



# Sähkökuumenteisella rumpu-uunilla tuotettujen kalkkituotteiden laatumit- tausten kehittäminen

Juha Toukola

Opinnäytetyö, AMK

Huhtikuu 2022

Teollisuustekniikka

Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikka

**Toukola, Juha**

## **Sähkökuumenteisella rumpu-uunilla tuotettujen kalkkituotteiden laatumittausten kehittäminen**

Jyväskylä: Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Huhtikuu 2022, 57 sivua

Tekniikan ala. Energia- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma. Opinnäytetyö AMK.

Julkaisun kieli: suomi

Verkkojulkaisulupa myönnetty: kyllä

### **Tiivistelmä**

Yhteiskunnan hiilineutraalius mielletään helposti pelkkänä energiantuotannon ja muiden sektorien energialähteiden dekarbonoimisena. Kuitenkin teollisuussektorin erilaiset prosessipäästöt muodostavat merkittävän osan globaaleista kasvihuonekaasupäästöistä, eikä niihin voida energialähteiden korvaamisella tai energiatehokkuustoimilla vaikuttaa. Yksi suuripäästöisimpiä teollisuudenaloja on kalkkiteollisuus, jonka päästöt muodostuvat pääosin kalsinointireaktiosta syntyvistä prosessipäästöistä.

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. VTT:n Decarbonate-hankkeessa pyritään kehittämään kalkin eri arvoketjuissa vapautuviin CO<sub>2</sub>-päästöihin soveltuvia CCUS-konsepteja ja tehokkaan, kaupallistettavan CO<sub>2</sub>-talteenoton mahdollistavia muita teknisiä konsepteja. Hankkeen pääkonseptilaitteena toimii sähköllä epäsuorasti kuumennettu rumpu-uuni, jolla pyritään valmistamaan hiilineutraaleja kalkkituotteita uusiutuvan sähkön ja CO<sub>2</sub>-talteenoton avulla.

Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda soveltuvat mittauskäytännöt VTT:n rumpu-uunilla tuotettavien kalkkituotteiden laadunvarmistusta varten. Työ rajattiin koskemaan kalsinointiasteen ja reaktiivisuuden mittaamista. Työ toteutettiin laadullisena kehittämistyönä. Soveltuvimmat mittausmenetelmät tunnistettiin keräämällä vaadittava tietoperusta alan tutkimuksista, artikkeleista sekä muista tietolähteistä ja selvittämällä toimeksiantajan resurssit ja tarpeet.

Työn tuloksina saatiin luotua toimeksiantajan tarpeisiin soveltuvat mittausmenetelmät ja integroitua ne osaksi rumpu-uunin koeajotoimintaa. Tulokset vastasivat työlle asetettuihin tavoitteisiin. Toteutettaviksi jatkotoimenpiteiksi tunnistettiin reaktiivisuusmittauksen mahdollinen skaalaamisen tarve pienemmälle näytemäärälle sekä kalkkinäytteiden näytteenottoon ja varastointiin liittyvien mahdollisten kosteus- ja karbonoitumishaasteiden todentaminen ja niiden mitigointi rinnakkaisnäytteiden ottamisella tulevista koeajoista.

### **Avainsanat (asiasanat)**

Kalsinointi, Reaktiivisuus, Kalkki, Decarbonate-projekti

### **Muut tiedot (salassa pidettävät liitteet)**

.

**Toukola, Juha**

**Developing quality measurement methods of lime products produced with an electric heated rotary kiln**

Jyväskylä: JAMK University of Applied Sciences, April 2022, 57 pages

Engineering and technology. Degree Programme in Energy and Environmental Technology. Bachelor's thesis.

Permission for web publication: Yes

Language of publication: Finnish

### **Abstract**

Carbon neutrality of a society can easily be misinterpreted as only the decarbonation of the energy sector and the energy sources used by other sectors. However, a significant part of the global GHG emissions originates from the process emissions of different branches in the industry sector. These emissions can't be mitigated by replacement of energy sources or by acts improving energy efficiency. One of the biggest emitters in the industry sector is the production of lime. Process emissions of lime production originate primarily from the calcination of limestone.

The thesis was commissioned by VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. In VTT's Decarbonate project, the aim is to develop CCUS concepts fitted to capturing CO<sub>2</sub>-emissions released in different value chains of lime products, and to develop other technical concepts to facilitate efficient and commercialisable CO<sub>2</sub>-capture. The main concept device of the project is an electric heated rotary kiln, which aims to provide the means for production of carbon neutral lime by utilizing renewable electricity and CO<sub>2</sub>-capture. Objective of the thesis was to create applicable measurement practices and methods for the quality measurements of lime products produced with the rotary kiln. The scope was narrowed to include the measurement of the calcination degree and the reactivity of lime. The thesis was conducted as a qualitative development research. The most suitable measurement methods were identified by a literature review of relevant research papers, articles and other sources of information and by determining the resources and needs of the commissioner.

The thesis resulted in the creation of measurement practices and methods which fulfilled the requirement of the commissioner and could be integrated into the trial runs of the rotary kiln. Identified areas of improvement and follow ups were the possible need for scaling of the reactivity measurement for a smaller sample size and also verifying and mitigating possible moisture and carbonation problems related to the lime samples. Verification and mitigation of the observation will be handled via taking reference samples from the future trial runs.

### **Keywords/tags (subjects)**

Calcination, Reactivity, Lime, Decarbonate project

### **Miscellaneous (Confidential information)**

.

## Sisältö

<b>1</b>	<b>Johdanto</b> .....	<b>3</b>
1.1	Toimeksiantaja, aiheen tausta ja tavoitteet .....	6
1.2	Tutkimusasetelma ja -menetelmät .....	7
1.3	Luotettavuus ja eettisyys .....	9
<b>2</b>	<b>Poltettu kalkki</b> .....	<b>9</b>
2.1	Sementti .....	13
2.1.1	Sementin koostumus .....	13
2.1.2	Sementin tunnusluvut .....	15
<b>3</b>	<b>Kalkin tuotantoprosessi</b> .....	<b>17</b>
3.1	Rumpu-uuni.....	17
3.2	Rumpu-uuni muihin uunityyppeihin verrattuna .....	19
<b>4</b>	<b>Epäsuorasti kuumennetun rumpu-uunin konsepti</b> .....	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>Kalsinointireaktio</b> .....	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Kalsinointiasteen mittaamenetelmät</b> .....	<b>28</b>
6.1	Termogravimetria.....	28
6.2	Hiilimääritys.....	30
6.3	XRF-analyysi.....	31
6.4	Suolahappomenetelmät.....	32
<b>7</b>	<b>Reaktiivisuus</b> .....	<b>36</b>
<b>8</b>	<b>Toteutus ja tulokset</b> .....	<b>37</b>
8.1	XRF-analyysi.....	37
8.2	Termogravimetria.....	40
8.3	Reaktiivisuus.....	46
8.4	Mittausmenetelmien integrointi koeajoihin.....	47
<b>9</b>	<b>Johtopäätökset ja pohdinta</b> .....	<b>50</b>
	<b>Lähteet</b> .....	<b>52</b>
	<b>Liitteet</b> .....	<b>56</b>
	Liite 1. XRF-tulokset.....	56
<b>Kuviot</b>		
	Kuvio 1. Kalkkituotteiden markkinaosuudet EU-alueella 2012 .....	10
	Kuvio 2. Kalkin tuotannon jakauma maittain.....	11
	Kuvio 3. Globaali sementin tuotanto .....	15

Kuvio 4. Sementin tuotanto maittain .....	16
Kuvio 5. Rumpu-uunin periaatekuva .....	18
Kuvio 6. Kaksoiskuilu-uunin periaatekuva .....	20
Kuvio 7. Epäsuorasti lämmitetyn rumpu-uunin lämmönsiirtomekanismit .....	24
Kuvio 8. Hiilidioksin osapaineen vaikutus kalsinointilämpötilaan .....	26
Kuvio 9. Puhtaan CaCO <sub>3</sub> :n kalsinointi termogravimetrissä. ....	29
Kuvio 10. Tilavuusperusteinen kalsimetri .....	33
Kuvio 11. Painetta mittaavan kalsimetrin osat .....	35
Kuvio 12. XRF-analyysillä määritetyt kalsiumpitoisuudet .....	39
Kuvio 13. Niton vs. laboratorio XRF-tulokset .....	40
Kuvio 14. Termogravimetriset mittaukset verrattuna hiilimääritykseen .....	44
Kuvio 15. Reaktiivisuusmittausten tulokset.....	46

## Taulukot

Taulukko 1. Globaalit kasvihuonekaasupäästöt vuonna 2030 eri skenaarioissa ja arvioitu vaikutus lämpötilaan .....	4
Taulukko 2. Portlandsementtiklinkkerin koostumus .....	14
Taulukko 3. Laboratoriossa tehdyn hiilimäärityksen tulokset.....	43

## 1 Johdanto

Ilmastonmuutoksen edetessä maailma pyrkii yhtenäisiin vastatoimiin ja muutoksiin lämpenemisen rajoittamiseksi ja sen tuomien haittavaikutusten hillitsemiseksi. Käytäntöjen, sopimusten ja julistusten tekemisellä pyritään konkretisoimaan tavoitteet laajoiksi, tarkoituksenmukaisiksi ja tehokkaiksi käytännön toimiksi ja teoiksi. Asetettujen ilmastotavoitteiden ja tämän hetken toimilla ja ohjauksella saavutettavien päästövähennysten välillä on kuitenkin selkeä ero. Laskun sijaan useiden G20-maiden päästöjen odotetaan olevan suuremmat vuonna 2030 kuin 2010 (Emissions Gap Report 2021 2021, XX). Eli päästökuilu, ero tavoitteiden ja todellisuuden välillä, on huomattava. Tätä voidaan määrällisesti tarkastella taulukon 1 avulla, jossa näkyy vuoden 2030 globaalit päästöt erilaisissa skenaarioissa.

