

Tekniikan kandidaatintyö

**Kiinteiden raaka-aineiden ja aktivointiliuoksen
kemiallisen koostumuksen vaikutus
geopolymeerisementtien ominaisuuksiin**

Lappeenranta 2018

Jukka Nykyri

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

**Kiinteiden raaka-aineiden ja aktivointiliuoksen
kemiallisen koostumuksen vaikutus
geopolymeerisementtien ominaisuuksiin**

Työn ohjaaja: TkT Teemu Kinnarinen

Työn tarkastaja: TkT Teemu Kinnarinen

Pvm. 2.4.2018

Tekijä: Jukka Nykyri

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Jukka Nykyri

Kiinteiden raaka-aineiden ja aktivointiliuoksen kemiallisen koostumuksen vaikutus geopolymeerisementtien ominaisuuksiin

Kandidaatintyö

Kevät 2018

37 sivua, 17 kuvaa, 4 taulukkoa

Työn tarkastaja: TkT Teemu Kinnarinen

Hakusanat: Geopolymeeri, sementti, geopolymeerisaatio, lentotuhka, metakaoliini, sialaatti

Geopolymeerisementit ovat epäorgaanisista polymeerirakenteista koostuvia sidosaineita, joita voidaan käyttää teollisuudessa yleisesti käytetyn portlandsementin korvaajana. Geopolymeerejä valmistetaan aktivoimalla alumiini-silikaattipitoista kiintoaineesta alkalisella vesiliuoksella. Teollisuudelle yleinen portlandsementti aiheuttaa huomattavia kasvihuonepäästöjä, joiden syntymistä voidaan välttää käyttämällä geopolymeeripohjaisia ratkaisuja.

Tässä työssä tarkastelun alla olivat aktivointiliuoksen ja kiintoaineen vaikutukset geopolymeerisementtien ominaisuuksiin. Kirjallisuuden pohjalta selvisi, että Joseph Davidovitsin vuonna 1982 määrittämät raja-arvot raaka-aineissa käytetyille oksideille $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,0$, $0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$, $15 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 17,5$, $0,8 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,20$ tuottivat hyviä geopolymeerirakenteita. Huomioitavaa tosin oli, että sementtien ominaisuuksissa on suuria vaihteluita aineiden alkuperistä ja epäpuhtauksista riippuen. Vaihtelua aineiden aiheuttamissa ominaisuuksissa voidaan hyödyntää eri käyttötarkoituksiin. Lisäksi työssä tarkasteltiin geopolymeerisaation reaktiomekanismia ja geopolymeerien ympäristövaikutuksia.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering

Jukka Nykyri

The effects of solid materials and liquid reagents on the properties of geopolimer cement

Bachelor's thesis

Spring 2018

37 pages, 17 figures, 4 tables

Inspector of the thesis: D. Sc. Teemu Kinnarinen

Keywords: Geopolymer, cement, geopolymerisation, fly ash, metakaolin, sialate

Geopolymer cements are inorganic polymeric binding agents, which can be used as replacement for ordinary Portland cement in the concrete industry. Geopolymers are formed when aluminosilicate based material is activated with alkaline water solution. Portland cement in cement industry produces high greenhouse gas emissions, the forming of which could be averted by choosing more environmental friendly geopolymer based alternatives.

This thesis investigates the properties of geopolymer based cements and the effect of which the used ingredients have on the formed concrete. Based on literature sources, it was found out that optimal geopolymer cement can be formed following the formula given by Joseph Davidovits patent from 1982. The formula gives specific limits for molar ratios between oxides: $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,0$, $2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$, $15 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 17,5$, $0,8 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,20$. Also to be noted is that the properties of geopolymers vary greatly depending on the source materials and impurities. This variety can be used to give the cement wanted properties like shorter setting time. In addition, this thesis also investigated the environmental aspects of geopolymer based cements versus the ones of ordinary Portland cement.

Sisällysluettelo

KÄSITELUETTELO	6
1 JOHDANTO.....	6
2 GEOPOLYMEERIT	7
2.1 GEOPOLYMERISAATIO	7
2.2 GEOPOLYMERISAATION KARAKTERISOINTI	9
2.3 GEOPOLYMEERISEMENTIT	14
3 OMINAISUUDET	15
3.1 MEKAANINEN KESTÄVYYS	15
3.2 SITOUTUMISAIKA	16
3.3 LÄMMÖNKESTÄVYYS	17
4 KEMIALLISEN KOOSTUMUKSEN VAIKUTUS	20
4.1 KIINTEIDEN AINEIDEN ALKUPERÄ JA VAIKUTUS	20
4.2 KIINTOAINEEN KEMIALLISEN KOOSTUMUKSEN VAIKUTUS.....	22
4.3 AKTIVOINTILIUOS JA SEN VAIKUTUS.....	26
5 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET JA ENERGIATEHOKKUUS.....	31
5.1 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET	31
5.2 ENERGIATEHOKKUUS	33
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	35
LÄHTEET	38

KÄSITELUETTELO

Alkali	Emäksinen aine, reagoidessaan veden kanssa vapauttaa hydroksidi-ioneja. Korkea pH-arvo.
Betoni	Sementin, veden ja runkoaineen kiinteä yhdistelmä. Yleinen rakennusteollisuuden keraaminen materiaali.
Lentotuhka, FA	Lentotuhka (Eng. Fly ash). Hiilen poltosta sivutuotteena syntyvä silikaatti ja alumiinipitoinen aine.
LOI	Hehkutushäviö (Eng. Loss on ignition). Mineraalien kuumennuksessa katoava massaosuus.
Geopolymeeri	Epäorgaaninen (poly)-sialaattirakenteista koostuva polymeeri.
Granuloitu masuunikuona, GBFS	Granuloitu masuunikuona (Eng. Granulated blast furnace slag). Raudan tuotannon sivutuotteena syntyvä kuona-aines. Korkea silikaatti ja alumiinipitoisuus. Yleinen raaka-aine geopolymeerien valmistuksessa.
Metakaoliini, MK	Metakaoliini (MK) kalsinoitu kaoliini $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Yleinen raaka-aine geopolymeerien valmistuksessa.
Kaoliini, K	Kaoliini eli valkosavi, mineraali jonka rakennekaavan perusta $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Kalsinoituessaan muodostaa metakaoliinia (MK).

Klinkkeri	(Eng. Clinker) Portlandsementin valmistuksessa käytetty välituote. Koostuu pääasiassa kalsinoituneesta kalkkiyhdisteistä.
Sialaatti	Alumiini-okso-silikaatti eli sialaatti on geopolymeerien perusrakenne. Piioksidin ja alumiinioksidin muodostama polymeeri rakenne. (-Si-O-Al-O-)
OPC-sementti	Perinteinen portlandsementti (Ordinary Portland cement). Teollisuuden laaja-alaisesti käytetty sementtityyppi. Korkea kalkkipitoisuus.
Vesilasi	Natrium- tai kaliumsilikaattivesiliuos ((SiO ₂ ·Na ₂ O, SiO ₂ ·K ₂ O) + H ₂ O). Geopolymeereissä aktivaattorina, yleensä natrium- tai vastaavasti kaliumhydroksidin kanssa, käytetty emäksinen liuos.
Alkalihydroksidi, MOH	Natrium- tai kaliumhydroksidi (NaOH, KOH) alkalimetalli (M), yleinen aktivaattori geopolymeerien valmistamisessa.

1 JOHDANTO

Rakennusteollisuus on yleisesti käyttänyt sementtiaineena perinteistä portlandsementtiä (OPC), joka tunnetaan sen kustannustehokkaasta valmistustavasta, lujuudestaan ja kestävydestään. Ongelmana OPC-sementissä on kuitenkin sen klinkkerin poltossa kuluva energiamäärä, joka vuonna 2006 aiheutti jopa 19% maailman teollisuuden hiilidioksidipäästöistä ja yhteensä maailman hiilidioksidipäästöistä n.5-7 %. (Allwood et al. 2010). Mahdollinen ratkaisu tähän ongelmaan kehittyi 70-luvulla, kun Joseph Davidovits löysi epäorgaanisen polymeerirakenteen, joka syntyi korkeassa pH:ssa alkalisten sekä silikaattisten aineitten reagoidessa huomattavasti OPC-sementtejä matalammassa muodostumislämpötilassa. Syntyneessä aineessa esiintyi sementtimäisiä ominaisuuksia matalissa lämpötiloissa. Davidovits nimesi nämä aineet geopolymeereiksi. (Davidovits 1994) Näitä niin sanottuja geopolymeerisementtejä pystyttiin valmistamaan useista eri raaka-aineista, joista useat ovat teollisuuden sivuvirtoja. Käyttämällä näitä sivuvirtoja geopolymeerisementtien tuotantoon pystytään vähentämään jätemineraalien tuottoa ja kasvihuonekaasujen kehittymistä.

Geopolymeeristen sementtien ominaisuuksista ja hyödyistä on viime vuosikymmenten aikana tehty useita tutkimuksia, jotka käsittelevät geopolymeerien ominaisuuksia ja ympäristöhyötyjä. Nämä sementit voivat toimia pätevänä korvikkeena portlandsementille, pienemmillä energiakuluilla ja ympäristövaikutuksilla. Toisaalta geopolymeerisementtien raaka-aineiden valmistusprosessit vaativat huomattavia energiamääriä.

Tässä tutkielmassa käsitellään geopolymeerisementtien ominaisuuksia kolmelle yleisesti käytetylle kiintoaineelle; lentotuhkalle, kaoliinille ja granuloidulle masuunikuonalle. Yleisistä käytetyistä aktivointiliuoksista keskitytään natrium- ja kaliumhydroksidin vesiliuoksiin pohjautuvia seoksia. Geopolymeerisementtien ominaisuuksien tulisi olla vastaavia portlandsementin ominaisuuksiin, jotta niitä voitaisiin pitää teollisesti kannattavina. Tarkastelu pohjautuu kiintoaineiden kemialliseen koostumukseen sekä niiden alkuperään ja niiden ympäristövaikutuksiin. Tutkimuksessa selvitetään myös geopolymeerisementtien valmistuksen

energiatohokkuutta tutkimalla raaka-aineitten esikäsittelyyn ja valmistukseen kuluva energiamäärää, ja vertaamalla niitä portlandsementin tuotannon vastaaviin arvoihin.

2 GEOPOLYMEERIT

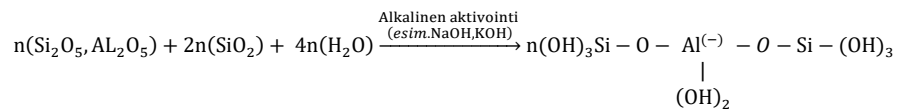
Geopolymeerinä pidetään polymeeristä ainetta, jonka rakenteiden keskusatomina toimivat epäorgaaniset atomit yleisimmin alumiini (Al) tai pii (Si). Geopolymeerien perusrakenteena pidetään alumiini-okso-silikaattien muodostamaa kolmiulotteista tetraedristä (-Si-O-Al)-rakennetta, joita kutsutaan yleisemmin sialaatiksi (Eng. Sialate). Näiden muodostamaa polymeerirakenteita kutsutaan (poly)sialaateiksi. Niiden kemiallinen kaava on $-(\text{SiO}_2)\text{-O-(AlO}_2\text{)-O-}$ tai yksinkertaisemmin (-Si-O-Al-O-). Rakenne muistuttaa zeoliittirakennetta. Myös fosfaattipohjaisia epäorgaanisia polymeerirakenteita voidaan pitää geopolymeereinä. (Davidovits 1994)

Tutkimusta näiden aineiden ominaisuuksiin liittyen on tehty kattavasti ja erilaisia raaka-aineita on löydetty. Yleisimmin käytettyjä raaka-aineita ovat kivihiilen polton sivuvirtana tuleva lentotuhka, raudan jalostuksen sivutuote masuunikuona ja luonnonmineraali kaoliini eli valkosavi. Aktivointiliuoksena lentotuhkan ja metakaoliinipohjaisissa geopolymeereissä käytetään yleensä natriumhydroksidin (NaOH) tai kaliumhydroksidin (KOH) sekä natriumsilikaattiliuoksen seosta. Lyhennetyksi kaliumhydroksidista ja natriumhydroksidista käytetään lyhennettä MOH, jossa M kuvastaa vastaavaa kaliumia K tai natriumia Na. Natriumsilikaattiliuos ($\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$) eli vesilasi on yleisesti geopolymeerien valmistukseen lisätty ainesosa, joka nopeuttaa geopolymerisaation esiasteiden etenemistä.

