasmetallien sitomiseen 28 vuorokautta stabiloiduissa näytteistä. Työssä oletettiin teollisten jätefraktioiden käytön tehostavan eräiden metallien, kuten kupari ja sinkki, immobilisointia lievästi pilaantuneista maa-aineksista. Kokeellisessa osassa stabiloitiin Kokkolan satamasta ruopattua sedimenttiä, jonka sinkkipitoisuudet olivat ylittäneet saastuneen sedimentin ohjearvon (≥400 mg/kg). Sedimenttiin lisättiin eri sideaineseoksia ja näytteiden annettiin stabiloitua 28 vuorokautta, minkä jälkeen niistä testattiin liukenevat raskasmetallit muokatulla ravistelutestillä. Lisäksi erillisistä näytteistä otettiin SEM-kuvia havainnollistamaan stabiloitumista. Näissä näytteissä käytettiin samoja sideaineita kuin tehdyissä kokeissa.

Kuvissa 11-17 on esitetty analysoitujen raskasmetallien 48 tunnin stabiloitumisen dynamiikkaa. Näytteissä käytettyjen sideaineaineiden analysoiduit raskasmetallipitoisuudet, joita on esitetty taulukossa VII, tulee ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa. Tuloksia tarkasteltaessa voidaan huomata liukoisuuden laskeneen yli 95% kaikille listatuille raskasmetalleille. Molybdeenin ja seleenin alkuperäispitoisuuksia ei oltu määritetty sedimenttinäytteistä. Selkeimmin stabiloitumista havaitaan arseenin, kuparin ja sinkin näytteistä.

Verrattaessa sideainesekoitusten vaikutusta pelkän yleissementin käyttöön voidaan havaita liukoisuutta pienentäviä sekä kasvattavia ominaisuuksia. Nämä voivat johtua sideaineiden omasta koostumuksesta. Lentotuhkan käyttö yleissementin kanssa parantaa kuvan 11 mukaisesti arseenin sitoutumista, mutta pelkän lentotuhkan käyttö taas kasvattaa liukoisuutta. Tämä johtuu lentotuhkan omasta arseenipitoisuudesta ja hitaammista stabiloitumisreaktioista. Lentotuhkan kuparin sitominen huononee, kun sitä käytetään yleissementin kanssa kuvan 12 mukaisesti. Lentotuhka vaikuttaa myös positiivisesti nikkelin ja sinkin immobilisointiin kuvien 15 ja 17 perusteella. Kipsillä voidaan kuvan 11, 14 ja 17 perusteella kasvattaa arseenin, molybdeenin ja sinkin immobilisointia. Palavan kiven tuhkan käyttö parantaa arseenin, nikkelin ja sinkin sitoutumista, mutta vaikuttaa negatiivisesti kuparin, molybdeenin ja seleenin liukoisuuksiin. Kuvien 14 ja 16 mukaan

molybdeeni ja seleeni ylittävät pysyvän jätteen rajan, mikä tarkoittaa että rakentamisvaiheessa syntyvä betonijäte pitää sijoittaa pysyvän jätteen kaatopaikalle.

Taulukossa VIII on havainnollistettu tarkemmin eri sideaineseosten vaikutusta raskasmetallien stabilointiin verrattuna pelkän yleissementin käyttöön: liukoisuutta vähentävä (+) ja liukoisuutta kasvattava (-).