Taulukko 1. Globaalit kasvihuonekaasupäästöt vuonna 2030 eri skenaarioissa ja arvioitu vaikutus lämpötilaan (Emissions Gap Report 2021 2021, XXIV)

Scenario (rounded to the nearest gigaton)	Number of scenarios in set	Global total emissions in 2030 [GtCO <sub>2</sub> e]	Estimated temperature outcomes			Closest corresponding IPCC SR1.5 scenario class	Emissions gap in 2030 [GtCO <sub>2</sub> e]		
			50% chance	66% chance	90% chance		Below 2.0°C	Below 1.8°C	Below 1.5°C
Year 2010 policies	6	64 (60–68)							
Current policies	9	55 (52–58)					15 (12–18)	22 (19–25)	30 (28–33)
Unconditional NDCs (updated NDCs and announcements)	8	52 (49–55)					13 (10–16)	19 (16–22)	28 (25–30)
Conditional NDCs (updated NDCs and announcements)	8	50 (46–52)					11 (7–13)	17 (13–19)	25 (22–28)
Below 2.0°C (66% chance)	71	39 (33–49)	Peak: 1.7–1.8°C In 2100: 1.3–1.7°C	Peak: 1.8–2.0°C In 2100: 1.5–1.9°C	Peak: 2.2–2.4°C In 2100: 1.9–2.4°C	Higher-2°C pathways			
Below 1.8°C (66% chance)	23	33 (27–41)	Peak: 1.6–1.7°C In 2100: 1.2–1.6°C	Peak: 1.7–1.8°C In 2100: 1.4–1.8°C	Peak: 2.0–2.2°C In 2100: 1.8–2.2°C	Lower-2°C pathways			
Below 1.5°C (66% chance in 2100 with no or limited overshoot)	26	25 (17–33)	Peak: 1.5–1.6°C In 2100: 1.0–1.3°C	Peak: 1.6–1.7°C In 2100: 1.2–1.5°C	Peak: 1.9–2.1°C In 2100: 1.5–1.9°C	1.5°C with no or limited overshoot			

Taulukosta nähdään, että vaikka kaikki ehdollisetkin kansallisesti määritellyt panokset (NDC) toteutuisivat suunnitellusti, silti 2 °C ja 1,5 °C tavoitteiden päästökuilut ovat 11 GtCO<sub>2</sub>e ja 25 GtCO<sub>2</sub>e. Suhteellisesti ilmaistuna gigatonnit voivat olla käsinkosketeltavampia; päästökuilut vastaavat panosten täyden toteutumisen tapauksessakin 22% ja 50% vähennystä. 2 °C ja 1,5 °C skenaarioiden

ero on huomattava ja jo 2 °C lämpenemisen rajapyykin saavuttaminen vaikuttaa haastavalta. Huomionarvoista on myös, että päästömäärien ja ilmakehän lämpötilan korrelaation arvioiminen on erittäin haastavaa, joten vaihteluvälit ja epävarmuudet arvioissa ovat suuria. Mainitut päästökuilut onkin laskettu 66 % todennäköisyydelle päästä tavoitelämpötilan alapuolelle vain hetkellisellä, hallitulla lämpötilamaksimien ylittämällä.

Vuoteen 2100 mennessä ilmaston arvioidaan lämpenevän 2,6 °C, jos kaikki ehdollisetkin vuodelle 2030 asetetut panokset saavutetaan. Arvio madaltuu 2,2 °C lämpenemiseen vuosisadan loppuun mennessä, jos maiden ilmastoneutraaliustavoitteet otetaan huomioon, ja ne saavutetaan täysimääräisinä. (Emissions Gap Report 2021 2021, XXIV.) Tosin ilmastoneutraaliustavoitteiden tarkastelu on suurelta osin teoreettista, sillä edes lähitulevaisuuden tavoitteet vuodelle 2030 eivät vaikuta toteutuvan.

Ilmastonmuutoksen hillintä vaatii politiikan, talousjärjestelmien, teknisen innovaation ja käytösekä elintapamuutosten tehokasta yhteistyötä ja kehittymistä. Jos tarkastelu rajataan tekniikan osuuteen, ja kasvihuonekaasuista pelkästään hiilidioksiidiin, voidaan suorille päästövähennyskeinoille tehdä seuraava karkea kahtiajako; keinot, jotka suoraan estävät tai vähentävät tapahtumassa tai prosessissa päästettävää hiilidioksidia, sekä hiilidioksidin talteenotto.

IPCC:n Global warming of 1,5 °C -raportissa käsitellään ilmastonmuutoksen hillitsemisen teknisiä ratkaisuja, joilla Pariisin ilmastopimuksen tavoitteet on mahdollista saavuttaa. Useissa pääpoin-teissa käsitellään hiilidioksidin talteenoton roolia ja soveltuvuutta päästöjen vähentämiseen nyt ja tulevaisuudessa, perustuen tekniikan kypsyyteen, mahdolliseen potentiaaliin ja laaja-alaisen käytön ajoittamiseen ilmastostrategioiden aikajanalla. Raportissa suositellaan ilmastostrategiaa, jossa pyritään rajoittamaan lämpeneminen 1,5 asteeseen vuoteen 2100 mennessä ja tekemään se ilman hetkellistä kyseisen lämpötilan ylittämistä. Strategiat, joissa ennen vuotta 2050 tehtävät päästövähennykset ovat maltillisempia ja lämpenemisen annetaan ylittää väliaikaisesti 1,5 °C, luottavat vahvasti suuren mittakaavan hiilidioksidin talteenotolla saavutettaviin nettonegatiivisiin päästöihin vuosisadan jälkipuoliskolla. Strategia sisältää suuria riskejä, sillä talteenotto- ja varastointiteknologia on monelta osin testaamatonta ja ilmaston reaktio hiilinegatiivisuuteen ei ole tunnettu. (Mason-Delmotte ym. 2019, 47 - 48.)

Jotta päästöt eivät reitillä vuoteen 2100 ylittäisi 1,5 °C rajapyykkiä, on pysyttävä kyseiselle lämpötilalle lasketun hiilibudjetin alapuolella. Vuoden 2018 alusta laskettu hiilibudjetti on IPCC:n mukaan 420 GtCO<sub>2</sub> 67 % todennäköisyydelle rajoittaa lämpeneminen 1,5 asteeseen. Hiilibudjetti tarkoittaa kumulatiivista hiilidioksidin maksimimäärää, joka ilmakehään voidaan päästää, jotta mainittu lämpenemisen rajoittamisen todennäköisyys saavutetaan. Tuoreemmat AR6:sen arviot hiilibudjetista ovat samaa suurusluokkaa, arvioinnin epätarkkuudet huomioon ottaen. Vuoden 2020 alusta arvioitu hiilibudjetti on 400 GtCO<sub>2</sub>. Jotta hiilibudjetti ei ylittyisi, on päästöjen mentävä nolnaan noin 20 vuodessa. Jos päästöt eivät ala vähenemään tällä vuosikymmenellä merkittävästi, hiilineutraalius tulisi saavuttaa noin 20 vuotta aikaisemmin, jotta ilmakehän kokonaishiilimäärä ei ylittäisi 1,5 °C tasoa. (Masson-Delmotte ym. 2019, 47; Masson-Delmotte ym. 2021, 29.)

Näillä esitiedoilla ymmärretään, että CO<sub>2</sub> -talteenottoa ei tule pitää varsinkaan vuoden 2030 tavoitteita tarkastellessa yleisratkaisuna CO<sub>2</sub>-intensiivisten alojen dekarbonoimiseksi. CO<sub>2</sub>-talteenottoa tulee käyttää ensisijaisena päästövähennyskeinona vain silloin, kun prosessin päästöjä on muuten vaikea vähentää.

Kalkkituotteita käyttävät alat ovat yksi suurimpia aloja, joiden dekarbonointi on haastavaa prosessia kehittämällä, sillä itse kalkin valmistuksen prosessi- ja energiapäästöt muodostavat merkittävän osan loppukäytön päästöistä. VTT:n vetämässä Decarbonate-hankkeessa pyritään kehittämään kalkin eri arvoketjuissa vapautuviin CO<sub>2</sub>-päästöihin soveltuvia CCUS-konsepteja ja tehokkaan, kaupallistettavan CO<sub>2</sub>-talteenoton mahdollistavia muita teknisiä konsepteja (Decarbonate project 2019). Hankkeen pääkonseptilaitteena toimii sähköllä epäsuorasti kuumennettu rumpu-uuni, jolla pyritään valmistamaan hiilineutraaleja kalkkituotteita uusiutuvan sähkön ja CO<sub>2</sub>-talteenoton avulla. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda uusia ja mahdollisesti parantaa olemassa olevia uunin lopputuotteisiin liittyviä mittauskäytäntöjä prosessin säätämisen ja analyysitoiminnan kehittämiseksi.

## **1.1 Toimeksiantaja, aiheen tausta ja tavoitteet**

Työn toimeksiantaja on Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. VTT lukeutuu yhdeksi Euroopan johtavista tutkimuslaitoksista. VTT:n tehtäväksi on määritelty tutkimuksen ja teknologian hyödyntämisen ja kaupallistamisen edistäminen elinkeinoelämässä ja yhteiskunnassa. VTT on täysin Suomen valtion omistuksessa ja ohjauksessa toimiva osakeyhtiö. (Tietoa VTT:stä 2022.)

VTT:n vetämän Decarbonate-hankkeen yleisenä tavoitteena on kehittää ja demonstroida tuotantoteollisuuden hiilineutraloimiseen soveltuvia sähköistämisen ja CO<sub>2</sub>-talteenoton keinoja. Hankkeessa on kuitenkin keskitytty runsaasti kalsiumoksidia, eli poltettua kalkkia tai sen johdannaisia käyttäviin aloihin, joita ovat esimerkiksi sementti-, sellu- ja terästeollisuus. Kyseiset alat lukeutuvat tuotantoteollisuuden suurimpiin päästäjiin. Poltettu kalkki ja sen tuotannon päästöjen vähentäminen on siis avainasemassa jopa globaalissa mittakaavassa ja siksi hankkeen fokus on aiheellisesti siihen kohdennettu. (Decarbonate project 2019.)

Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda soveltuvat mittauskäytännöt rumpu-uunilla tuotettavien kalkkituotteiden laadunvarmistusta varten. Toimivien mittauskäytänteiden olemassaolo on edellytys mielekkäälle uunin kehittämis-, säätö- ja analyysitoiminnalle. Työn ytimessä ovat kalsiumkarbonaatin kalsinoitumisreaktio ja kalsiumoksidin hydrataatioreaktio. Kalsinoitumisen aikaansaaminen on rumpu-uunin perimmäinen funktio. Kalsinoidun materiaalin laatua voidaan mitata erilaisin menetelmin ja eri tunnusluvut ovat oleellisia tuotteen käyttökohteesta riippuen. Opinnäytetyö rajattiin kalkkikivestä valmistetun kalsiumoksidin kalsinointiasteen ja reaktiivisuuden mittaamiseen ja näiden mittausmenetelmien integroimiseen rumpu-uunin koeajoja tukevaksi toiminnaksi.

## 1.2 Tutkimusasetelma ja -menetelmät

Opinnäytetyö toteutettiin kehittämistutkimuksena. Kehittämistutkimus tutkimusotteena soveltui selkeästi parhaiten opinnäytetyön aiheen luonteeseen. Työn tavoitteiden saavuttaminen edellyttää interventiota, joten puhtaasti laadullinen tai määrällinen tutkimus olivat vaihtoehtoina poissuljettuja.

Kanasen (2012) mukaan kehittämistutkimuksessa kehittämistyö ja tutkimus yhdistyvät syklisessä prosessissa ja kehittämistutkimuksen motiivina on aina muutostarve parempaan. Kehittämistutkimuksen ja toimintatutkimuksen ero on usein häilyvä, sillä molemmat pyrkivät laadullisiksi tai määrällisiksi määriteltävillä tutkimusmenetelmillä aikaansaamaan muutosta. Tämän opinnäytetyön tutkimusote on määritelty kehittämistutkimukseksi lähinnä yleisen kahtiajaon mukaan, että toimintatutkimuksen kohteena on inhimillinen toiminta ja kehittämistutkimusta sovelletaan enemmän ei-sosiaalisiin ilmiöihin, kuten palveluihin, tuotteisiin, prosesseihin ja toimintoihin. (Kananen 2012, 41.)

Kehittämistutkimuksen tarkka määrittely on haasteellista, mutta peruseron laadulliseen ja määrälliseen tutkimukseen muodostaa kehitystutkimuksessa tehtävä interventio. Kehittämistutkimus ei tuota pelkkää tekstiä, vaan myös käytännön ratkaisuja. (Kananen 2012, 42.) Interventio on tehtävä toimenpide, jolla pyritään aikaansaamaan haluttu muutos. Kehittämistutkimus ei tavoittele yleistämistä vaan muutosta, joka koskee vain kehittämisen kohteena ollutta ilmiötä. Eli kehittämistutkimuksen tulosta ei voida sellaisenaan siirtää tai yleistää muihin kohteisiin, mutta muutoksen aikaansaamiseksi tehtyjä toimia voidaan hyödyntää ja soveltaa vastaaviin kohteisiin kontekstisidonnaiset muuttujat huomioiden. (Kananen 2012, 43.)

Tässä työssä kehittämistutkimus toteutettiin laadullisia menetelmiä hyödyntäen. Aineistoa luotiin ja analysoitiin osallistuvan havainnoinnin, sisällönanalyysin ja kvantifioinnin keinoin. Tutkimuskohdeena oli prosessi, laatumittausten toteuttaminen, jonka nykytila selvitettiin havainnoinnin ja sisällönanalyysin keinoin. Nykytilan ja tietoperustan avulla selvitettiin muutostarpeet ja niiden toteuttamismahdollisuudet. Tämän jälkeen siirryttiin kenttätyöhön, jossa vahvistettiin muutostoimenpiteiden toiminta käytännössä. Kenttätyössä hyödynnettiin mittaustuloksien kvantifointia ja sisällönanalyysiä aikaansaadun muutoksen analysoimiseksi. Prosessi eteni syklisesti suunnittelusta interventioon, analyysiin ja joko muutoksen vahvistamiseen tai takasin suunnittelu- vaiheeseen.

Työssä syntyi laadullista sekä numeerista aineistoa. Työn toteutusta analysoitiin numeerisesta datasta, jonka tulkintaa tuki tieto ja osaaminen, joita hankittiin kokeellisesta toiminnasta ja saatavilla olevilta henkilö- ja muilta tietoresursseilta. Eli aineisto ja sen analyysi syntyi tietoperustan ja käytännön kokeellisen toiminnan yhteisvaikutuksena. Mittausmenetelmien soveltuvuuden tarkasteluun liittyi siis numeerisia, kvantifioitavia ominaisuuksia, kuten mittauksen epävarmuus, mittaamiseen kuluva aika ja näiden keskinäinen vertailu mittausmenetelmien kesken. Laadullisesti tarkasteltavia ominaisuuksia olivat näytteenotto, -käsittely ja varastointi, laitteiden kalibroinnit, toimintaympäristön soveltuvuus, käytettävyys ja muut mittaustuloksiin ja mittausmenetelmän soveltuvuuteen vaikuttavat seikat.

Työn tutkimuskysymykset olivat seuraavat:

- Mikä on soveltuvin menetelmä rumpu-uunin tuotteen kalsinointiasteen mittaamiseksi?
- Miten tuotteen reaktiivisuusmittaus kannattaa toteuttaa koeajotoiminnan, että asiakastarpeiden tyydyttämiseksi?
- Miten mittausmenetelmät saadaan integroitua sujuvaksi ja koeajoja tukevaksi toiminnaksi?

### 1.3 Luotettavuus ja eettisyys

Opinnäytetyö tehtiin tutkijan parhaan arviointikyvyn ja osaamisen mukaan objektiivisesti sekä avoimesti. Hyvää tieteellistä käytäntöä pyrittiin toteuttamaan tutkimuksen kaikissa vaiheissa huolellisella ja tarkalla työtoteella koskien tiedon keräämistä, käsittelyä ja analysointia. Työ toteutettiin Jyväskylän ammattikorkeakoulun eettisten periaatteiden mukaisesti.

Työn tietoperusta kerättiin eettisesti kestäviä ja luotettavia lähteitä käyttäen ja kerätyn tiedon oikeellisuus pyrittiin varmentamaan kriittisellä tarkastelulla ja vertaamalla muihin aiheen tutkimuksiin sekä käyttämällä mahdollisimman kattavasti alkuperäislähteitä. Tiedonhaussa hyödynnettiin yleisesti saatavilla olevia hakukonepalveluja ja tietolähteitä, sekä oppilaitoksen että toimeksiantajan tarjoamia tietokantoja. Työn lähdeaineisto muodostettiin näitä kolmea resurssia käyttäen. Näiden kolmen resurssin soveltuvuus tiedonhakuun on vahvasti aiheidonnaista ja jokaisella on oma vahvuusalueensa. Tiedonhaku kohdennettiin ja lähde valittiin aina parhaiten soveltuvaksi tulkitusta resurssista. Näin tietoperusta saatiin koostettua kattavasti erilaisista raporteista, tutkimusartikkeleista, tilastoista ja perusteoksista. Työn tietoperusta koostettiin valtaosin yleisesti saatavilla olevista materiaaleista, jotta lukijalla on mahdollisuus varmentaa omakohtaisesti opinnäytetyössä tehtyjen tulkintojen oikeellisuus. Lähdemerkinnät pyrittiin toteuttamaan selkeästi ja oppilaitoksen ohjeistuksen mukaisesti, jotta tiedon alkuperä olisi aina tunnistettavissa. Opinnäytetyö ei vaatinut tutkimuslupaa eikä työllä ole salassapitovelvollisuutta.

## 2 Poltettu kalkki

Poltettua kalkkia eli kalsiumoksidia (CaO) valmistetaan kalsiumkarbonaatista (CaCO<sub>3</sub>) kalsinoitumiseksi kutsutussa reaktiossa. Kalsinointi on kiinteän aineen kuumentamista korkeaan lämpötilaan

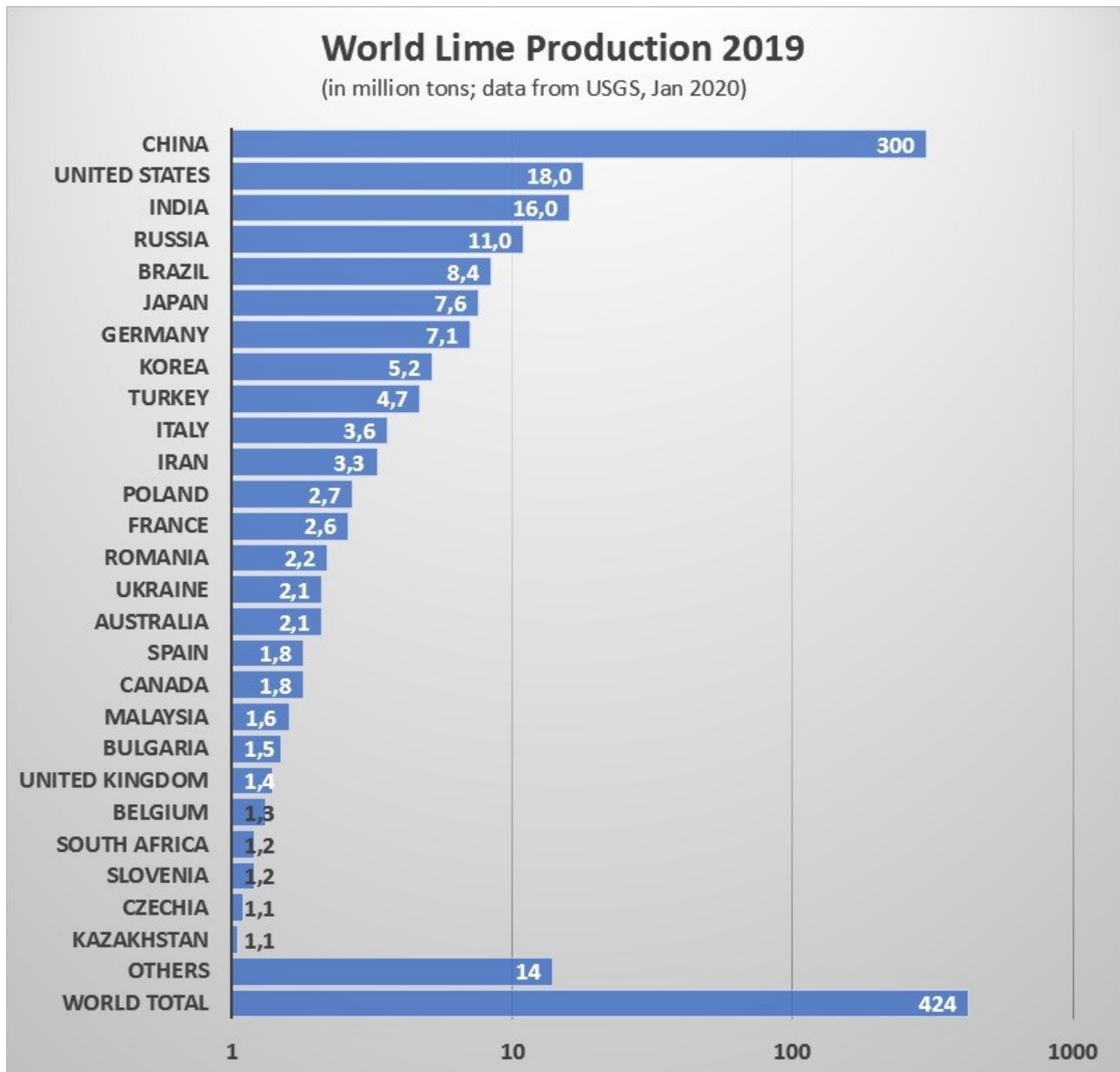
usein haihtuvien aineiden erottamiseksi tai jotta osa kalsinoitavasta yhdisteestä saadaan oksidoidua. Kalsiumkarbonaatin kalsinoituessa reaktiotuotteina syntyy kalsiumoksidia ja hiilidioksidia. Kalsinointi tapahtuu usein olosuhteissa, joissa hapen läsnäolo on rajattua. Kalsinointi asettuu siis reaktiona palamisen ja pyrolyysin välimaastoon. (Calcination 2016.) Kalsinointireaktio ilmiönä on käsitelty tarkemmin luvussa 5.