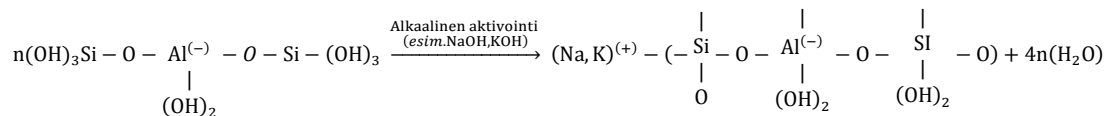
2.1 Geopolymerisaatio

Geopolymeerien muodostumista kutsutaan geopolymerisaatioksi ja yksinkertaistetusti sen tapahtumista kuvaa reaktio, jossa silikaatti- ja alumiinipitoiset aineet reagoivat emäksisessä alkaliliuoksessa. Kyseinen reaktio on eksotermisen, sillä se vapauttaa lämpöä. Davidovits esitti mallinsa geopolymerisaatiosta kaksivaiheisena prosessina, jossa sialaatit muodostivat alkalisisä vesiliuoksissa esipolymeeriesteen (Kaava 2.1.1), joka lopulta polymerisoituu alkalisisä liuoksessa (Kaava 2.1.2) verkkorakenteiseksi geopolymeeriksi. (Davidovits 1994)

Kaava 2.1.1: Esigeopolymerisaatio J. Davidovitsin mukaan (Davidovits 1994):



Kaava 2.1.2: Geopolymerisaatio J. Davidovitsin mukaan (Davidovits 1994)

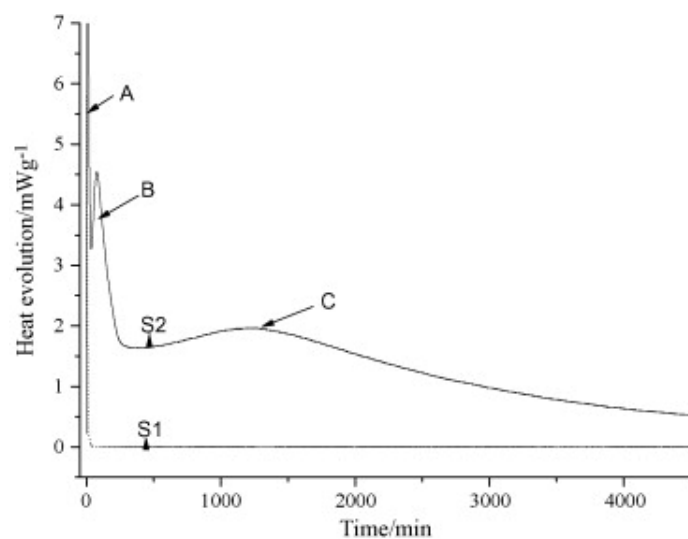


Geopolymerisaation seurauksena syntyvän verkkorakenteen ansiosta niissä ilmenee sementtimäisiä ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää erilaisiin rakennusteollisuuden tarkoituksiin, kuten geopolymeerisementteihin tai pinnoitteisiin.

Syvempien tutkimuksien perusteella polymerisaatio voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen; Raaka-aineen hajoamiseen alkaliliuoksessa (I), uudelleenasettuminen geelimäisessä erillisissä rakenteissa (II) ja polykondensaatio kiinteäksi aineeksi (III). (H.A. Abdel-Gawwad, S.A. Abo-El-Enein 2016, Komnitsas, Zaharaki 2007, Xu, Van Deventer 2000)

Kuva 1 esittää Yaon et al. tekemää kalorimetristä tutkimusta metakaoliinin (MK) aktivoituessa 9 mol/l NaOH-liuoksen sekä pelkän tislatun veden kanssa. Kyseinen tutkimus tehtiin käyttäen 2 gramman annosta metakaoliinia. (Yao et al. 2009). Kuvaajassa nähdään kolme piikkiä A, B ja

C. Hetkellinen terävä piikki A syntyy liuoksen ensikontaktista metakaoliiniin, ja sitä seuraava piikki B johtuu metakaoliinin hajoamisesta alkalisissa oloissa sialaattirakenteiksi (I). Piikki C johtuu varsinaisesta geopolymeerisatioreaktiosta (II,III) ja toimii reaktion pääasiallisena lämmöntuottajana kestäen noin ajasta 420 minuuttia aikaan 4500 minuuttia ennen tasaantumistaan geopolymerin asettuessa. (Yao et al. 2009).

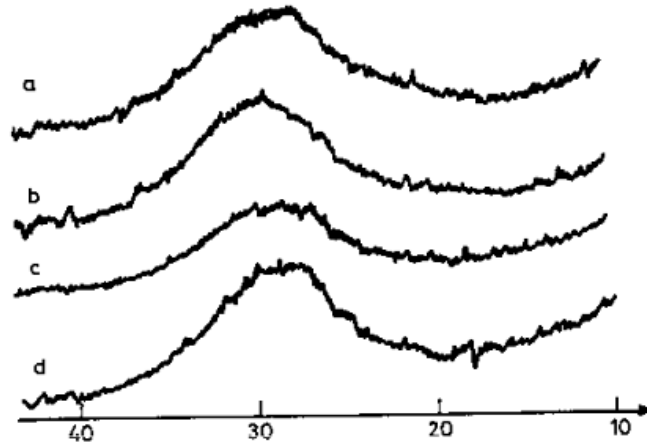


Kuva 1. Kalorimetriset mittauskäyrät metakaoliinille tislattuun veteen sekoitettuna (S1) sekä 9mol/l NaOH-liuoksella aktivoituna (S2) (Yao et al. 2009)

2.2 Geopolymerisaation karakterisointi

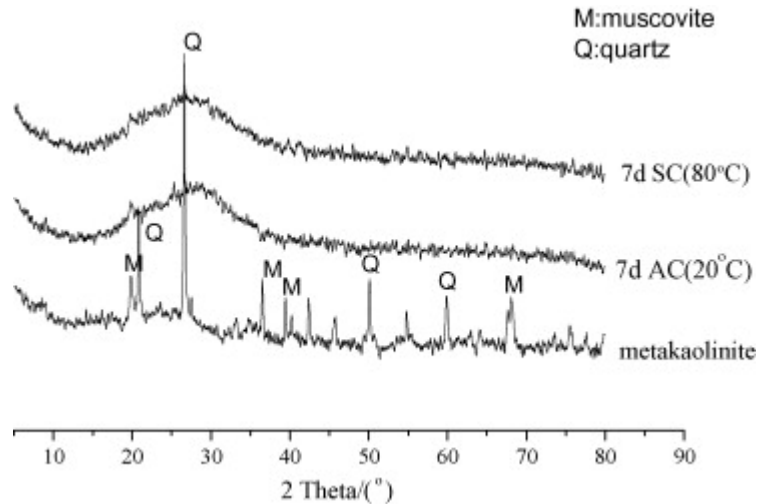
Kiinteiden maanaineksien karakterisointiin voidaan käyttää röntgendiffraktiota (XRD). Kuvassa 2 esitetyissä neljässä erilaisessa poly(sialaatti-silokso) geopolymeerirakenteille suoritetuissa XRD-mittauksista saaduista tuloksista huomataan, että röntgendiffraktogrammit edustavat vaikeasti analysoitavia amorfisia aineita. (Davidovits 1994) Amorfisuus huomataan röntgendiffraktogrammien yhtenevästä muodosta, sekä selkeiden piikkien puutoksesta, toisin kuin kiteisien aineiden röntgendiffraktogrammeissa, joissa erilaisten rakenteiden aiheuttavat

piikit ovat selkeästi havaittavissa. Amorfisuuden ansiosta geopolymeereillä ei ole selkeää sulamispistettä.



Kuva 2 Röntgendiffraktogrammit (Na, K)-Poly(sialate-siloxo) (PSS) ja K- Poly(sialate-siloxo) (K-PSS) sidosaineille (Davidovits 1994)

Geopolymerisaatiossa karakteristinen rakenne muuttuu amorfiseksi. Kuva 3 esittää Yao et al:n (2009) suorittamaa koetta jossa vertailtiin raa'an ja seitsemän päivän natriumsilikaattiliuoskäsittelyn jälkeisen metakaoliinin röntgendiffraktogrammeja. Röntgendiffraktogrammeista voidaan huomata edellä mainittu rakenteen muutos amorfiseen muotoon. Metakaoliinista voidaan huomata selviä raa'asta kaoliinista peräisin olevia kvartsi- ja muskoviittirakenteista johtuvia epäpuhtauspiikkejä, jotka katoavat rakenteiden uudelleen muodostuessa geopolymerisaatiossa alkalisten olosuhteiden vuoksi. (Yao et al. 2009)



Kuva 3 Röntgendiffraktogrammit natriumsilikaattiliuoksella aktivoituille metakaoliini geopolymeereille ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.2\text{SiO}_2 \cdot 13.8\text{H}_2\text{O}$) (Yao et al. 2009)

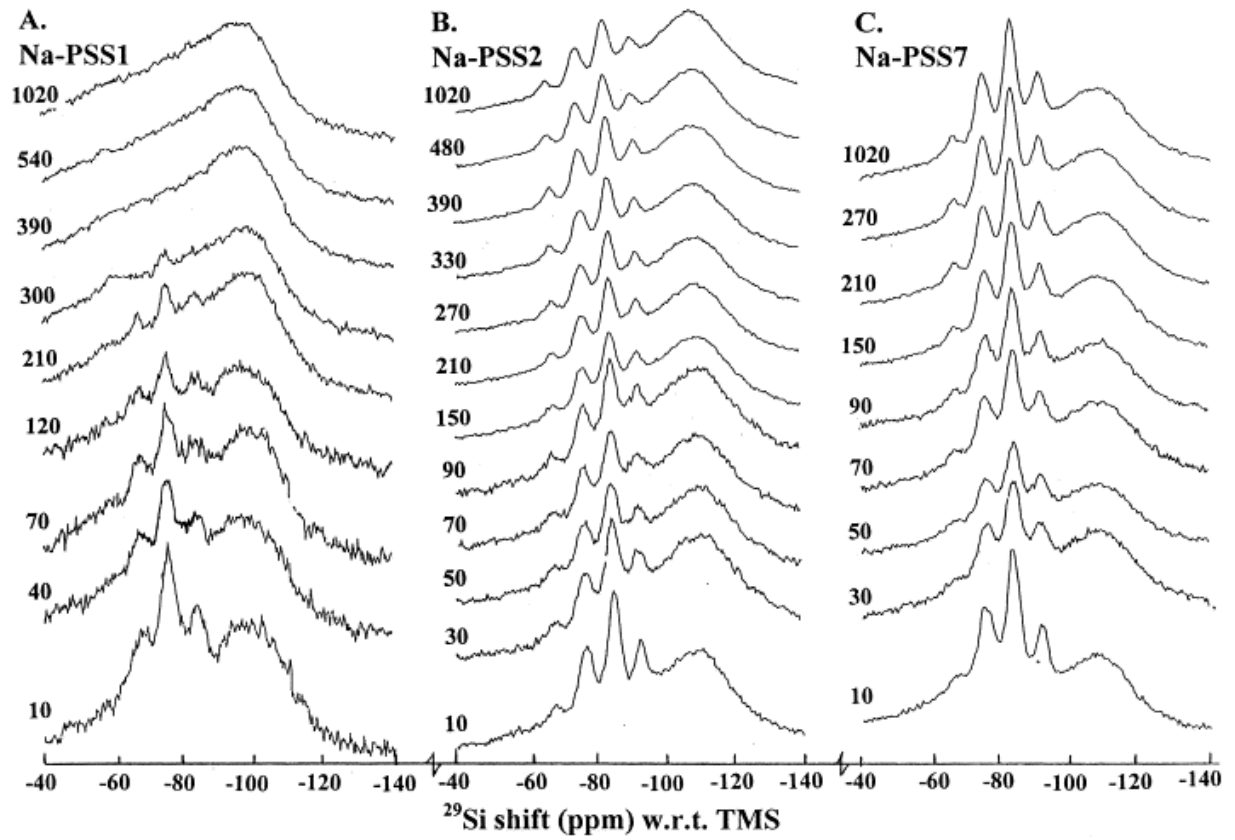
Analyysijä geopolymeereille on suoritettu myös NMR ja FTIR spektrometrian avulla. Barbosa et al. selvitti geopolymeerien karakterisointia reaktion eri vaiheissa käyttäen NMR- ja FTIR-spektrometriaa geopolymeerille, joka koostui metakaoliinista, natriumhydroksidista ja vesilasista. Kemiallinen koostumus käytetylle sekoitukselle esitetään taulukossa I. Tämän taulukon puristuslujuuksien pohjalta selviää, että polymerisaatio tapahtui kokonaisvaltaisimmin Na-PSS1 sekoituksella. Kyseessä oleva Na-PSS1-seos sisälsi näytteistä pienimmät $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sekä $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ suhteen. Kokeen korkean vesinatriumoksidisuhteen näytteet ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=25$) olivat liian heikkoja mekaanisilta ominaisuuksiltaan puristuslujuuden määrittämistä varten. (Barbosa et al. 2000)