Taulukko VIII. Sedimentin stabilointiin käytettävien sideainesten vaikutus metallien liukoisuuteen stabiloidusta massasta: liukoisuutta vähentävä (+) ja liukoisuutta kasvattava (-)

Sideaine-sekoitus	Vaikutus liukoisuuteen verrattuna pelkkään yleissementtiin						
	Arseeni (As)	Kromi (Cr)	Kupari (Cu)	Molybdeeni (Mo)	Nikkeli (Ni)	Seleeni (Se)	Sinkki (Zn)
LT200	-	ei eroa	ei eroa	+	+	+	+
Yse50, DI100	+	ei eroa	-	+	ei eroa	ei eroa	+
Yse40. LT150	+	ei eroa	-	+	+	-	+
Yse50, PKT100, DI100	+	ei eroa	-	-	+	-	+

SEM-kuvia tarkastellessa voidaan huomata kuvissa 20-22 esitetyissä 28 vuorokautta stabiloituneiden näytteiden pinnalla tapahtuvan vielä hydraatiota. Tämä voi viitata siihen, että raskasmetallien liukenevuus tulee vähenemään vielä 28 päivän stabiloitumisen jälkeen. Kuvissa 21 ja 22 on esitetty lentotuhkan ja palavan kiven tuhkan seos yleissementin kanssa. Näiden seosten rakenne on kuvien perusteella tiheämpi kuin pelkän yleissementin ja kipsin seos, mikä tukee saatuja tuloksia tiettyjen raskasmetallien, kuten nikkelin, immobilisoinnin kasvamiseen.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kanditaatintyön tarkoituksena oli selvittää kuinka erilaiset sideaineseokset soveltuvat raskasmetallien sitomiseen 28 vuorokautta stabiloiduissa näytteistä. Kokeellisessa osassa stabiloitiin Kokkolan satamasta ruopattua sedimenttiä, jonka sinkkipitoisuudet olivat ylittäneet saastuneen sedimentin ohjearvon (≥400 mg/kg). Sedimenttiin lisättiin eri sideaineseoksia ja näytteiden annettiin stabiloitua 28 vuorokautta, minkä jälkeen niistä testattiin liukenevat raskasmetallit muokatulla ravistelutestillä.

Sideaineseosten tuloksia verrattiin pelkän yleissementin antamiin arvoihin. Lisäksi erillisistä näytteistä otettiin SEM-kuvia havainnollistamaan stabiloitumista. Näissä näytteissä käytettiin samoja sideaineita kuin tehdyissä kokeissa.

Tulosten perusteella näytteissä ongelmalliseksi raskasmetalliksi identifioitu sinkki sitoutuu parhaiten sementin ja kipsin sekoituksella. Myös tuhkaa sisältävät sideainesekoitukset pienentivät sinkin liukoisuutta verrattuna pelkkään yleissementtiin. Lentotuhkassa oli jo itsessään paljon sinkkiä (289,8 mg/kg), mikä näkyi alkuliukoisuudessa. Sideaineseokset toimivat myös monen muun raskasmetallin sitomiseen paremmin kuin jos olisi käytetty pelkkää yleissementtiä. Molybdeeni ja seleeni olivat ainoat alkuaineet, jotka ylittivät pysyvän jätteen rajan, mikä saattaa johtua joko sideaineiden kontaminaatiosta tai sedimentin kontaminaatiosta. Tuloksista voidaan myös havaita, että normaalisti käytetty 24 tunnin ravistelutesti ei anna tarpeeksi selkeää kokonaiskuvaa liukoisuuden stabiloitumiselle, sillä esimerkiksi kuparin ja nikkelin liukoisuudet muuttuvat vielä 24 tunnin jälkeenkin. Tämän takia muokattu ravistelutesti soveltuu paremmin kyseiseen tutkimukseen. Jatkotutkimuksissa voitaisiin testata erilaisia sekoituksia kappaleen 2.2 esimerkin mukaisesti, joilla päästään taulukossa II esitettyihin lujuusarvoihin, pilaantunutta sedimenttiä tai maa-ainesta käyttäen.

LÄHDELUETTELO

Autiola, M., Reinikainen, S. P., Kohonen, J., Sirén, H., Marjamäki,T., Kangaskolkka, M., Lindroos, N., Lahtinen, P., Tiikerpuu, L., Lampinen, T., Kalliokoski, V. & Vierimaa, M. 2010. SMOCS (Sustainable Magement of Contaminated Sediments in Baltic Sea Region) Field test in Port of Kokkola, Finland. Julkaisu 190. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Axelsson, K., Johansson, S.E. & Andersson, R. 2002. Stabilization of Organic Soils by Cement and Puzzolanic Reactions – Feasibility Study. 3. raportti. Tukholma: Swedish Deep Stabilization Research Centre.