Poltettu kalkki on erittäin yleinen tuote ja raaka-aine, jota käytetään laajasti eri käyttökohteissa. Kalkkia käytetään pääasiassa sementin valmistuksessa ja muissa rakennusmateriaaleissa, terästeollisuudessa, maanparannuksessa, selluteollisuudessa, vedenkäsittelyssä ja useissa päästöjen hallinnan sovelluksissa, kuten savukaasujen puhdistuksessa. (Stork, Meindertsma, Overgaag & Neelis 2014, 6; Dowling, O'Dwyer & Adley 2015, 5, 10.) Vuonna 2011 EU-alueella tuotettiin sementtiä 195,5 Mt ja muita kalkkituotteita 22 Mt (Cement and Lime n.d.). Muiden kalkkituotteiden käytön alakohtainen jakauma EU-alueella on esitetty kuviossa 1.



Kuvio 1. Kalkkituotteiden markkinaosuudet EU-alueella 2012 (Stork ym. 2014, 15, muokattu)

Kuviossa 1 on mukana vain poltetun kalkin markkinaosuudet eli esimerkiksi sellun valmistuksen kaustisoinnissa kiertävän kalkin osuus ei näy kuviossa. Talonrakennusalan osuus sisältää kaiken muun rakennusmateriaalikäytön, paitsi sementin valmistuksen. Kuviossa 2 on esitetty vuonna 2019 valmistettujen kalkkituotteiden maakohtainen jakauma, josta voidaan tarkastella kalkintuotannon jakautumista globaalisti. Kuvio 2 sisältää kaikki muut kalkkituotteet, paitsi sementin valmistukseen käytettävän poltetun kalkin.



Kuvio 2. Kalkin tuotannon jakauma maittain (Lime Production 2020)

Kiina oli vuonna 2020 selvästi suurin kalkin tuottajamaa. Yli 70 % maailman kalkkituotteista valmistettiin Kiinassa. Toiseksi suurin tuottaja Yhdysvallat tuotti n. 4,2 % ja Intia kolmanneksi suurimpana tuotti n. 3,8 %. Kiinan valta-asema kalkintuotannossa selittyy kalkin luonnetta ja käyttökohteita tarkastelemalla. Kiinan viime vuosikymmenien nopeaan talouskasvuun ja urbanisaatioon kytkeytyneenä on kalkin ja sementin valmistus maassa kasvanut myös nopeasti. Vuosien 2005 ja 2015 välillä Kiinan sementintuotanto 2,5-kertaistui ja vuodesta 2007 eteenpäin Kiina on tuottanut enemmän sementtiä kuin muu maailma yhteensä (Cement in China 2019). Sementin tuotantoon liittyviä tunnuslukuja tarkastellaan tarkemmin luvussa 2.1.2.

Kalkin polttaminen on energiantensiivinen prosessi ja energian osuus muodostaa noin puolet tuotantokustannuksista. Yleisimmät kalsinoinnissa käytetyt energialähteet ovat hiilipöly, maakaasu ja öljy. (Dowling ym. 2015, 7.) Kalsinoinnin teoreettinen energiatarve on 3,18 GJ/t. Keskimääräinen kalsinoinnin oikea energiatarve on 4,25 GJ/t. Teoreettisen arvon ja todellisuuden eroa kaventaa kalsinoinnin epätäydellisyys, mutta uunin lämpöhäviöt ovat ratkaiseva hyötysuhdetta laskeva ja energiankulutusta nostava tekijä. (Stork ym. 2014, 35.)

Kalkin polttamisen CO<sub>2</sub>-päästöt muodostuvat kalsinointireaktion päästöistä ja energiaperäisistä päästöistä. Kalsinointireaktiossa syntyy noin 0,75 tonnia hiilidioksidia per tonni poltettua kalkkia, ottaen huomioon usein epätäydellisen kalsinoitumisen. Kalsinoinnin energiapäästöt ovat 0,2 - 0,45 tCO<sub>2</sub>/tCaO. Tuotannon kokonaispäästöt ovat siis noin 1,2 tCO<sub>2</sub>/tCaO. Kalkin tuotanto on yksi CO<sub>2</sub>-intensiivisimmistä teollisuudenaloista ja merkittäviä päästövähennyksiä on haastava tehdä pelkien energiatehokkuustoimien avulla, sillä kalsinointireaktion tuotteena syntyvä hiilidioksidi muodostaa valtaosan poltetun kalkin päästöistä. (Dowling ym. 2015, 8; Pacyna, Rentz, Oertel, Trozzi, Pulles & Appelman 2016, 5.)

Kalkin polttamisen energiatehokkuus- ja päästövähennystoimien nopeaa toteuttamista vaikeuttaa kalkkiuunien suuri koko ja pitkäikäisyys, uunien käyttöiän ollessa n. 40 vuotta (Dowling ym. 2015, 7). Päästövähennysratkaisujen implementointi olemassa olevaan uuniin on usein teknisesti liian haastavaa ja kannattamatonta ja tällä hetkellä kaupallisessa mittakaavassa saatavilla olevat kehittyneimmätkään uunit eivät tuo riittäviä hyötyjä oikeuttaakseen uuden uunin ennenaikaisen inves-

toinnin. Kalkin ja sementin valmistuksen päästöjen voimakkaaksi vähentämiseksi tarvitaan soveltuvien CCUS-ratkaisujen innovaatiota ja CO<sub>2</sub>-talteenoton tehokkaan ja taloudellisen toteuttamisen mahdollistavaa uunitekniiikan kehittymistä ja innovaatiota.

## 2.1 Sementti

### 2.1.1 Sementin koostumus

Standardi (SFS-EN 197-1:2011, 11) määrittelee sementin seuraavasti: ”sementti on hydraulinen sideaine, jolla tarkoitetaan hienoksi jauhattua epäorgaanista materiaalia, joka veden kanssa sekoitettaessa muodostaa pastan, joka sitoutuu ja kovettuu hydrataatioreaktioiden kautta ja joka kovettumisen jälkeen pitää lujutensa ja pysyvyytensä jopa veden alla”. Sementti on harmahtava hienojakoinen jauhe, joka muodostaa betonia sekoittuessaan veden ja aggregaattien kuten hiekan, soran, kivimurskeen tai kierrätetyn betonin kanssa. Aggregaatit muodostavat yleensä 60 - 75 % betonista. (The role of cement in the 2050 low carbon economy 2013, 15; Rethinking Cement 2017, 10.)

Sementin hydrauliset ominaisuudet tarkoittavat sementin kykyä reagoida kemiallisesti veden kanssa ja muodostaa kova, kiinteä massa (Rethinking Cement 2017, 10). Tämän massan tarkoitus on sitoa lisätyt aggregaatit toisiinsa ja muodostaa vahva ja kestävä betonirakenne. Sementtiä käytetään betonin lisäksi erilaisiin laasteihin ja tasoitteisiin sekä maaperän stabilointiin. Yleisiä sementtityyppejä on olemassa 27 erilaista, jotka on jaoteltu viiteen eri pääluokkaan ja kolmeen eri lujuusluokkaan. (The role of cement in the 2050 low carbon economy 2013, 14, 50.) Sementin tilastotietojen ja kemiallisen koostumuksen tarkastelu voidaan tässä työssä kuitenkin rajata portlandsementtiin, sillä kyseinen sementtityyppi vastaa 98 %:a kaikesta maailmassa tuotetusta sementistä (Rethinking Cement 2017, 10).

Valmis portlandsementti koostuu klinkkeristä, seosaineista ja kipsistä. Seosaineina käytetään kalkkikiveä ja masuunikuonaa. Seosaineiden lisäämisellä, sementin partikkelikoolla ja klinkkerin kemiallisella koostumuksella voidaan vaikuttaa saatavan sementin ominaisuuksiin. Kipsin tarkoituksena on hidastaa betonin hydrataatiota, eli kovettumista. Ilman kipsiä betoni kovettuu lähes välittömästi eikä sen tarkoituksenmukainen työstäminen olisi mahdollista. (Suomalainen sementti 2012, 7 - 8.)