Taulukko I Kemikaalien moolisuhteet käytetyille aineille, ja saadut puristuslujuudet (Barbosa et al. 2000)

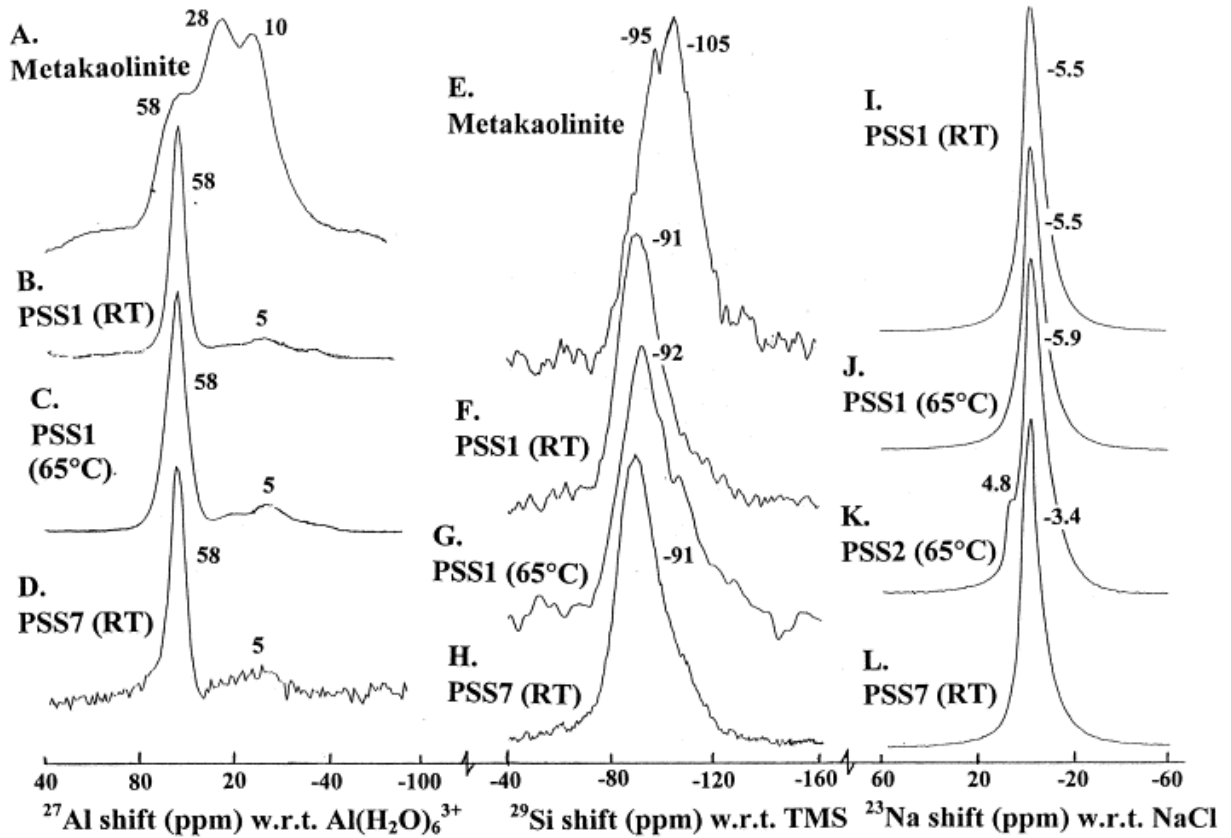
Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	1 h strength	24 h strength	3 day strength
Na-PSS1	3,30	0.25	10,00	48	52	49
Na-PSS2	3,30	0.25	25,00			
Na-PSS3	3,30	0.45	10,00	41	19	25
Na-PSS4	3,30	0.45	25,00			
Na-PSS5	4,50	0.33	10,00	28	28	30
Na-PSS6	4,50	0.33	25,00			
Na-PSS7	3,80	0.30	17,50	1	3	8

Kuva 4 esittää geopolymeerien ²⁹Si NMR-spektrejä geopolymerisaation edetessä. Kuvasta huomataan Na-PSS1 geopolymeerin natriumsilikaatin resonanssin aiheuttamien venymäpiikkien heikkenemisen kohdissa -72, -80, -87 ja -96 ppm. Tämä viittaa polymeerirakenteen syntymiseen ja geopolymeerin homogenisoitumiseen. Kuva 5 esittää MAS NMR-spektrometrillä (Magic Angle Spinning) saatuja ²⁷Al-, ²⁹Si-, ²³Na-spektrimittauksia kiinteille geopolymeereille sekä metakaoliinille. Kuvasta 5 A-D huomataan metakaoliinin alumiinin rakenteen muutosta. ²⁷Al-spektrometrissä metakaoliinin alumiinin tetraedrinen rakenne esiintyy noin välillä -50-60 ppm ja oktaedrinen rakenne välillä -5-10 ppm (Brus et al. 2015). Rakenteen huomataan keskittyvän pisteeseen 58 ppm geopolymerisaation jälkeen, mikä viittaa alumiinirakenteen keskittyvän homogeenisesti tetraedriseen muotoon. Oktaedrinen rakenteen piikki kohdalla 10 ppm katoaa geopolymeerin syntyessä. Kuvan käyrät ovat skaalattuna samalle korkeusluokalle, sillä intensiteettierot ovat huomattavia polymerisaatiosta riippuen. Esimerkiksi erot suotuisasti polymerisoituneen PSS1 näytteen ja heikommin onnistuneen PSS7 geopolymeerin välillä ovat huomattavia. ²⁹Si-spektristä huomataan edellä mainittu silikonirakenteen homogenisoituminen. Suuri piikki kohdassa noin 90-95 ppm johtuu

silanolirakenteista Si-O-H. Lämpökäsittely ei aiheuttanut merkittävää muutosta silikonirakenteisiin näytteiden PSS1(RT) ja PSS1(65°C) välillä. (Barbosa et al. 2000)



Kuva 4 Neste-olomuodon ^{29}Si NMR-spektrit polymeerisekoituksille mittausaikojen (min) suhteen (Barbosa et al. 2000)



Kuva 5 Kiinteän olomuodon MAS NMR-spektrit lähtöaineelle ja polymeerisekoituksille kovetuksen ja kuivauksen jälkeen: (A)-(D) ^{27}Al -spektrit; (E)-(H) ^{29}Si -spektrit; (I)-(L) ^{23}Na -spektrit. (Barbosa et al. 2000)

2.3 Geopolymeerisementit

Geopolymeerisementit ovat geopolymeeripohjaisia aineita, jotka toimivat sidosaineena. Sementtimäisenä aineena pidetään ainetta joka reagoi aktivaattorin kanssa muodostaen sidosrakenteen. Teollisuudessa yleisimpänä käytetty perinteinen portlandsementti (OPC) pohjautuu kalkkikiven jalostukseen ja vedellä aktivointiin. Geopolymeerisementtien yleisin käyttökohde on toimia betonin sidosaineena. Geopolymeerisementtien ominaisuuksiin kuuluvat hyvä lämmön-, happamuudenkestävyys, matala asettumislämpötila ja korkea puristuslujuus. (Davidovits 1994) Toisinkuin portlandsementit, geopolymeerit eivät sisällä yleensä suuria

määriä kalsiumia. Koska geopolymeerisementeissä ei käytetä raaka-aineena klinkkeriä, ne eroavat yläluokastaan alkalisesti aktivoituista sementeistä omaksi määritelmäkseen.

3 OMINAISUUDET

Geopolymeerisementtien tunnettuihin ominaisuuksiin kuuluvat niiden korkea lämmönkestävyys, nopea sitoutumisaika ja mekaanisen rasituksen kesto. Tässä kappaleessa tarkastellaan syvemmin yleisesti sementeiltä, sekä niiden johdannaisilta, toivottuja perusominaisuuksia, kuten sitoutumisaikaa ja mekaanista lujuutta. Lisäksi selvitetään geopolymeereille tyypilliseen lämmönkestävyyteen vaikuttavia tekijöitä.

3.1 Mekaaninen kestävyys

Sementtien, sekä niiden johdannaisten tuotteiden, yhtenä tärkeimmistä ominaisuuksista pidetään niiden kestävyyttä mekaaniselle rasitukselle. Mekaanista rasitusta voidaan mitata puristuslujuuden ja elastisuuden avulla. Elastisuuden mittarina toimii yleisesti Youngin moduuli eli kimmokerroin. Kimmokerroin voidaan määrittää sementinjohdannaisille betoneille niiden puristuslujuuden suhteesta verrattuna niille aiheutuvasta muodonmuutoksen suuruuteen. (SFS 5450) Sementin huokoisuus vaikuttaa sen kestävyuteen. Mitä huokoisempaa sen rakenne on, sitä alttiimpi se on mekaaniselle rasitukselle. Rakenteen sisäiset ilma- ja vesikuplat ja epämuodostumat heikentävät sementin kestävyyttä. Sementin kestävyuden kehittymisen kannalta loppuvesipitoisuuden tulee olla matala. Vesipitoisuus sementissä aiheuttaa vesikuplien syntymistä, kasvattaen rakenteiden huokoisuutta. Koska sementtien puristuslujuuden kehittyminen jatkuu useiden päivien ajan, haihtuvan vesipitoisuuden vuoksi, on puristuslujuuden lopullisen arvon CE-standardiksi määritetty 28 vuorokautta asettumisen jälkeen saavutettu puristuslujuuden arvo. Puristuslujuuden alkuarvoksi määritetään 24 tuntia

asettumisen jälkeen saavutettu arvo. Sementtien lujuutta testatessa valmistetaan betonia, jonka täyteaineena käytetään yleisesti standardihiekkaa. (SFS-EN 196-1:2016:en)

Tutkimuksia sementtien mekaanisista ominaisuuksista on tehty runsaasti, ja rasituksen kestävyys on huomattu olevan portlandsementin luokkaa. Kaupallisessa OPC sementissä lopulliset puristuslujuudet ovat luokkaa 60 MPa. Tutkimusolosuhteissa Josephin ja Mathewin (2012) tekemällä geopolymeerisementtipohjaisella betonilla saavutettiin jopa 52MPa puristuslujuus ja 59 068 MPa Youngin moduuli. Käytettynä geopolymeerisementtinä oli seos, jonka natriumhydroksidiliuoksen molaarisuus oli 10 mol/l, ja natriumsilikaatin ja natriumhydroksidin molaarinen suhde 2,5. Alkalin ja lentotuhkan molaarinen suhde oli 0,55. Betonista 70 prosenttia oli täyteainetta, josta 35% hienojakoista materiaa. Kuution muotoista näytettä kovetettiin 100 celsiusasteen lämpökäsittelyssä 24 h ajan. (Joseph, Mathew 2012)

OPC-sementtipohjaisista betoneissa mekaanisen kestävyysongelmana on ollut alkalisten aineiden aiheuttamat alkaliaggregaattireaktiot (AAR), kuten alkali-piiksidireaktio (ASR). Tässä reaktiossa kosteudelle altistettu emäksisyttä muodostava aine, yleensä rakenteen sisäiset natrium- tai kaliumionit, reagoi betonin täyteaineen kuten piiksidin kanssa. Reaktiossa muodostuu natriumsilikaattipitoista geelimäistä ainetta, joka vaurioittaa betonin rakennetta. (Owsiak et al. 2015) Reaktio aiheuttaa rakenteen murenemistä ja mekaanisen kestävyys heikkenemistä. Geopolymeerisementtipohjaisissa betoneista on huomattu, että alkaliaggregaattireaktioilla ei ole huomattavaa vaikutusta niiden mekaanisiin kestävyysominaisuuksiin, niiden jo alkalipohjaisen geopolymeeriverkkorakenteen vuoksi. (Davidovits 1994, Kupwade-Patil, Allouche 2011)