Betoniteollisuus Ry. 2010. Betonilujuudet. [Internet sivu] Viitattu: 10.11.2015 Saatavilla: http://www.elementtisuunnittelu.fi/fi/runkorakenteet/betonilujuudet

Busby + Associates Architects. 2002. Use of EcoSmart^{TM} Concrete In The Bayview High-Rise Apartment. [Verkkojulkaisu] Vancouver. Viitattu: 10.11.2015 Saatavilla: http://ecosmartconcrete.com/docs/csrhighrisebusby.pdf

Dunnivant, F. & Ginsbach, J. 2009. Flame Atomic Absorbance and Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Spectrometry – Mass Spectrometry. [Verkkojulkaisu] Walla Walla: Whitman College Chemistry Deparment Viitattu 13.11.2015 Saatavilla: http://people.whitman.edu/~dunnivfm/FAASICPMS_Ebook/CH3/index.html

Dunlap, M. & Adaskaveg, J. 1997. Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, Practice, & Procedures. [Verkkojulkaisu]. Kalifornia: Facility for advanced instrumentation, U.C.Davis. 28. [Viitattu 18.11.2015] Saatavilla: https://imf.ucmerced.edu/downloads/semmanual.pdf

EESC Glossaries. Let’s speak sustainable construction. [Internet sivu] Viitattu 20.11.2015 Saatavilla: http://www.eesc.europa.eu/?i=glossaries.en.sustainable-terms.21635&defaultLocaleSelector=true&dl=fi_FI

Eesti Energia Narva Elektrijaamad AS. 2011. Burnt Oil Shale (BOS). [MSDS] Viitattu: 25.11.2015 Saatavilla: https://www.energia.ee/-/doc/10187/pdf/concern/Burnt_Oil_Shale_eng.pdf

Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Romig Jr, A., Lyman, C., Fiori, C. & Lifshin, E. 2012. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 2. painos. New York: Springer Science & Business Media, 21-24.

Goodhew, P., Humphreys, J. & Beanland, R. 2000. Electron Microscopy and Analysis. 3.painos. Lontoo: Taylor & Francis.

Kohonen, J., Reinikainen, S. P., Huittinen, J., Sirén, H., Autiola, M., Lahtinen, P., Lindroos, N., Marjamäki,T. & Lampinen, T. 2012. SMOCS (Sustainable Magement of Contaminated Sediments in Baltic Sea Region) Analytical tests. Julkaisu 191. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

de Korte, A. & Brouwers, H. 2009. Contaminated soil concrete blocks. Lontoo: Taylor & Francis Group. [Artikkeli] Viitattu: 12.11.2015 Saatavilla: http://josbrouwers.bwk.tue.nl/publications/Conference34.pdf

Montaser, A. 1998. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: John Wiley & Sons.

Oy Alholmens Kraft Ab. 2012. Lentotuhkan ominaisuudet ja tuhkarakentaminen. [Internet sivu] Viitattu 13.11.2015 Saatavilla: http://www.alholmenskraft.com/fi/byproducts/tuhkat_ominaisuudet

Portland Cement Association. 2001. Concrete Information: Ettringite Formation and the Performance of Concrete. [Artikkeli] Viitattu 21.11.2015 Saatavilla: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=2%20%29

Portland Cement Association. 2015. Cement Types. [Internet sivu] Viitattu 11.11.2015 Saatavissa: http://www.cement.org/cement-concrete-basics/concrete-materials/cements

Portland Cement Association. 2015. Supplementary Cementing Materials. [Internet sivu] Viitattu 11.11.2015 Saatavissa: http://www.cement.org/cement-concrete-basics/concrete-materials/supplementary-cementing-materials

Reimer, L. 2013. Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 4. painos. Berliini: Springer, 12-13.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määritysperusteet. Suomen ympäristö 23. Helsinki: Edita Prima Oy.