Klinkkeri on sementin pääraaka-aine, joka antaa sementille sen hydrauliset ominaisuudet. Klinkkerin pääaines on kalkkikivi, joka koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista ( $\text{CaCO}_3$ ). Muut pääkomponentit ovat piidioksidi ( $\text{SiO}_2$ ), rautaoksidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja alumiinioksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Klinkkerin raakajauhe syötetään sementtiuuniin, jossa lämpötilan noustessa ensin kalsiumkarbonaatti kalsinoituu kalsiumoksidiksi ja tämän jälkeen pii-, rauta- ja alumiiniyhdisteet reagoivat kalsiumoksidin kanssa kalsiumyhdisteiksi ja sintraantuvat sementtiklinkkeriksi noin  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa. Kun sementtiklinkkeriin sekoitetaan kipsi ja seosaineet, saadaan portlandsementtiä. (Suomalainen sementti 2012, 7.) Tyypillinen portlandsementtiklinkkerin kemiallinen koostumus, massaosuudet ja yhdisteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Portlandsementtiklinkkerin koostumus (tiedot, Virola & Raivio 2000, 12 - 13; Suomalainen sementti 2012, 8)

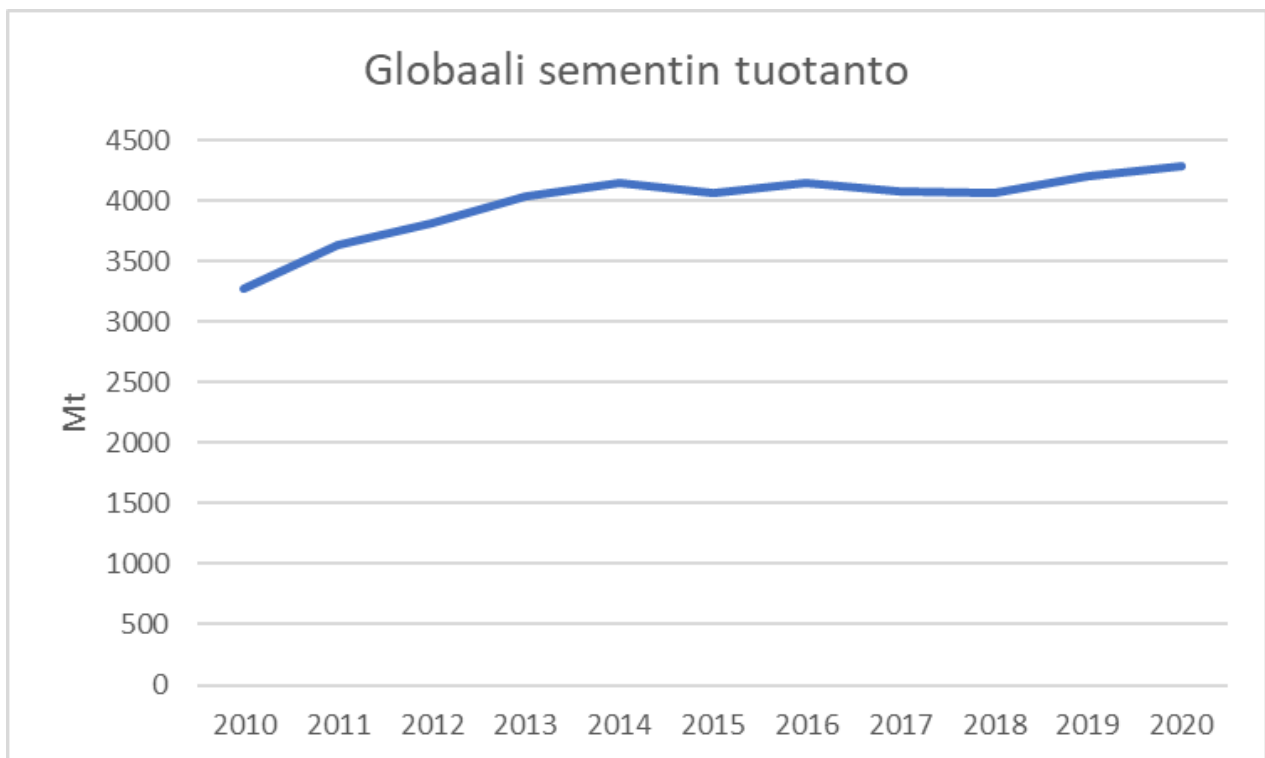
Aliitti (Tri-kalsiumsilikaatti)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	50-70 %	Nopea Lujuudenkehitys, suuri loppulujuus korkea hydrataatiolämpö (500 kJ/kg) , sulfaatinkestävä
Beliitti (Di-kalsiumsilikaatti)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	15-30 %	Hidas lujuudenkehitys, suuri loppulujuus, alhainen hydrataatiolämpö (250 kJ/kg), sulfaatinkestävä
Aluminaatti (Tri-kalsiumaluminaatti)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	5-10 %	Suuri reagointinopeus ja vedentarve, pieni loppulujuus ja erittäin korkea hydrataatiolämpö (1340 kJ/kg), ei sulfaatinkestävä
Ferriitti (Tetra-kalsiumaluminaatti-ferriitti)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	5-15 %	Hidas lujuudenkehitys, pieni loppulujuus, korkea hydrataatiolämpö (420 kJ/kg), sulfaatinkestävä

Taulukossa 2 esitettyjen pääaineiden lisäksi klinkkerissä on vapaata kalkkia ( $\text{CaO}$ ), magnesiumoksidia ( $\text{MgO}$ ) ja erilaisia epäpuhtauksia, jotka tuovat vierasioneja klinkkeriyhdisteiden kiderakenteeseen. Yleisimpiä vierasioneja klinkkerissä ovat  $\text{Na}^+$  -,  $\text{K}^+$  -,  $\text{Mg}^{2+}$  -,  $\text{Fe}^{3+}$  -,  $\text{Al}^{3+}$  -,  $\text{P}^{5+}$  -,  $\text{S}^{6+}$  - ja  $\text{Si}^{4+}$  -ionit. Vierasionien läsnäolon johdosta klinkkeriyhdisteiden kiderakenteet eivät vastaa puhtaiden yhdisteiden rakenteita. Myös vapaan kalkin ja magnesiumoksidin liialliset pitoisuudet voivat aiheuttaa betonin paisumista, halkeilua ja hydrataation liiallista nopeutumista. Muista klinkkeriyhdisteistä poiketen aluminaatin vaikutus sementin ominaisuuksiin on lähinnä haitallinen. Aluminaatin korkean hydrataatiolämmön ja suuren reagointinopeuden vuoksi sementtiin lisätään kalsiumsulfaattia ( $\text{CaSO}_4$ ) yleensä kipsin muodossa ( $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) hidastamaan reaktiota. Aluminaatilla on kuitenkin

tärkeä rooli sementin hydrataatioreaktion alkuvaiheessa ja klinkkerin raakajauheeseen lisätty alumiinioksidi edesauttaa merkittävästi silikaattiyhdisteiden syntyä klinkkerin poltossa. Rautaoksidin ja ferriitin roolit sementissä vastaavat läheisesti alumiiniyhdisteitä. (Virola & Raivio 2000, 11 - 12; *Suomalainen sementti* 2012, 8.)

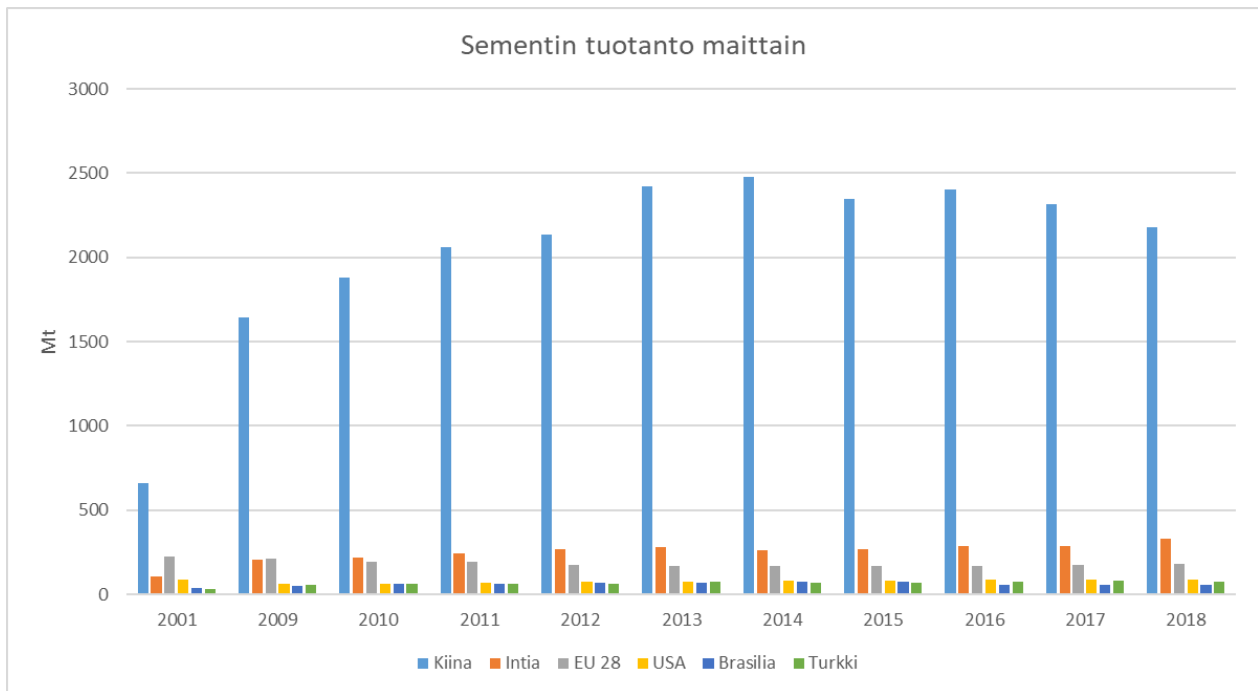
### 2.1.2 Sementin tunnusluvut

Sementin tuotanto on ollut vakaassa kasvussa viime vuosikymmeninä vuoteen 2014 asti, jolloin globaali tuotantomäärä tasaantui välille 4000 - 4300 Mt/vuosi. Sementin tuotannon päästöt olivat suurimmillaan vuonna 2020, jolloin päästöt olivat noin 2,5GtCO<sub>2</sub>. (Cement 2021.) Sementin tuotanto alana on teollisuussektorin suurimpia päästäjiä ja merkittävä myös muihin sektoreihin verrattuna. Sementin tuotannon CO<sub>2</sub>-päästöt ovat moninkertaiset esimerkiksi verrattuna lentoliikenteen päästöihin, joiden huippulukema on vuodelta 2019 ennen koronapandemian vaikutusta. Tällöin lentoliikenteen päästöt olivat noin 1 GtCO<sub>2</sub> (Aviation 2021). Beyond Zero Emissions -ajatushautomon arvion mukaan sementin tuotanto muodostaa noin 8 % globaaleista kasvihuonekaasupäästöistä (Rethinking Cement 2017, 9). Kuviossa 3 on kuvattuna sementin tuotantomäärän kehitys 2010-luvulla.