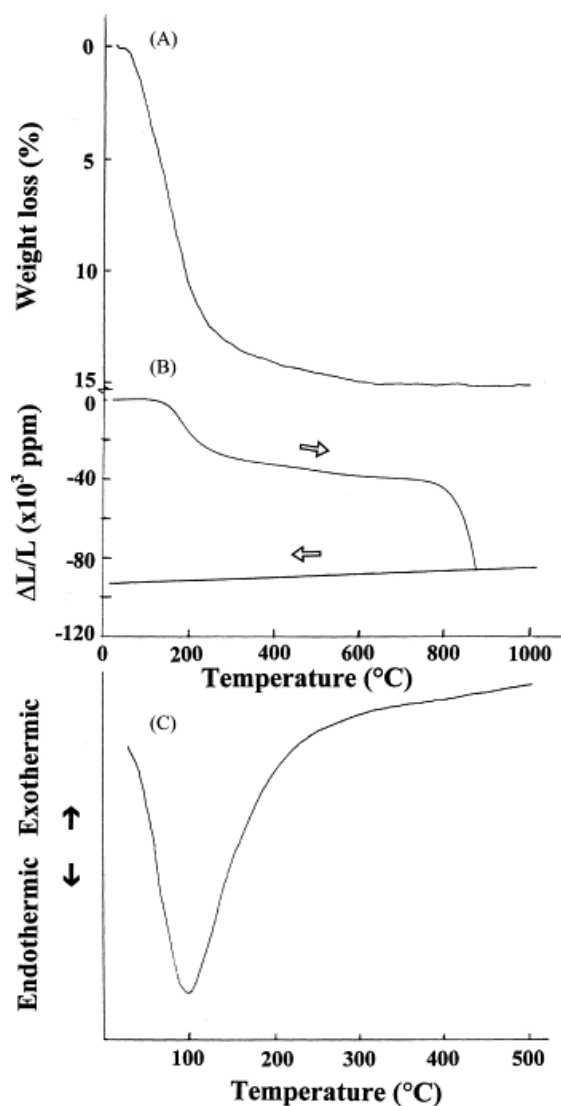
3.2 Sitoutumisaika

Sitoutumisaika tarkoittaa aikaa, joka kuluu veden lisäyksen jälkeen ennen kuin seos alkaa saavuttaa kiinteää olomuotoa. Sitoutumisaika erotetaan yleensä alku- ja lopulliseen sitoutumisaikaan. Alkusitoutumisaika mitataan veden lisäyksestä siihen asti, kunnes aine osoittaa geelimäisiä ominaisuuksia. Lopullinen sitoutumisaika tarkoittaa aikaa, jossa seos on

saavuttanut jo puhtaasti kiinteän olomuotonsa. (SFS-EN 196-3:2016:en) Sitoutumisaikaan geopolymeereissä vaikuttavia tekijöitä ovat sementin kemiallinen koostumus ja sen myötä geopolymerisaation eteneminen. Aktivointiliuoksen väkevyys, eli liuoksen H_2O/Na suhde, vaikuttaa raaka-aineen rakenteiden hajoamiseen ja polymerisaation alkamiseen kuluvaan aikaan. Kappaleessa 4.2 esitellään tarkemmin aktivointiliuoksen reaktioita erilaisilla aktivointiliuospitoisuuksilla. Sitoutumiseen kuluva aika voidaan lyhentää myös lämmittämällä näytettä, jolloin sementin vesipitoisuus pienenee.

3.3 Lämmönkestävyys

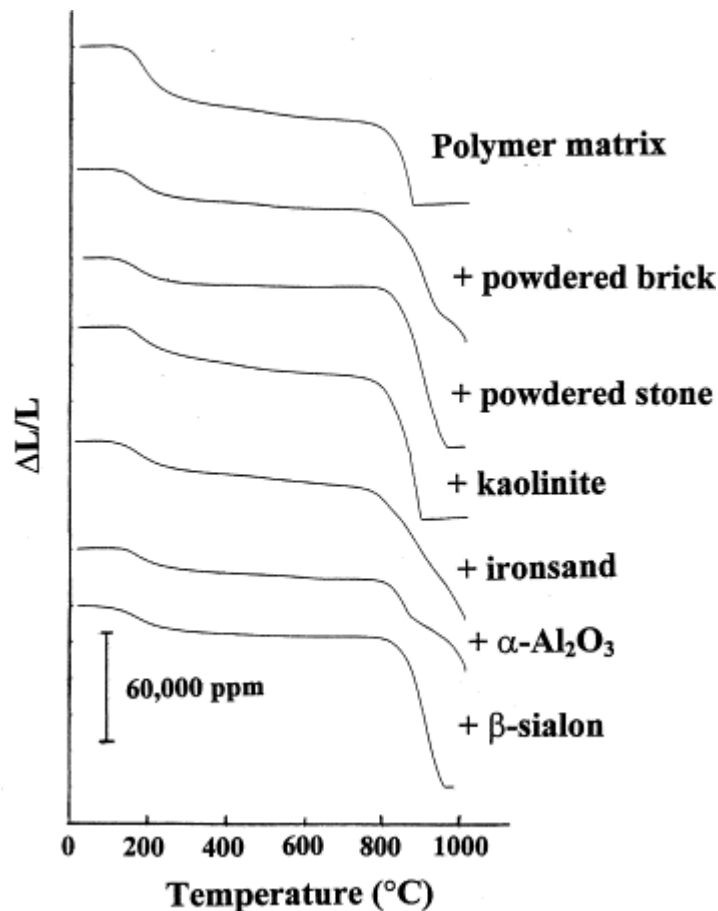
Geopolymeerien amorfinen rakenne antaa niille hyvät lämmönkestävyysominaisuudet. Näiden ominaisuuksien vuoksi geopolymeeripohjaiset sementit sopivat hyvin eristys- ja paloturvallisuustarkoituksiin. Lämpötilaeroista aiheutuva lämpölaajeneminen aiheuttaa suuria stressivaurioita sementteihin ja niiden johdannaisiin. Piin ja alumiinin molaarinen suhde Si/Al vaikuttaa suuresti geopolymeerien lämmönsietokykyyn. Barbosan ja MacKenzien (2003) suorittamissa jatkotutkimuksissa geopolymeerien lämmönsieto-ominaisuuksiin Na-PSS1-geopolymeerille suhteilla $SiO_2/Al_2O_3=3,3$ $Na_2O/SiO_2=0,25$ ja $H_2O/Na_2O =10$ käsitellään lämpötilan vaikutusta geopolymeerisementtien termisiin ominaisuuksiin, kuten lämpölaajenemiseen. Kuva 6 esittää Na-PSS1 geopolymeerin termogravimetrisiä (TG), dilatometrisiä ja differentiaalipyhkykalorimetrisiä (DSC) mittauksia. Termogravimetrisessä (TG) mittauksessa (Kuva 6A) huomataan, kuinka polymeerin massa pienenee huomattavasti välillä 0-200 celsiusastetta. Tämä johtuu geopolymeerin sisäisen veden haihtumisesta. Tätä tukee DSC kuvaajan (Kuva 6C) endoterminen piikki noin 100 celsiusasteen kohdalla kuvaten veden kiehumista ja geopolymeeri rakenteen muutosta, sekä dilatometrisen käyrän (Kuva 6B) näyttämä suhteellinen tilavuudenmuutos. Kuvasta 6B huomataan geopolymeerin lämmönsiedon olevan suhteellisen korkea, pysyen melko tasaisena välillä 250-800 celsiusastetta. Vasta 800 celsiusasteen jälkeen rakenteessa alkaa esiintyä lämmöstä aiheutuvaa kutistumista. (Barbosa, MacKenzie 2003)



Kuva 6 Termoaalyttiset kuvaajat Na-PSS1 näytteelle: (A) TG kuvaaja lämmitysnopeudella $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ työssä (20ml min^{-1}); (B) dilatometrinen käyrä lämmitysnopeus $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ympäröivässä ilmassa. (C) DSC käyrä lämmitysnopeus $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ työssä (20ml min^{-1}) (Barbosa, MacKenzie 2003)

Geopolymeerisementit, joihin on lisätty epäorgaanista kiintoainesta täytteeksi, osoittavat erinomaisia lämmönsietokykyä, jopa yli 1000 celsiusasteeseen tietyillä raaka-aineyhdistelmillä. Barbosan ja MacKenzien (2003) tutkimuksissa tuotettua kaoliinipohjaista geopolymeerisementtiä ja alumiinipohjaisen täyteaineen seoksella lämpötila saavutti jopa edellä mainitun 1000 celsiusasteen ennen kuin lämpölaajenemisessa huomattiin merkittävää muutosta.

Huomattavaa on kuitenkin, että tällä yhdistelmällä geopolymerin puristuslujuus kärsi huomattavasti, johtuen alumiinin ja geopolymerin kykenemättömyydestä yhdistyä. Kokeessa havaittiin myös, että lähes kaikissa näytteissä suuria lämpölaajenemisesta johtuvia muutoksia ei ilmaantunut ennen lämpötilaa 800 celsiusastetta. Kuvassa 7 nähdään tutkimuksen lämpölaajenemismittauksen tulokset erilaisille täyteaineille. Näytteet koostuivat edellä mainitusta PSS1-geopolymerista ja epäorgaanisesta täyteaineesta, jota käytettiin 10 tilavuusprosenttia. Kuvaajien alkupään lämpötilavälillä 0-200 celsiusastetta lämpölaajenemisen muutos johtuu polymeerin sisäisen veden irreversiibelistä haihtumisesta. Välillä 800-1100 °C polymeeri kutistuu irreversiibelisti puhtaan geopolymerin tavoin. (Barbosa, MacKenzie 2003)



Kuva 7 Dilatometriset käyrät Na-PSS1 geopolymerille, jossa 10 tilavuusprosenttia epäorgaanista täyteainesta. Lämmitysnopeus $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ympäröivässä ilmastossa. (Barbosa, MacKenzie 2003)

4 KEMIALLISEN KOOSTUMUKSEN VAIKUTUS

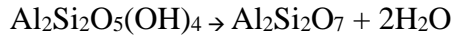
Geopolymeerien rakennetta kuvataan yleensä raaka-aineiden suhteilla, kuten piin suhteella alumiiniin Si/Na , alkalimetallin M (yleensä Na tai K) suhdetta piihin M/Si , veden suhdetta alkaliin $\text{H}_2\text{O/M}$. Myös oksidien suhteita $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ ja $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ käytetään, jolloin suhteiden arvot ovat yleensä korkeampia. Davidovits patentissaan US4349386 määritteli näille oksidisuhteille raja-arvot reagoivalle seokselle $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$, $0,2 < \text{Na}_2\text{O/SiO}_2 < 0,28$, $15 < \text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} < 17,5$ sekä $0,8 < \text{Na}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3 < 1,20$. (Davidovits 1982) Tässä kappaleessa käsitellään sekä kiinteiden aineiden, että aktivointiliuoksen vaikutusta geopolymeerisementtien perusominaisuuksiin. Tarkastelua tehdään Davidovitsin määrittämien raja-arvojen paikkaansa pitävyydelle. Lisäksi kappaleessa esitellään myös yleisten kiinteiden raaka-aineiden alkuperät ja mahdolliset ominaisvaikutukset.

4.1 Kiinteiden aineiden alkuperä ja vaikutus

Kiinteinä aineina geopolymeerien muodostuksessa käytetään aineita jotka sisältävät luonnollisesti suuren pitoisuuden silikaatteja ja alumiinioksiedeja. Tässä tutkielmassa käsitellään kolmea kiintoainesta (meta)kaoliinia, lentotuhkaa ja granulointua masuunikuonaa, ja niiden vaikutusta geopolymeerirakenteen syntymiseen. Näistä jokainen reagoi hyvin NaOH- ja KOH-liuoksissa, sekä kahta viimeisintä voidaan kierrättää teollisuuden sivuvirroista. Geopolymeerisementtejä valmistaettaessa seoksiin lisätään täyteaineita, kuten hiekkaa, mekaanisten ominaisuuksien vahvistamiseksi. Raaka-aineista voidaan myös tehdä seoksia tiettyjen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Geopolymeerien raaka-aineiden alkuperä ei ole sementin muodostuksessa yhtä suuressa merkityksessä kuin kemiallinen rakenne ja aineiden väliset molaariset suhteet. Eroja raaka-aineiden eri alkuperien välillä on kuitenkin huomattavissa. Esimerkiksi metakaoliinipohjaiset raaka-aineet ovat homogeenisempiä ja sisältävät vähemmän muita geopolymeerirakenteen ulkopuolisia rakenteita kuin lentotuhkapohjaiset.