SFS-EN 12457-3. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jätemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uutto-liuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksenosuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS Ry.

Suomen ympäristökeskus SYKE, 2013. Pilaantuneet maa-alueet [Internet sivu] Viitattu 11.11.2015 Saatavilla: http://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/Pilaantuneet_maaalueet

Taylor, H. 1997. Cement Chemistry. 2. painos. Lontoo: Thomas Telford Publishing.

Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 2.5.2013/331.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 1.3.2007/214.

Winter, N. 2009. Understanding Cement: An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete. Woodbridge, Suffolk: WHD Microanalysis Consultants Ltd.

Ympäristöministeriö. 2015. Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöhallinnon ohjeita 1. Helsinki: Edita Prima Oy. [Verkkojulkaisu] Viitattu 24.11.2015 Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/154833/OH_1_2015.pdf?sequence=1

Ympäristöministeriö. 2014. Pilaantuneen maa-alueen riskinarvointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöhallinnon ohjeita 6. Helsinki: Edita Prima Oy. [Verkkojulkaisu] Viitattu 23.11.2015 Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/136564/OH_6_2014.pdf?sequence=1

Liite I. Mittauspöytäkirja sinkille

	mitattu c [mg/l]	neste-tilavuus [l]	kuiva-aineen massa [kg]	analysoitava tilavuus [l]			Kumulatiivinen liukoisuus [mg/kg]
i	*c*	*V*	*m*	*VE*	*VE*C*	*SUM(VE*C)*	*A*
1	**0,027**	0,9	0,15	0,01	0,000269133		**0,16**
3	**0,042**		0,15	0,01	0,0004213	0,000269133	**0,25**
8	**0,050**		0,15	0,01	0,000499767	0,000690433	**0,30**
24	**0,047**		0,15	0,01	0,000465667	0,0011902	**0,29**
48	**0,031**		0,15	0,01	0,0003135	0,001655867	**0,20**
1	**0,027**		0,15	0,01	0,000272067	0,001969367	**0,16**
3	**0,022**		0,15	0,01	0,000222567	0,002241433	**0,15**
8	**0,021**		0,15	0,01	0,000206067	0,002464	**0,14**
24	**0,020**		0,15	0,01	0,000200933	0,002670067	**0,14**
48	**0,015**		0,15	0,01	0,000145933	0,002871	**0,11**
1	**0,001**		0,15	0,01	1,39333E-05	0,003016933	**0,01**
3	**0,008**		0,15	0,01	0,0000759	0,003030867	**0,07**
8	**0,011**		0,15	0,01	0,000112567	0,003106767	**0,09**
24	**0,000**		0,15	0,01	1,83333E-06	0,003219333	**0,02**
48	**0,000**		0,15	0,01	0	0,003221167	**0,02**
1	**0,012**		0,15	0,01	0,0001232	0,003221167	**0,07**
3	**0,024**		0,15	0,01	0,000242667	0,003344367	**0,17**
8	**0,019**		0,15	0,01	0,000191767	0,003587033	**0,14**
24	**0,018**		0,15	0,01	0,000178933	0,0037788	**0,13**
48	**0,008**		0,15	0,01	7,95667E-05	0,003957733	**0,07**
1	**0,025**		0,15	0,01	0,000249333	0,0040373	**0,15**
3	**0,029**		0,15	0,01	0,000294433	0,004286633	**0,21**
8	**0,024**		0,15	0,01	0,000244933	0,004581067	**0,18**
24	**0,014**		0,15	0,01	0,000144833	0,004826	**0,12**
48	**0,005**		0,15	0,01	5,20667E-05	0,004970833	**0,06**