Kuvio 3. Globaali sementin tuotanto (Cement 2021, muokattu)

Kuten poltetun kalkin tapauksessa, myös sementin valmistuksen pääpaino löytyy Kiinasta. Globaalin tuotannon tasaantuminen vuoden 2014 jälkeen selittyy valtaosin Kiinan sementtituotannon kasvun pysähtymisellä. Kuviossa 4 on esitetty viiden suurimman sementin tuottajamaan ja EU-alueen tuotantomäärien kehittyminen 2000-luvulla. Verrattuna muihin maihin, Kiinan vaikutus globaalien tuotantomäärien kehitykseen on selkeästi vallitseva.



Kuvio 4. Sementin tuotanto maittain, muokattu (tiedot, 2019 Activity report 2020, 15)

Myös sementin kuluttajana Kiinan rooli on vallitseva. Vuonna 2019 Kiina käytti yli puolet kaikesta maailmassa tuotetusta sementistä. Kiinan tuotantoon vaikuttaa siis vahvasti kotimainen kysyntä. Vuodesta 2015 lähtien Kiinan talouskasvun hidastuminen ja valtion intensiivisten rakennusohjelmien pienentäminen maan urbanisoitumisen valmistuessa on saanut kulutustrendin laskuun. (World cement consumption rises by 2.8% in 2019 2020.)

Sementin valmistuksessa suurin päästölähde on kalsiumkarbonaatin kalsinoitumisessa vapautuva hiilidioksidi. Päästöjakauma on samankaltainen kuin kalkin poltossa; kalsinointireaktio vastaa 55 - 60 % klinkkerin kokonaispäästöistä ja polttoaineiden osuus on 30-40 %. Aggregaattien ja seosainesten hankkimisen, käsittelyn ja kuljetuksien, sähkönkäytön ja muiden oheisprosessien päästöt ovat

pieniä klinkkerin polton prosessi- ja energiapäästöihin verrattuna. Klinkkerin valmistuksen ominaispäästöt ovat noin 0,85 tCO<sub>2</sub>/t. Sementin ominaispäästöt ovat pienemmät kuin kalkin poltolla johtuen pienemmästä energiantarpeesta ja pienemmästä kalsiumkarbonaattipitoisuudesta. Sementin merkitys muihin kalkkituotteisiin verrattuna tulee sen moninkertaisista tuotantovolyyeistä, mikä nostaa sementtiteollisuuden yhdeksi suuripäästöisimmistä teollisuudenaloista. (The role of cement in the 2050 low carbon economy 2013, 25; Rethinking Cement 2017, 13.)

Sementtiklinkkerin valmistus on energiaintensiivistä, johtuen kalsiumkarbonaatin kalsinointitarpeesta. Klinkkerin polton teoreettinen energiantarve on noin 1,6 - 1,76 GJ/t. Oikeiden prosessien keskimääräinen energiantarve on noin 3 - 3,73 GJ/t. (Boateng 2008, 278; The role of cement in the 2050 low carbon economy 2013, 25.) Klinkkerin valmistuksen energiantarve on siis selkeästi pienempi kuin puhtaalla kalkilla. Tämä johtuu kalsiumkarbonaatin pienemmästä massaosuudesta, klinkkeriyhdisteiden syntyreaktioiden eksotermisyydestä ja mahdollisesti esilämmitysjärjestelmien paremmasta lämmönsiirrosta, johtuen klinkkerin pienemmästä partikkelikoosta (Boateng 2008, 278).

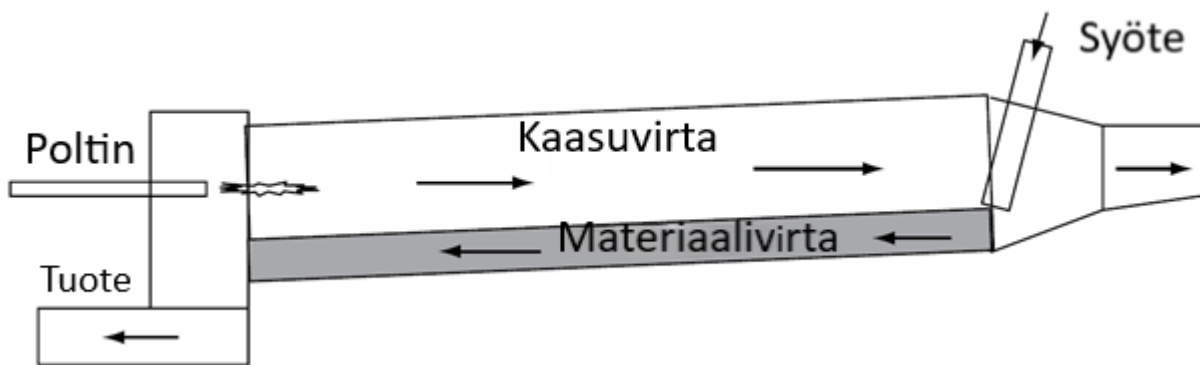
### 3 Kalkin tuotantoprosessi

Poltetun kalkin valmistusketju alkaa louhokselta, josta raaka-aineena käytettävä kalkkikivi louhitaan. Louhittu kalkkikivi siirretään murskaukseen ja jauhatukseen, joilla raaka-aine saatetaan sopivaan palakokoon, joka vastaa valmistettavan tuotteen vaatimukseen tai käytettävän kalsinointiuunin asettamiin rajoituksiin palakoolle. Kun tarvittu palakoko on saavutettu, kalkkikivi kalsinoidaan uunissa. Lämpötila uunissa on usein reilusti yli kalsinointireaktion vaatiman lämpötilan, jopa yli 900 °C. Kalsinoinnin jälkeen poltettu kalkki jäähdytetään ja varastoidaan. Sammutettua kalkkia valmistettaessa kalsinoinnin jälkeen poltettuun kalkkiin sekoitetaan vettä ja reaktiossa muodostunut kalsiumhydroksidi varastoidaan sellaisenaan. (Pacyna ym. 2016, 3.)

#### 3.1 Rumpu-uuni

Rumpu-uunit mielletään usein lähes synonyymiksi kalkki- tai sementtiuunin kanssa, sillä rumpu-uunin historia ja kehityskulku on ollut vahvasti sidoksissa näiden alojen kanssa. Kuitenkin teknisessä mielessä rumpu-uunilla pystytään tekemään monipuolista termistä käsittelyä ja sen luonne

prosessina on soveltuva moneen käyttöön. Rumpu-uuneja käytetään esimerkiksi terästeollisuudessa rautamalmin pelkistämiseen, öljykoksin kalsinointiin ja jätteenpolttoon. Rumpu-uunin laaja-alaista käyttöä voidaan selittää sen teknisiä ominaisuuksia tarkastelemalla. Rumpu-uunilla voidaan käsitellä monenlaisia syötteitä eikä syötteen tarvitse olla tarkasti tasalaatuista tasalaatuisen tuotteen saamiseksi. Laajasti vaihtelevan partikkelikoon ja erilaisten lietteiden ja massojen käsittely on myös mahdollista. Rumpu-uunilla saavutetaan käsiteltävälle materiaalille pitkä viipymäaika ja korkea, sekä tarkasti säädely lämpötilataso- ja profiili uunin sisällä. Lisäksi uniikki ominaisuus rumpu-uunille on mahdollisuus samanaikaisesti oksidoivien, että pelkistävien olosuhteiden läsnäoloon. Materiaalipatjassa olosuhde voi olla pelkistävä ja samanaikaisesti uunin vapaassa kaasutilassa oksidoiva. Merkittävimmit rumpu-uunin haasteiksi muodostuu usein pölyongelmat ja matala termien hyötysuhde. (Boateng 2008, 3 - 4.) Kuviossa 5 on esitetty periaatekuva tyypillisestä polttimella lämmitettävästä rumpu-uunista, jossa materiaali- ja kaasuvirta kulkevat vastakkain.