Kaoliini (K) eli valkosavi on savimaista mineraaliainetta, jonka kemiallinen kaava on $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Kaoliinia kalsinoidessa muodostuu metakaoliinia (MK), seuraavan kaavan 4.1 mukaisesti.

Kaava 4.1: Kaoliinin kalsinoituminen metakaoliiniksi:



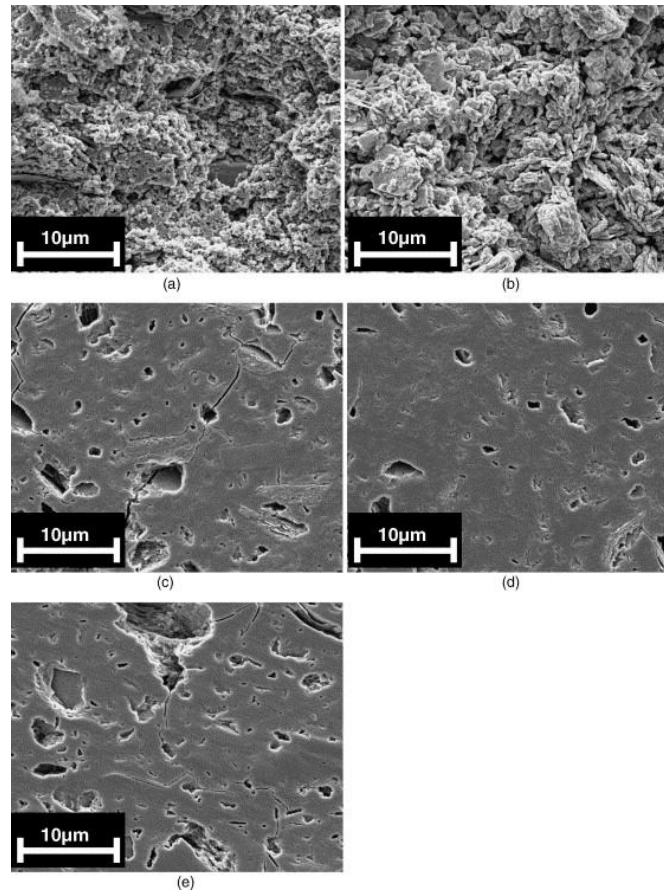
Syntynyt metakaoliini on yleisesti käytetty aine geopolymeerisementtien raaka-aineena sen suuren alumiini- ja silikaattipitoisuuden vuoksi. Sekoitetuissa geopolymeeri- ja portlandsementeissä pienet metakaoliinimäärät parantavat sementtien kestävyyttä huomattavasti. Metakaoliinia ja kaoliinia on myös käytetty täyteaineena sementeissä. Toisaalta pääasiassa metakaoliinista koostuvat geopolymeerisementit ovat todettu olevan kestävyydeltään heikompia verrattuna muihin yleisiin raaka-aineisiin ja sekoituksiin. (Xu, Van Deventer 2000) Kalsinoituessaan metakaoliinissa tapahtuu yleensä heikutushäviötä (LOI = loss on ignition), joka kertoo lämmityksessä hävinneen massaosuuden.

Lentotuhka (FA) on hiilipohjaisten aineiden poltosta sivutuotteena syntyvä epäorgaaninen aine, joka sisältää korkeita pitoisuuksia piitä ja alumiinia. Sen koostumus vaihtelee riippuen lähtötuotteen koostumuksesta. Lentotuhka voidaan jakaa luokkiin N, F ja C. (American Society for Testing and Materials 2005) N-luokkaan lasketaan luonnollisista lähteistä peräisin oleva lentotuhka, luokkaan F kuuluvat bitumipohjaisesta hiililähteestä peräisin oleva lentotuhka ja luokkaan C ligniini- ja biomateriaaliperäiset lentotuhkat. Pääasiassa lentotuhka koostuu silikaatista, alumiinioksideista, kalsiumoksideista sekä rautaoksideista. Lentotuhka sopii geopolymeerien raaka-aineeksi esikäsittelyn jälkeen. Esikäsittelyssä yleensä poistetaan ylimääräiset aineet kuten rautaoksidit, jotka saattavat reagoida aktivointiliuoksen kanssa heikentäen geopolymerisaatioreaktiota. Biopohjaiset luokan C lentotuhkat sisältävät yleensä korkean kalsiumpitoisuuden, kun taas luokan F lentotuhkat sisältävät pienempiä määriä kalsiumia.

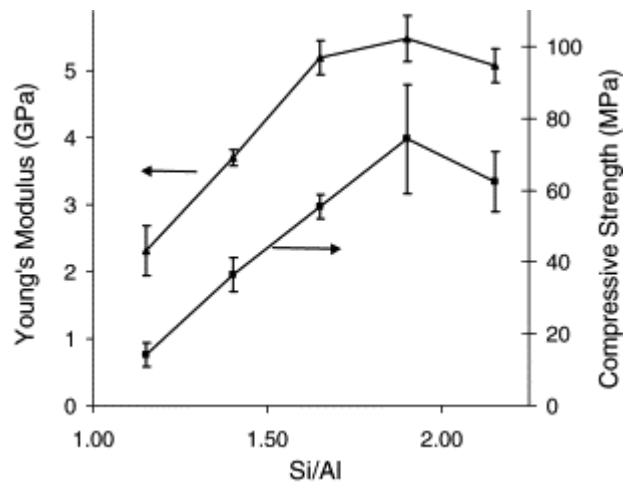
Granuloitu masuunikuona (GBFS) on raudan tuotannossa syntyvää epäorgaanista mineraalista sivutuotetta, jota on esikäsitelty granuloimalla (Robayo 2016). Masuunikuona sisältää lentotuhkaa ja kaoliinia enemmän kalsiumoksidijäämiä (CaO). Tutkimuksissa on huomattu, että granuloidun masuunikuonan lisääminen geopolymeerisementteihin lyhentää sitoutumisaikaa huomattavasti seoksissa. (Perná, Hanzlíček 2016)

4.2 Kiintoaineen kemiallisen koostumuksen vaikutus

Kiintoaineen piin ja alumiinin molaarinen suhde (Si/Al) vaikuttaa suurelta osin geopolymerisaatioprosessin etenemiseen, ja näin ollen geopolymeerisementtien optimaalisten ominaisuuksien saavuttamiseen. Duxonin et al. (2005) molaarisia suhteita käsittelevässä tutkimuksessa on huomattu metakaoliinin rakenteen olevan homogeenisempää ja puristuskestävyyden olevan korkeampi Si/Al-suhteen ollessa suurempi kuin 1,65. Kuitenkin suhteen ollessa liian korkea kestävyyden heikkenemistä on myös havaittu. Kuvassa 8 nähdään pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettu kuva natriumsilikaattiaktivoidusta geopolymeerisementistä eri Si/Al molaarisilla suhteilla välillä 1,15-2,15. Kuvasta huomataan kuinka suhteella $\text{Si/Al} \geq 1,65$ geopolymeerisementin rakenne homogenisoituu. Kuva 9 esittää samoille geopolymeerisementeille suoritettujen puristuskestävyys- ja elastisuuskokeiden tuloksia eri Si/Al suhteille. Kuvasta 9 huomataan miten Si/Al molaarinen suhde vaikuttaa geopolymeerisementtien puristuslujuuteen sekä Youngin moduuliin eli elastisuutta kuvaavaan kimmokertoimeen. Molaarisen suhteen kasvaessa Si/Al välillä 1,15-1,90 huomataan myös puristuslujuuden ja Youngin moduulinkin kasvavan, mutta välillä 1,90-2,15 sekä puristuslujuus että Youngin moduuli alkoivat laskea. Tämä heikkeneminen kokeen ääripään arvoilla on selitettävissä reagoimattoman aineen määrällä. (Duxson et al. 2005) Saadut arvot ovat verrattavissa Davidovitsin määrittämiin pii- ja alumiinioksidien raja-arvoihin $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$.



Kuva 8 SEM mikrograafi natriumpohjaisesta geopolymeristä molaarisella Si/Al suhteilla (a) 1,15, (b) 1,40, (c) 1,65, (d) 1,90 ja (e) 2,15 (Duxson et al. 2005)



Kuva 9 Youngin moduuli (\blacktriangle) ja lopullinen puristuslujuus (\blacksquare) Geopolymeereille. Virhepalkit kuvaavat vaihtelua keskiarvosta kuudelle mittauspisteelle. (Duxson et al. 2005)

Lisätutkimuksia geopolymeerien käyttäytymisestä myös korkeammilla pii- ja alumiinioksidi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteilla on tehty. Näissä tutkimuksissa huomattiin korkeilla silikaattialumiinisuhteella väleillä $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-300$ geopolymeerisementtien elastisten ominaisuuksien kasvavan, rakenteen yhä säilyessä geopolymeerisenä. Kuitenkin molaarisilla suhteilla $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3>24$ geopolymeerinäytteiden rakenne epämuodostui, murtumisen sijaan. Taulukossa II esitetään Fletcherin et al. (2005) kokeen tulokset. Näistä tuloksista huomataan kuinka moolisuhteilla 2-24 koe tuotti suotuisia arvoja (Fletcher et al. 2005).

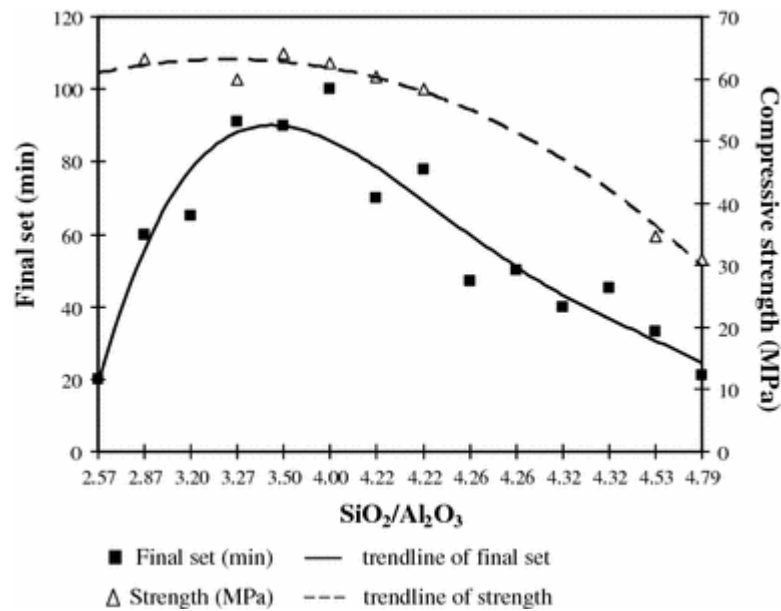
Taulukko II. Rakenne ja ominaisuudet geopolymeerisarjalle, valmistettu suhteilla $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vakiona 0,3, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vakiona 11 (Fletcher et al. 2005)

SiO2/Al2O3	Na2O/Al2O3	H2O/Al2O3	Relative crushing strength (MPa)
0,50	0,66	7,20	0,70
1,00	0,66	7,20	1,00
2,00	0,88	9,70	7,80
4,00	1,10	12,60	5,70
6,00	1,30	14,00	6,50
8,00	2,40	24,00	8,70
16,00	5,00	54,00	10,90
24,00	6,50	72,00	2,80
36,00	9,00	102,00	3,50
48,00	13,00	145,00	Nd
60,00	16,00	175,00	Nd
72,00	21,00	233,00	Nd
85,00	21,00	231,00	Nd
100,00	30,00	326,00	Nd
150,00	45,00	490,00	Nd
200,00	59,00	653,00	Nd
300,00	87,00	960,00	Nd

Nd = Not determined

Silikaatin ja alumiinin molaarisen suhteen vaikutusta geopolymeerisementtien ominaisuuksiin tutkittiin myös Chindaprasirtin et al. (2012) tekemässä tutkimuksessa. Tutkimus suoritettiin

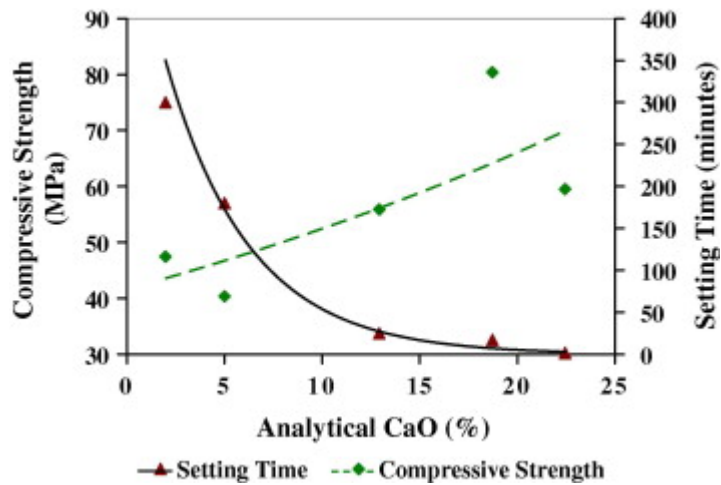
sarjalle näytteitä luokan C lentotuhkan ja riisinkuorituhkan sekoitukselle, joka aktivoitiin natriumhydroksidipohjaisella aktivointiliuoksella. Osana tutkimusta koottiin kuvaaja, joka esitti lopullisten asettumisaikojen ja puristuslujuuksien suhdetta $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molaarisuuksiin. Kuvaaja esitetään kuvassa 10. Kuvaajasta huomataan, että lopullinen sitoutumisaika ei ole sidoksissa puristuslujuuksiin. Kokeessa saavutettiin optimaalisimmat asettumisajat ja puristuslujuudet molaarisen suhteen arvovälillä 3,50-4,00. On huomioitavaa, että käytetty luokan C lentotuhka sisältää korkean kalsiumpitoisuuden n. 25 m-% rakenteen massaprozentista. (Chindaprasirt et al. 2012)



Kuva 10 Lopulliset asettumisajat ja puristuslujuudet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteelle (Chindaprasirt et al. 2012)

Rattanasak et al. teki tutkimuksen kiintoaineeseen lisättävien aineiden vaikutuksesta sitoutumisaikaan. Koe suoritettiin lentotuhkageopolymeereille, joihin lisättiin 1 sekä 2 massaprosenttia CaCl_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 ja sakkaroosia. Tuloksista huomattiin, että pienempi yhden massaprosentin pitoisuus CaCl_2 nopeutti lentotuhkageopolymeerin alkuperäistä ja lopullista asettumista huomattavasti, kun taas Na_2SO_4 hidasti reaktion etenemistä 13,6-16,5% verran. CaSO_4 huomattiin myös saavuttavan reaktiota nopeuttavia ominaisuuksia, mutta samalla heikentäen geopolymeerin puristuslujuutta. (Rattanasak et al. 2011)

Kalkki (CaO) ja sen kalsiumionit Ca^{2+} ovat yleisiä aineita, joita esiintyy luonnollisesti, etenkin luokan C, lentotuhkassa. Ca^{2+} -ionit hidastavat geopolymerisaatioreaktion alkamista yhdistyessään hydroksidi-ionien OH^- kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, joka pienentää liuoksen pH-arvoa. (van Deventer et al. 2007) Tämän seurauksena >20% analyttisen kalkin massapitoisuuksilla sitoutumisajan huomattiin laskevan huomattavasti. Tutkimuksissa on huomattu myös, että syntynyt kalkki kasvattaa syntyvän geopolymeerisementin kestävyyttä. Tutkimuksen tulokset esitetään kuvassa 11. (Diaz et al. 2010)



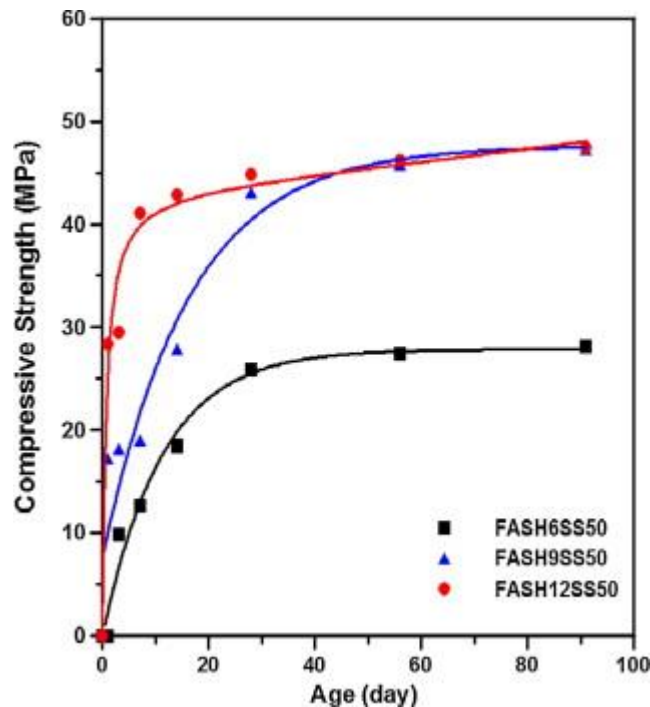
Kuva 11 Yhtäläisyydet analyttisen CaO%, puristuslujuuden ja sitoutumisajan välillä geopolymeerisementissä (Diaz et al. 2010)

4.3 Aktivointiliuos ja sen vaikutus

Aktivointiliuoksena geopolymeerien muodostukseen käytetään yleisesti alkalisia vesiliuoksia. Aktivointiliuokseen lisätään usein vesilasias eli väkevää natriumsilikaattiliuosta geopolymeerin silikaattimäärän kasvattamiseksi ja geopolymerisaatioreaktion alun kiihdyttämiseksi. Alkalisista aktivoimisliuoksista natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi ovat yleisiä niiden

alkalisten ominaisuuksien ja yleisen saatavuuden vuoksi. Aktivointiliuoksessa veden määrä on suuressa roolissa, sen osallistuessa geopolymerisaatioreaktioon.

Käytetyn aktivointiliuoksen määrä vaikuttaa kestävyiden kehittymiseen. Ruyn (2013) tekemässä tutkimuksessa selvitettiin aktivointiliuoksen määrän vaikutusta lentotuhkapohjaisen geopolymeerisementin puristuslujuuden kehittymiseen ajan suhteen erilaisilla natriumhydroksidipitoisuuksilla 6 mol/l, 9 mol/l ja 12 mol/l. (FASH6SS50 6 mol/l, FAS9SS50 9 mol/l, FAS12SS50 12 mol/l). Kehityksen kuvaaja nähdään Kuvassa 12. Käytetyn lentotuhkan koostumus oli 55,3% SiO₂, 25,8% Al₂O₃, 5,5% Fe₂O₃, 2,9% CaO, 0,8% MgO, 0,3% SO₃ ja massan hehketushäviö 3,2%. Geopolymeerisementinäytteisiin lisättiin hiekkaa kiviaineksi ja aktivointiliuokseen natriumsilikaattia eli vesilasia. (Ryu et al. 2013) Joissain geopolymeerisementeissä aktivointiliuos voi koostua myös pelkästä alkalisilikaatista, joka hajotessaan veden kanssa toimii aktivaattorina.

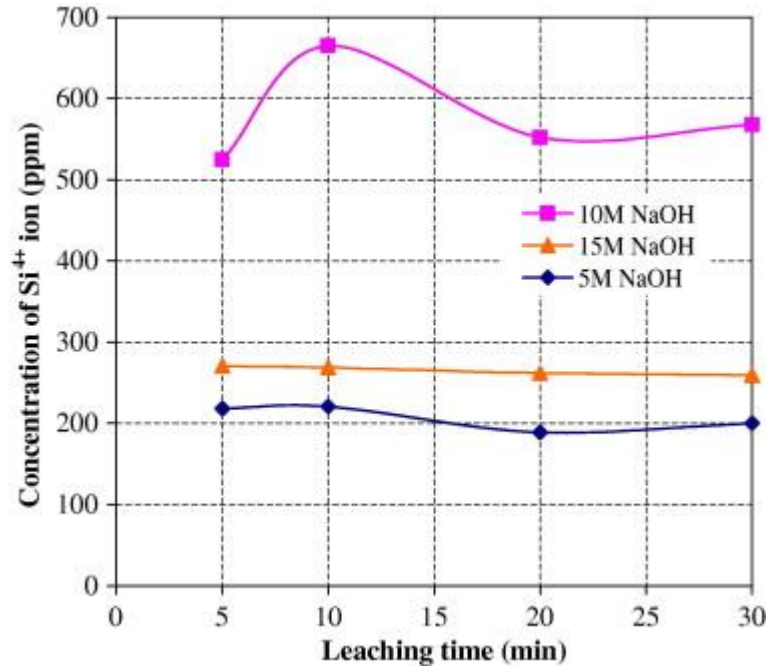


Kuva 12 Puristuskestävyys suhteessa NaOH-liuoksen molariteettiin (Ryu et al. 2013)

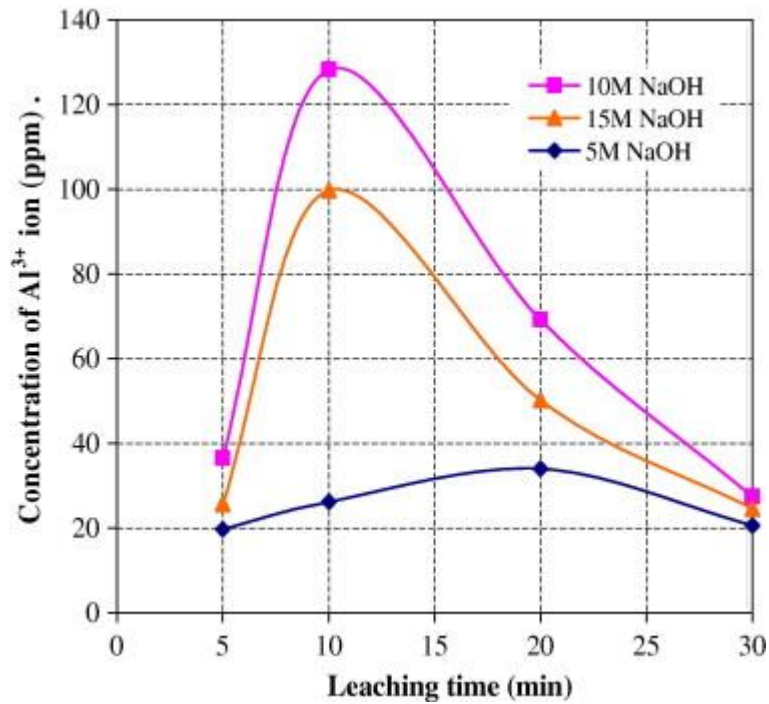
Tästä voidaan huomata puristuslujuuden kehittyvän nopeammin suuremmilla alkaliliuoksen konsentraatioilla. Arvoilla 9 mol/l ja 12 mol/l loppulujuus päätyi kuitenkin lähes samoihin lukemiin. Tapahtunut alkupään kiihtyminen johtuu lentotuhkan alumiini-ionien Al^{3+} ja silikaatti-ionien Si^{4+} ionirakenteiden erottumisesta lentotuhkan rakenteesta alkalisessa olosuhteessa geopolymeerigeeli rakenteeksi. Tämä nopeuttaa reaktion kulkua rakenteiden uudelleenasettumista kohti, nopeuttaen geopolymerisaation kokonaisreaktion etenemistä. Geopolymeerisementin kestävyuden kehitys jatkuu aktivoinnista useiden kymmenien päivien ajan ennen tasaantumistaan. (Rattanasak, Chindaprasirt 2009) Kappaleessa 2.2 esitellystä Barbosan et al. suorittamasta kokeesta voidaan huomata myös liian laimealla ja korkean $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}$ molaarisella suhteella aktivointiliuoksen vaikutus polymerisaatioon ja lopputuotteen lujuuden kehittymiseen. Korkealla $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}$ suhteella geopolymeeri saavutti heikompija lujuusarvoja.