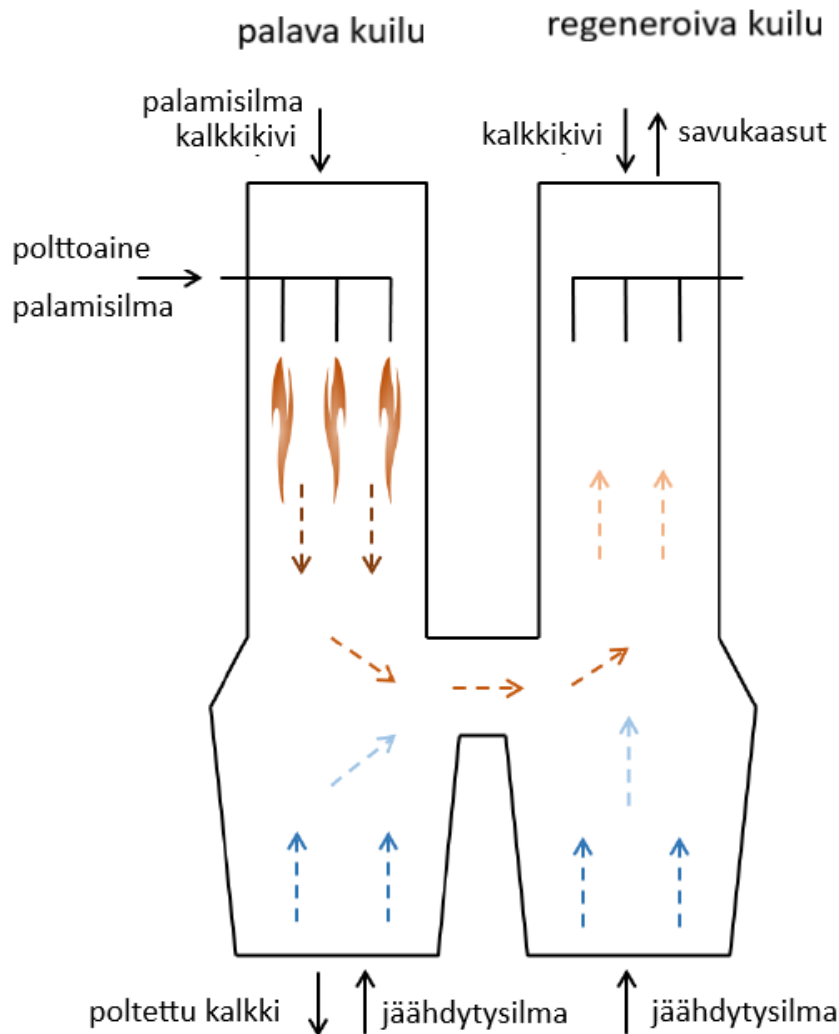
Kuvio 5. Rumpu-uunin periaatekuva (Boateng 2008, 4, muokattu)

Kuviossa 5 syöte eli kalsinoitava materiaali syötetään suoran ympyrälierion muotoiseen pituusakselinsa ympäri pyörivään kallistettuun rumpuun. Rummun pyöriminen ja pieni kallistuskulma saavat materiaalivirran etenemään kohti tuotepäätä samalla sekoittuen. Materiaalia lämmitetään tuotepäässä olevan polttimen avulla. Polttimen palokaasut poistetaan rummun syötepäästä. Edettyään koko rummun matkan valmis tuote evakuoidaan uunista, jäähdytetään ja varastoidaan.

### 3.2 Rumpu-uuni muihin uunityyppeihin verrattuna

Rumpu-uunin ominaisuuksien hahmottamiseksi tässä kappaleessa käsitellään lyhyesti yleisimmät uunityypit ja niiden ominaisuudet, joita käytetään samoissa käyttötarkoituksissa kuin rumpu-uuneja. Näin on mahdollista ymmärtää paremmin rumpu-uunin luonnetta ja sitä, miksi Decarbonate-hankkeen pilottiuuniksi on valittu rumpu-uuni.

Uunityyppien ääripäät muodostaa kuilu-uuni ja leijupetiuuni, jos mittarina käytetään syötemateriaalin täyttöastetta tai tiheyttä uunin tilavuuden sisällä. Kuilu-uuneissa raaka-aine syötetään uuniin yläpuolelta ja uunin koko tilavuus täytetään, kunnes muodostuu staattinen raaka-ainepatja. Patja liikkuu alaspäin tulppavirtauksena, kun pohjalta poistetaan valmista kalsinoitua tuotetta. (Boateng 2008, 4.) Kuviossa 6 on esitetty kaksoiskuilu-uuni (parallel flow regenerative kiln), jossa kuilut vuorottelevat palavan ja regeneroivan kuilun roolien välillä.



Kuvio 6. Kaksoiskuilu-uunin periaatekuva (Katajisto 2020, 18, muokattu)

Palavasta kuilusta tuleva kaasuvirta poistuu regeneroivan kuilun kautta ja esilämmittää raaka-aineen regeneroivassa kuilussa. Kun roolit vaihtuvat, ja oikeanpuoleisen kuilun polttimet käynnistään, on kuilussa oleva materiaali jo esilämmitetty liki kalsinoitumislämpöön ja polttimien suun yläpuolella, kuilun yläosassa oleva lämmin materiaali esilämmittää palamisilman. Itse kalsinoituminen tapahtuu kuilun keski- ja alaosissa liekin vaikutuspiirissä. (Piringer 2017, 84.)

Lämmönsiirto materiaaliin aikaansaadaan polttimen palokaasujen konvektiolla, joten riittävän suuri partikkelikoko on välttämätöntä kaasun jakautumiselle vapaaseen tilaan partikkelien ympärillä ja sitä kautta halutun lämmönsiirron aikaansaamiseksi. Partikkelikoko kuilu-uuneissa täytyy yleensä olla yli 10 mm, yleisimmin 50 - 100 mm ja vapaan kaasutilan osuus uunin tilavuudesta 40 - 45 %. (Boateng 2008, 4 - 6; Piringer 2017, 84.)

Toisessa ääripäässä on leijupetiuuni, jossa tyhjä kaasutila muodostaa uunin tilavuudesta 60 - 90 %. Kalsinoitavaa materiaalia leijutetaan materiaalipedin alapuolelta syötettävällä kaasuvirralla ja samalla kaasuvirta on vastuussa lämmönsiirrosta materiaaliin. Fluidisoidussa pedissä kaasun ja partikkelien välinen lämmönsiirto on tehokasta, mutta leijuttamisen aikaansaaminen kuluttaa merkittävästi energiaa. Pedin leijuttamiseen ja sen energiankulutukseen vaikuttaa oleellisesti partikkelikoko ja ymmärrettävästi leijupetiuunilla käsiteltävä materiaali täytyy olla tasalaatuisen hienojakoista. (Boateng 2008, 6.)

Syötteen mahdollisen partikkelikoon lisäksi toinen tärkeä seikka, joka vaikuttaa uunivalintaan varsinakin poltettua kalkkia valmistettaessa on syntyvän tuotteen reaktiivisuus. Syntyvän tuotteen reaktiivisuuteen vaikuttaa syötteen ja uunin ominaisuudet. Tärkein tuotteen reaktiivisuuteen vaikuttava uunin ominaisuus on lämpötila. Liian kuuma lämpötila tekee syntyvästä kalkkituotteesta hitaasti reagoivaa, kovaksi poltettua kalkkia. Toisaalta korkean kalsinointiasteen saavuttamiseksi on uunin lämmönlähteen oltava selkeästi kuumempi kuin vaadittava kalsinoitumislämpötila, jotta voidaan varmistua materiaalin riittävästä lämpenemisestä kauttaaltaan. Valtaosan maailmassa tuotettavasta poltetusta kalkista halutaan olevan korkean reaktiivisuuden omaavaa, jolloin riittävän kalsinoitumistason saavuttaminen ilman tuotteen paikallista liian kovaksi palamista vaatii tasaisen lämpötilaprofiilia, jotta paikalliset kuumat pisteet vältetään. (Piringer 2017, 78.) Näiden kahden tärkeän ominaisuuden samanaikaisen saavuttamisen tarve nostaa riittävän tasaisen lämpötilaprofiilin saavuttamisen kriittiseksi. Reaktiivisuutta käsitellään tarkemmin sille osoitetussa luvussa 7 ja tulosten luvussa 8.3.

Rumpu-uuni asettuu monilta ominaisuuksiltaan kuilu-uunin ja leijupetiuunin välimaastoon ja tarjoaa kompromissin, joka hyödyntää osin kummankin ominaisuuksia. Boatengin (2008) mukaan rumpu-uunissa rummun pyöriminen aikaansaa hillityn, mutta merkityksellisen materiaalin sekoittumisen, joka muiden tekijöiden kanssa edesauttaa tasaisen ja helppokäyttöisen prosessin syntyä. Tämä helppokäyttöisyys ja tasaisuus on johtanut rumpu-uunien laajaan käyttöön sovelluksissa, joissa on suuret tuotantokapasiteetit. (Boateng 2008, 6.)

Poltetun kalkin valmistamisessa tosin kuilu-uuneja käytetään selvästi enemmän kuin rumpu-uuneja. Yleisimmin käytettävä uunityyppi EU-alueella on kaksoiskuilu-uuni. Muut yleiset tyypit ovat rengaskuilu-uuni (Annular shaft kiln) ja kuilu-uuni sekasyötöllä (Mixed feed shaft kiln). (Stork ym.

2014, 22.) Kaksoiskuilu-uuni on yleisin moderneista uunityypeistä pääasiassa parhaan energiatehokkuutensa vuoksi. Kaksoiskuilu-uunien muita rakenteellisista ratkaisuista johtuvia hyötyjä ovat tulenkestävän vuorauksen valmistamisen halpuus, pienempi tukkeutumisriski ja useampien polttoaineiden soveltuvuus. Rumpu-uunien terminen hyötysuhde on selvästi huonompi kuin millään kuilutyypisellä uunilla. (Piringer 2017, 82.)

## 4 Epäsuorasti kuumennetun rumpu-uunin konsepti

VTT:n konseptiuunin tyypiksi kaikista vaihtoehdoista valikoitui rumpu-uuni monen tekijän johdosta. Konseptiuunin ideana on hiilineutraalin kalkin polttamisen ja sementin valmistamisen mahdollistaminen, joten uunityypin soveltuvuus hiilineutraaliuden mahdollistavien ratkaisujen implementointiin on avainasemassa. Rumpu-uuniin pystyttiin soveltamaan epäsuoraa sähkölämmitystä, joka uusiutuvaa sähköä käytettäessä poistaa energiapäästöt ja myös mahdollistaa tehokkaan hiilidioksidin talteenoton prosessista, kun kalsinoinnista syntyvä kaasuvirta ei sisällä polttimesta peräisin olevia palokaasuja.

Rumpu-uuni on myös monikäyttöisempi verrattuna muihin uunityyppeihin. Rumpu-uunille on paljon potentiaalisia käyttökohteita poltetun kalkin ja sementinvalmistamisen lisäksi ja uunin monikäyttöisyys mahdollistaa konseptin ratkaisujen demonstroinnin myös muissa sovelluksissa.