Vesi toimii geopolymerisoinnissa alumiinisilikaattien liuottajan lisäksi myös ionien välittäjäaineena. Veden moolisen suhteen $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kasvaessa geopolymeerisementtien rakenteiden huokoisuus kasvaa, heikentäen sementin mekaanisia ominaisuuksia. (Okada et al. 2009) Lizcanon et al. suorittamissa tutkimuksissa selvitettiin veden merkitystä erilaisten geopolymeerien ominaisuuksiin. Kypsyessään geopolymeerien rakenteisiin voi jäädä jumiin vettä, joka voi aiheuttaa rakenteen huokoisuutta. Huokosissa olevan veden lisäksi rakenteen sisäistä vettä voi esiintyä myös hydroksyyilirakenteisiin yhdistyneinä ioneina. Käytetystä vedestä K^+ -kationia pienempi ja elektropositiivisempi Na^+ -kationi veti puoleensa enemmän hydroksidi-ioneja. Tästä seurasi natriumpohjaisten geopolymeerien korkeampi sisäinen vesipitoisuus verrattuna vastaaviin kaliumpohjaisiin geopolymeereihin. Tutkimuksessa huomattiin myös, että $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mooliosuudella ei ollut selvää korrelaatiota geopolymeeriin jäävään veden määrään. (Lizcano et al. 2012)

Kuvissa 13 ja 14 esitetään Si^{4+} - ja Al^{3+} -ionien määrä ajan suhteen lentotuhkan reagoidessa natriumhydroksidiliuoksessa. Kuvaajista huomataan ionien, etenkin alumiini-ionien, määrän jyrkkä nousu, joka johtuu lentotuhkan rakenteen liukenemisestä. Uudelleen järjestyessään geopolymeerirakenteeseen, vapaiden silikaatti- ja alumiini-ionien määrä laskee. 15M NaOH määrällä silikaatti alkoi kokeessa sakkautua reaktiolle epäsuotuisin seurauksin. (Rattanasak, Chindaprasirt 2009)

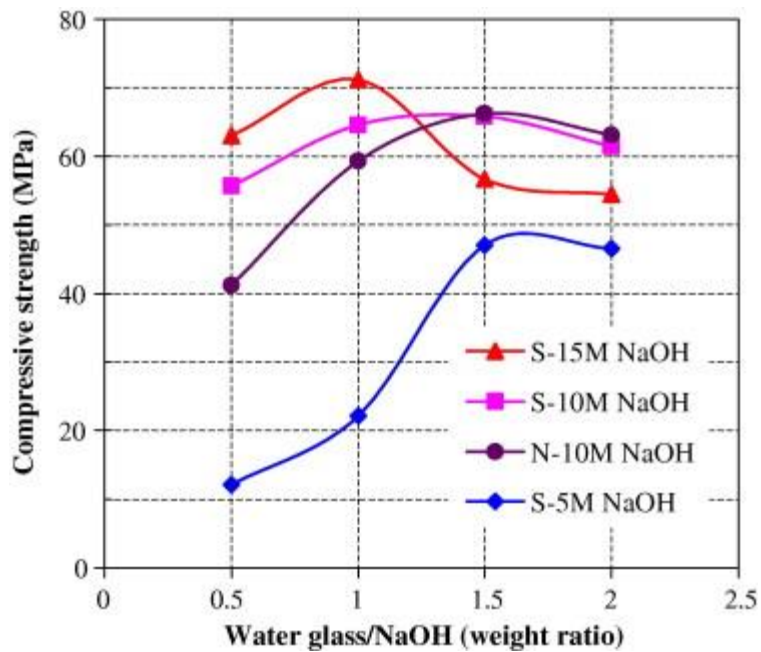


Kuva 13 Si^{4+} ionien konsentraatio lentotuhka/ $\text{NaOH} = 3:1$, 5M, 10M ja 15M NaOH -liuoksille (Rattanasak, Chindapasirt 2009)



Kuva 14 Al^{3+} ionien konsentraatio lentotuhka/ $\text{NaOH} = 3:1$, 5M, 10M ja 15M NaOH -liuoksille (Rattanasak, Chindapasirt 2009)

Vesilasi eli natriumsilikaattiliuos nostaa geopolymeriseoksen silikaattipitoisuutta, ja sen on huomattu nopeuttavan geopolymerisaation alkuvaiheiden etenemistä geelifaasissa ja parantavan sementin puristuslujuutta verrattuna pelkän natriumhydroksidin käyttöön. Vastaavasti kaliumsilikaattia voidaan käyttää kaliumhydroksidilla aktivoituihin geopolymeereihin. (Criado et al. 2005) Kuva 15 esittää vesilasin ja natriumhydroksidin välistä suhdetta ja sen vaikutusta Rattanasakin ja Chindaprasirtin (2009) edellisen tutkimuksen geopolymerien puristuslujuuteen ja sen kehitykseen. Tästä huomataan, että pienillä NaOH konsentraatioilla 5M vesilasin lisäys vaikutti suuresti, toisin kuin korkeammilla 10M ja 15M, joilla huomattavaa hyötyä välillä ei ollut nähtävissä. (Rattanasak, Chindaprasirt 2009)



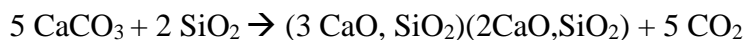
Kuva 15 Vesilasin ja natriumhydroksidin suhde suhteessa lujuuteen (Rattanasak, Chindaprasirt 2009)

5 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET JA ENERGIATEHOKKUUS

5.1 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Geopolymeerisementtien ympäristövaikutuksista on tehty useita tutkimuksia. Nykyteollisuuden suosiman portlandsementin tuotannon heikkoutena ovat prosessin kalsinointivaiheessa syntyvät kasvihuonepäästöt. Portlandsementin tuotantoon kuuluvan klinkkerin polton kalsinointireaktio on kaavan 5.1 mukainen.

Kaava 5.1: Klinkkerin kalsinoitumisreaktio



Reaktio vaatii korkean lämpötilan ja teollisuudessa yleisesti käytetyt klinkkeriuunit toimivat 1300-1400°C lämpötiloissa. Davidovits yksinkertaisti prosessissa syntyvän hiilidioksidin määrän olevan noin yksi tonni hiilidioksidia yhtä tonnia portlandsementtiä (OPC) kohden. (Davidovits 1994) Tästä kerääntyvä määrä on yhteensä noin 5-7% maailman kokonaishiilidioksidin tuotannosta. (Allwood et al. 2010)

Geopolymeerisementtien tuotantoprosessin sisäiset kulut ovat huomattavasti portlandsementtiä matalammat, polymerisaation vaatiessa klinkkerinpolttua matalamman lämpötilan ja näin vähemmän energiaa ja resursseja. Geopolymeerien tuotannon kulut tulevat kuitenkin raaka-aineiden ja aktivointiliuosten alkuperästä. Esimerkiksi kaoliinin jalostaminen vaatii oman kalsinaationsa metakaoliiniksi (MK) ja jauhamisen sopivaksi raekooksi. Aktivointiliuoksista NaOH valmistetaan yleisesti elektrolyysin avulla, joka vaatii huomattavasti energiaa. Taulukossa IV esitellään, taulukon III mukaisten geopolymeerien tuottamia kasvihuonepäästöjä verrattuna perinteiseen portlandsementtiin. Kokeessa käytettyjen geopolymeerien saavutettu puristuslujuus oli luokkaa 40 MPa. Laskut on suoritettu kasvihuonepäästöjen (GHG) laskevan kaavan 6.1 mukaisesti Australian päästöjen keskiarvojen mukaan. Tuloksista huomataan, että huipussaan geopolymeerien valmistuksessa syntyvät päästöt olivat vähentyneet parhaimmalla näytteellä 64% vastaavanlaisesta OPC-sementistä. (McLellan et al. 2011)

Kokonaiskasvihuonepäästöjen (GHG) laskentakaava (6.1) (McLellan et al. 2011)

$$\text{GHG}_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^n (d_i e_i + p_i) \quad (6.1)$$

Missä:

m_i = komponentin i massa

d_i = kuljetettu matka (kulkuneuvo kohtainen)

e_i = kuljetusmuotokohtainen päästökerroin

p_i = päästöt yksikön i valmistettuun massaan nähden

Taulukko III Esimerkki geopolymeeri pastasekoituksia (wt-% ilman lisättyä vettä) (McLellan et al. 2011)

	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4
Fly ash	84,00	91,00	85,20	78,00
NaOH	11,00	7,20	7,60	11,00
Sodium silicate	0,00	1,80	7,20	0,00
Silica fume	5,00	0,00	0,00	9,00
Gibbsite	0,00	0,00	0,00	2,00

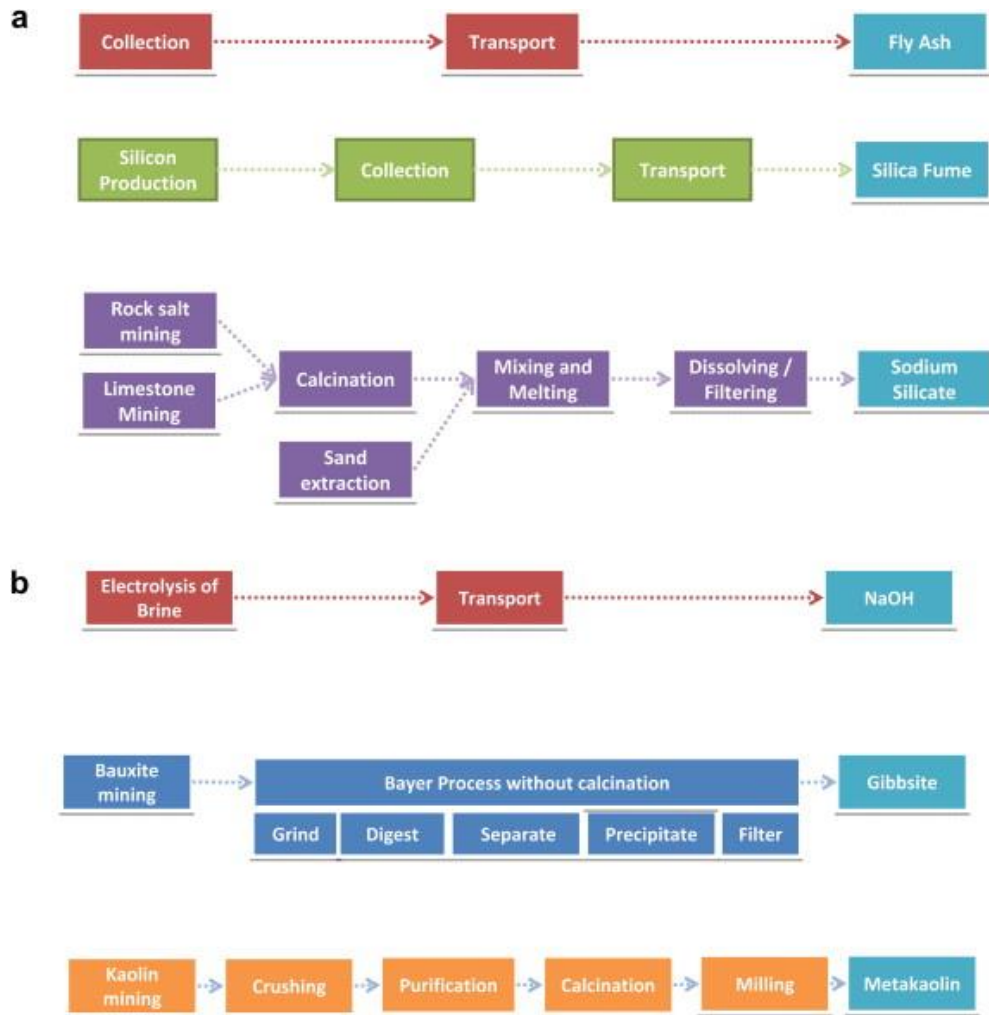
Taulukko IV Hiilidioksidipäästöt neljälle geopolymeeri seokselle verrattuna OPC-sementtiin (McLellan et al. 2011)

	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4
GP CO ₂ -eq (kg/t binder)	404	271	310	425
Blended OPC CO ₂ -eq (kg/t binder)	760			
Difference	47 %	64 %	59 %	44 %

Useat geopolymeerisementtien kiinteistä raaka-aineista saadaan muista teollisuuden sivuvirroista, joten näiden raaka-aineiden valmistaminen ei kuluta niin suuria määriä ylimääräisiä resursseja.

5.2 ENERGIATEHOKKUUS

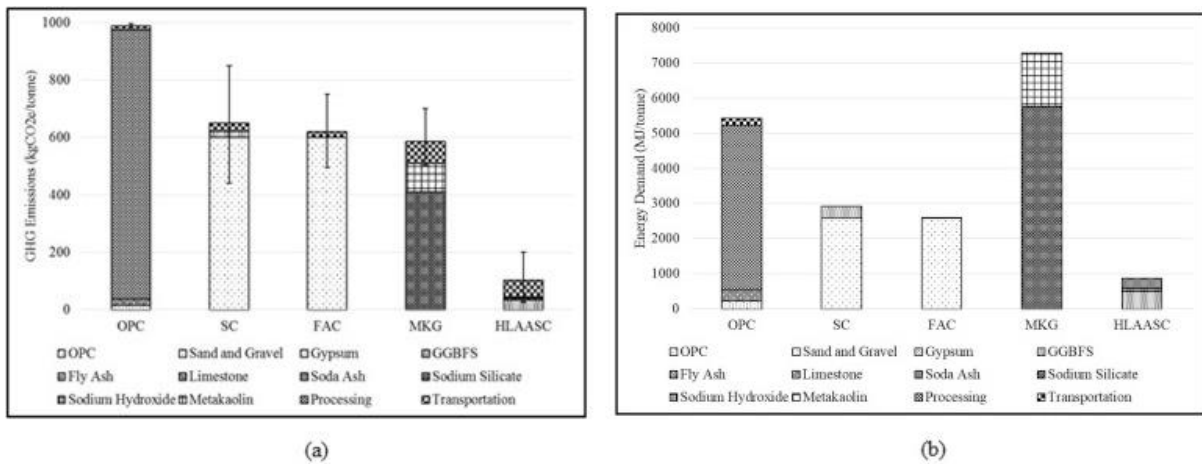
Geopolymeerisementtejä valmistaessa itse prosessi ei vaadi suuria energiamääriä. Energiaa kuluu geopolymeerisementtien valmistuksessa pääasiassa raaka-aineiden valmistusprosesseihin. Kuva 16 esittää yksinkertaistettua kaaviota raaka-aineiden alkuperistä. Huomioitavaa kuvassa on eri kiintoaineiden, metakaoliinin ja lentotuhkan valmistusprosessien eroavaisuudet, sekä aktivointiliuosten natriumhydroksidin ja natriumsilikaattien valmistuksen monimutkaisuus.



Kuva 16 Geopolymeerien raaka-aineiden valmistuksen elinkaarivaiheet (McLellan et al. 2011)

Osana Nguyenin et al. (2018) tekemää selvitystä, joka vertaili viiden erilaisen sementtilajin kasvihuonepäästöjä ja energiankulutusta Yhdysvalloissa, selvitettiin geopolymeerisementtien tuotannon vaatimaa energiamäärää. Tutkimuksessa käsitellyt sementtilajit olivat perinteinen portlandsementti (OPC), kuona OPC-sekoitussementti (SC), lentotuhka OPC-sekoitussementti (FAC), metakaoliini geopolymeeri (MKG) ja korkean pitoisuuden kalkkipohjainen alkaliaktivoitu kuonasementti (HLAASC). Tutkimuksen tulokset esitellään kuvassa 17. Tuloksista huomataan kuinka metakaoliinipohjaisen sementin kasvihuonepäästöt ovat huomattavasti portlandsementtiä pienemmät, johtuen OPC-sementtien valmistusprosessin

aiheuttamista korkeista hiilidioksidipäästöistä. Toisaalta metakaoliinigeopolymeerituotannon energiankulutus on huomattavasti suurempi portlandsementtiin verrattuna. Energian kulutuksesta suurin osa tulee käytetystä alkalisesta aktivaattorista, kuten natriumhydroksidista tai natriumsilikaateista, joiden valmistus itsessään vaatii huomattavasti energiaa, jopa 3000 MJ tonnia kohtaan. Tämä vaikuttaa myös geopolymeerien tuotannon hintaan ja taloudellisuuteen. (Nguyen et al. 2018) Huomioitavaa kuitenkin on että teollisuuden sivuvirroista tulevia raaka-aineita kuten lentotuhkaa käyttäessä energian käyttö vähenee huomattavasti, esimerkiksi metakaoliinin jalostamiseen vaaditun energiamäärän verran. Tällä vähennyksellä energiankulutuksen kannalta geopolymeerisementit kykenevät olemaan kilpailukykyisiä portlandsementteihin verrattuna.



Kuva 17 Elinkaaret kasvihuonepäästöille (a) ja energiankulutukselle (b) Mukautettu (Nguyen et al. 2018)

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Geopolymerisaatiossa syntyvät sialaattirakenteet muodostavat hyvinkin tiukan ja vahvan tetraedrisen polymeerirakenteen. Tätä rakennetta voidaan hyödyntää sementtimäisenä sidosaineena. Ominaisuuksiltaan geopolymeerisementeissä havaitaan huomattavia hyötyjä lämmönkestävyydessä sekä mekaanisissa ominaisuuksissa. Geopolymeerisementtejä valmistetaan silikaatti- ja alumiinioksidipitoisista kiintoaineista ja alkalisista

aktivointiliuoksista. Näiden, sekä mahdollisten lisäaineitten kuten natriumsilikaatin, suhteilla toisiinsa on huomattava vaikutus geopolymerisaatioon ja täten syntyvän geopolymeerisementin ominaisuuksiin. Tutkimukset ovat osoittaneet, että Davidovitsin määrittämät raja-arvot koostumuksen oksideille $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$, $0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$, $15 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 17,5$ sekä $0,8 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,20$ tuottavat geopolymeerille suotuisia ominaisuuksia. Tutkimuksissa puhtaan piin ja alumiinin molaariselle suhteelle Si/Al optimaaliset arvot määritettiin välille 1,65-1,90. Huomattavan korkeilla $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 24$ pitoisuuksilla tehdyt geopolymeerit epämuodostuivat, eivätkä siten sovellu sementtiteollisuuden käyttöön. Geopolymeerit ja niihin pohjautuvien sementtien ominaisuudet ovat kuitenkin yhdistelmä monista eri tekijöistä. Natrium- tai kaliumsilikaattien lisääminen aktivointiliuokseen parantaa reaktion etenemistä ja tuottaa paremmin kehittyneen geopolymeeriketjun. Sitoutumisaikaa pystytään myös hienosäätämään erilaisten lisättävien aineiden avulla. Tutkimuksissa on huomattu CaCl_2 olevan hyödyllinen aine reaktion nopeuttamiseen ja Na_2SO_4 hidastamiseen. Geopolymeerit omaavat hyvät lämmönsietokyvyt amorfisen rakenteensa vuoksi. Sopivilla raaka-aineyhdistelmillä ne pystyvät säilyttämään rakenteensa jopa 800 celsiusasteen lämpötilassa. Geopolymeerisementtipohjaisten betonien ominaisuuksia määrittäessä täyteaineet vaikuttavat lopputuotteen ominaisuuksiin huomattavasti. Tässä tutkimuksessa keskityttiin sementteihin, joten betonit ja täten täyteaineiden vaikutus jätettiin huomioimatta.

Geopolymeerien valmistus tuottaa vähemmän hiilidioksidipäästöjä verrattuna perinteiseen portlandsementtiin. Toisaalta geopolymeerien valmistukseen tarvittavien aktivaattoriliuosten valmistukseen kuluva energiamäärä on verrattavissa portlandsementin valmistusprosessiin kuluvaan energiamäärään itsessään. Etenkin kun raaka-aineena käytetään metakaoliinia, joka vaatii jalostusta, eikä ole yleinen teollisuuden prosessin sivutuote, energiankulutus ylittää normaalin portlandsementin. Lentotuhka tai muu sivutuotteena syntyvä vähäistä jalostusta vaativa raaka-aine pystyy olemaan energiatehokkuuden kannalta kilpailukykyinen portlandsementin kanssa. On myös huomioitava, että uusiutuvien energiamuotojen yleistyessä, tarvittavan energian määrä on yhä vähemmän merkityksellinen tuotannosta aiheutuviin suoriin ympäristöhaittoihin verrattuna.

Kiintoaineen ja aktivointiliuoksen vaikutukset geopolymeerisementeihin ja niistä johdannaisiin tuotteisiin vaihtelevat riippuen käytettyjen materiaalien kemiallisesta koostumuksesta ja alkuperästä. Geopolymeerisementtiä suunniteltaessa tulisi ottaa huomioon sementin käyttötarkoitus. Jos käyttötarkoitus vaatii nopeaa asettumista, kuten 3D-tulostamisessa, on esimerkiksi luokan C biopohjainen korkea kalkkipitoinen lentotuhka käyttökelpoinen raaka-aine. Lisää tutkimusta aiheen saralta voitaisiin suorittaa Suomen mittakaavan energiatehokkuuden arvioinnista, sekä Suomessa esiintyvien raaka-aineiden laajuudesta ja käytettävyydestä.

Lähteet

ALLWOOD, J.M., CULLEN, J.M. and MILFORD, R.L., 2010. No title. *Options for achieving a 50% cut in industrial carbon emissions by 2050*, .

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. COMMITTEE C-9 ON CONCRETE AND CONCRETE AGGREGATES, 2005. *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*. ASTM International.

BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. 2003. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, **38**(2), pp. 319-331.

BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. and THAUMATURGO, C., 2000. *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*.

BRUS, J., KOBERA, L., SCHOEFBERGER, W., URBANOVÁ, M., KLEIN, P., SAZAMA, P., TABOR, E., SKLENÁK, S., FISHCHUK, A.V. and DĚDEČEK, J., 2015. Structure of Framework Aluminum Lewis Sites and Perturbed Aluminum Atoms in Zeolites as Determined by $^{27}\text{Al}\{1\text{H}\}$ REDOR (3Q) MAS NMR Spectroscopy and DFT/Molecular Mechanics. *Angewandte Chemie*, **127**(2), pp. 551-555.

CHINDAPRASIRT, P., SILVA, P., SAGOE-CRENTSIL, K., HANJITSUWAN, S., 2012. Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *Journal of Materials Science*, **47**(12), pp. 4876-4883.

CRIADO, M., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, **84**(16), pp. 2048-2054.

DAVIDOVITS J., 1982 US Patent No. 4,349,386

DAVIDOVITS, J., 1994 Properties of geopolymer cements, *First international conference on alkaline cements and concretes 1994*, Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev State Technical University, Ukraine

DIAZ, E.I., ALLOUCHE, E.N. and EKLUND, S., 2010. *Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers*.

DUXSON, P., PROVIS, J., LUKEY, G., MALLICOAT, S., KRIVEN, W., VAN DEVENTER, J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition,

microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **269**(1), pp. 47-58.

FLETCHER, R.A., MACKENZIE, K.J.D., NICHOLSON, C.L. and SHIMADA, S., 2005. *The composition range of aluminosilicate geopolymers*.

H.A. ABDEL-GAWWAD, S.A. ABO-EL-ENEIN, 2016. A novel method to produce dry geopolymer cement powder. *HBRC Journal*, **12**(1), pp. 13-24.

JOSEPH, B. and MATHEW, G., 2012. *Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete*.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, **20**(14), pp. 1261-1277.

KUPWADE-PATIL, K. and ALLOUCHE, E., 2011 Effect of alkali silica reaction (ASR) in geopolymer concrete, *World of Coal Ash (WOCA) conference 2011*, pp. 9-12.

LIZCANO, M., GONZALEZ, A., BASU, S., LOZANO, K., RADOVIC, M 2012. Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**(7), pp. 2169-2177.

MCLELLAN, B.C., WILLIAMS, R.P., LAY, J., VAN RIESSEN, A., CORDER, G.D., 2011. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*, **19**(9), pp. 1080-1090.

NGUYEN, L., MOSESON, A.J., FARNAM, Y., SPATARI, S., 2018. Effects of composition and transportation logistics on environmental, energy and cost metrics for the production of alternative cementitious binders. *Journal of Cleaner Production*, **185**, pp. 628-645.

OKADA, K., OYAMA, A., ISOBE, T., KAMESHIMA, Y., NAKAJIMA, A. and MACKENZIE, K.J.D., 2009. *Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications*.

OWSIAK, Z., ZAPAŁA-SŁAWETA, J., CZAPIK, P. 2015. Diagnosis of concrete structures distress due to alkali-aggregate reaction. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, **63**(1), pp. 23-29.

PERNÁ, I., HANZLÍČEK, T., 2016. The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method. *Journal of Cleaner Production*, **112**, pp. 1150-1155.

- RATTANASAK, U., PANKHET, K., CHINDAPRASIRT, P., 2011. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **18**(3), pp. 364-369.
- RATTANASAK, U., CHINDAPRASIRT, P., 2009. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, **22**(12), pp. 1073-1078.
- ROBAYO, R.A., DE GUTIERREZ, R.M. and GORDILLO, M., 2016. Natural pozzolan-and granulated blast furnace slag-based binary geopolymers. *Materiales de Construcción*, **66**(321), pp. 077.
- RYU, G.S., LEE, Y.B., KOH, K.T., CHUNG, Y.S., 2013. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Construction and Building Materials*, **47**, pp. 409-418.
- SFS-EN 196-1:2016:en, 2016 Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength
- SFS-EN 196-3:2016:en, 2016 Methods of testing cement. Part 3: Determination of setting times and soundness
- SFS 5450. 2000 Betoni. Kimmokerroin
- VAN DEVENTER, J S J, PROVIS, J.L., DUXSON, P. and LUKEY, G.C., 2007. *Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products*.
- XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, **59**(3), pp. 247-266.
- YAO, X., ZHANG, Z., ZHU, H., CHEN, Y., 2009. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, **493**(1), pp. 49-54.