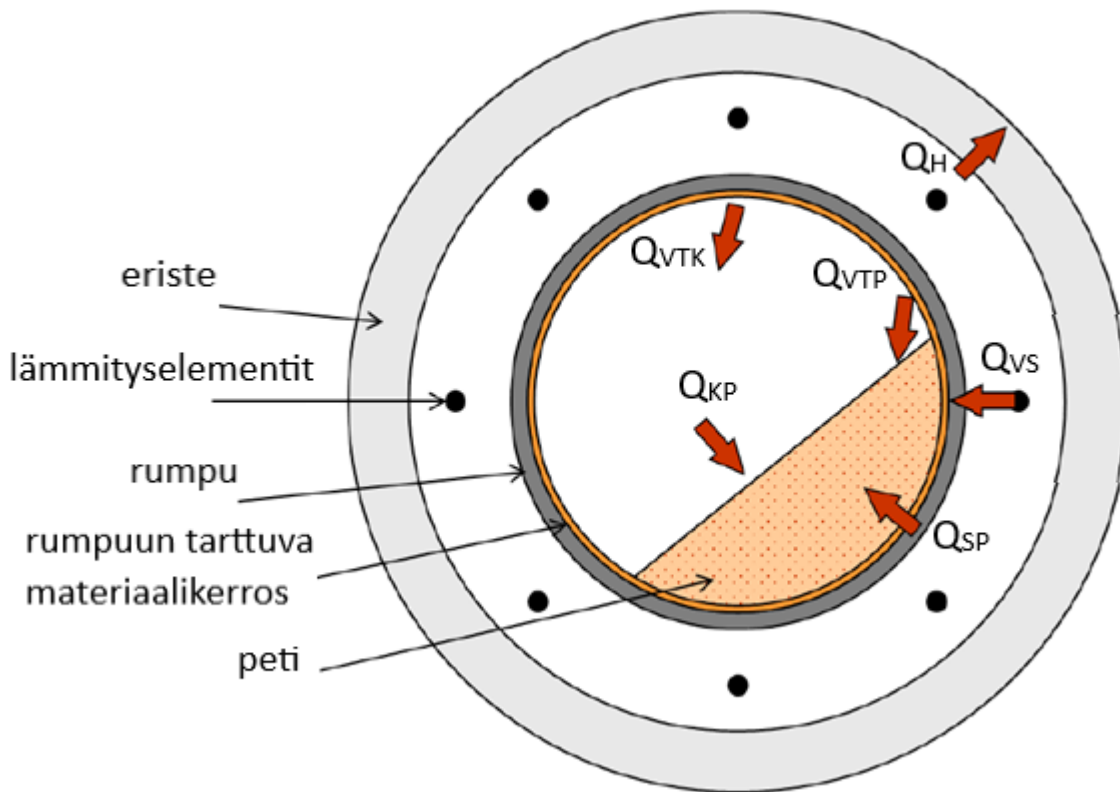
Rumpu-uunin tyypillisiin ominaisuuksiin kuuluu myös prosessin tasaisuus, helppokäyttöisyys ja tarkka säädettävyys. Ilmeisin rumpu-uunin haittapuoli on huonompi energiatehokkuus verrattuna kuilu-uuneihin. Tämä korostuu VTT:n rumpu-uunin tapauksessa, sillä uunissa ei ole kattavia esilämmitysratkaisuja. Toisaalta savukaasuhäviöiden puuttuminen epäsuoran lämmityksen johdosta kasvattaa energiatehokkuuseroa verrattuna poltinkäyttöisiin uuneihin. Kuitenkin edellä mainittujen hyötyjen yhteisvaikutus osoittaa rumpu-uunin valinnan paremmaksi ratkaisuksi kyseessä olevaan kokeelliseen tutkimus- ja pilotointikäyttöön.

VTT:n Decarbonate-projektiin kuuluva epäsuorasti sähköllä lämmitetty rumpu-uuni ELMO (Electric Mobile Rotary Kiln) eroaa tavanomaisista kalkki- ja sementtiteollisuudessa käytettävistä rumpu-uuneista pääasiassa vain pienemmän koon ja epäsuorasta lämmityksestä aiheutuvien rakenneterojen osalta. Uunien kokovaihtelu on suurta riippuen oleellisesti tarvittavasta tuotantokapasiteetista ja muista tekijöistä, mutta tavallisesti teollisen kokoluokan kalkkiuunien rummut ovat noin

150 m pitkiä ja halkaisijaltaan 3,3 m (Boateng 2008, 272). ELMO on noin 10 m pitkä ja nimensä mukaisesti siirrettävissä tarvittaessa. Uuni on rakennettu merikontin sisään, jolloin sen siirtäminen esimerkiksi asiakkaan oman tuotannon läheisyyteen on mahdollista.

Osa ELMO:n prosessiparametrissa on vastaavia kuin suorasti kuumennetuissa uuneissa, mutta ero lämmitystavassa, joka mahdollistaa tehokkaan päästöjen vähentämisen tuo mukanaan selkeästi eriäviä ominaisuuksia. Epäsuoran lämmityksen suurimpana hyötynä voidaan pitää tarkkaa lämpötilan ja uunin lämpötilaprofiilin säätämistä. Epäsuorasti lämmitetty uuni voidaan jakaa aksiaalisuunnassa useisiin lämmitysvyöhykkeisiin, joita voidaan tarkasti säätää toisistaan riippumatta (Boateng 2008, 12). Endotermisten reaktioiden kuten kalsinoinnin tapauksessa materiaalin lämmitystarve kasvaa äkillisesti siinä kohdassa uunia, kun kalsinointilämpötila saavutetaan. Lämmitystehon lisääminen tälle muutosalueelle tavallisella polttimella nostaa lämpötilaa myös uunin loppupäässä, missä materiaali on jo käytännössä täysin kalsinoitunut. Jo kalsinoituneen materiaalin altistaminen liialle lämpökuormalle voi aiheuttaa sintraantumista, josta aiheutuu usein ei-haluttuja vaikutuksia prosessille ja lopputuotteen laadulle. Epäsuoran lämmityksen uuneissa lämmitysvyöhykeratkaisun avulla voidaan vastaavaa ongelmaa lieventää.

Epäsuorasti kuumennetut rumpu-uunit ovat lämmönsiirtomekanismeiltaan selvästi eriäviä suoraan kuumennettuihin verrattuna ja yleisesti termiseltä hyötysuhteeltaan huonompia. Polttimella kuumennetussa uunissa päälämmönsiirtomekanismi on konvektio palokaasuista materiaaliin, mutta myös liekin säteilynä siirtyvä lämpö on merkittävää rummun loppupäässä. Epäsuorassa lämmityksessä tärkein lämmönsiirtomekanismi on säteily. Lämpö siirtyy säteilynä rummun ulkopuolella olevista lämmitysvastuksista säteilynä rumpuun ja rummusta suoraan säteilemällä materiaaliin tai välillisesti ensin rummun vapaan tilan kaasuihin ja kaasuista säteillen ja konvektiolla materiaaliin. Materiaalipatjan peittämällä rummun alueella lämmönsiirtomekanismina toimii johtuminen. Koska valtaosa lämmöstä siirtyy säteilynä rumpuun ja rummusta materiaaliin, tulisi rummun olla mahdollisimman emissiivinen. Usein uuden rummun pinnan emissiivisyys on pieni. Emissiivisyyttä voidaan kasvattaa oksidoimalla tai muuten karhentamalla rummun pinta. Epäsuorasti kuumennetun rummun lämmönsiirtomekanismit on esitetty kuviossa 7.



Kuvio 7. Epäsuorasti lämmitetyn rumpu-uunin lämmönsiirtomekanismit  $Q$  = lämmönsiirto,  $H$  = lämpöhäviö,  $V$  = sähkövastus,  $S$  = rumpun seinä,  $P$  = materiaalipeti,  $VT$  = rumpun seinän vapaa tila,  $K$  = kaasut (Katajisto 2020, 30, muokattu)

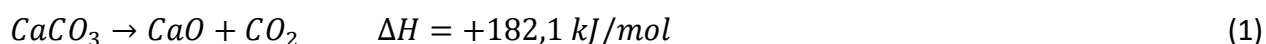
Lämpöhäviötä tapahtuu johtumalla vastustilasta eristekuoren lävitse ( $Q_H$ ) ja rumpun kummastakin päästä. Lämpöhäviötä tapahtuu myös uunista poistuvan kaasuvirran ja tuotemateriaalin mukana. Näitä häviöitä on mahdotonta täysin välttää, mutta niitä on edullista pyrkiä hyödyntämään mahdollisuuksien mukaan termisen hyötysuhteen nostamiseksi. Tavanomaisissa kalkkiuuneissa uunista poistuvan kalkkituotteen lämpöä käytetään palamisilman esilämmittämiseen ja poistuvaa kaasuvirtaa syötteen esilämmittämiseen. Epäsuorasti kuumennetun uunin tapauksessa ei palamisilmaa tarvita, joten poistuvan tuotteen lämmön talteenottoon on kehitettävä uusia ratkaisuja. (Katajisto 2020, 31.)

Epäsuoralla lämmityksellä aikaansaadaan korkea hiilidioksidikonsentraatio uunin kaasutilaan, kun uuniin ei tuoda palokaasuja, jotka laimentaisivat kalsinoinnista vapautuvaa hiilidioksidia. Tämä on

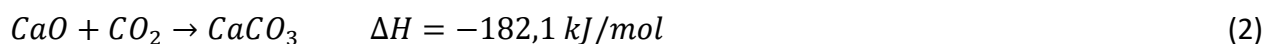
oleellista ja haluttua CCUS-ratkaisujen toteuttamista varten, mutta korkea hiilidioksidikonsentraatio on ongelmallista kalsinointireaktion kannalta. Kalsinoituvaa materiaalia ympäröivien kaasujen korkea hiilidioksidin osapaine nostaa kalsinointiin vaadittavaa lämpötilaa. Korkea hiilidioksidin osapaine voimistaa myös kalsiumoksidin karbonoitumista takaisin karbonaatiksi uunin viileämmissä osissa. Hiilidioksidi myös edistää sintraantumista, joka on ei-toivottu ilmiö lopputuotteen laadun ja prosessin kannalta. Käsiteltävän materiaalin sintraantuminen rummun seiniin heikentää merkittävästi lämmönsiirron tehokkuutta. (Katajisto 2020, 28, 30.) Kalsinointireaktio ilmiönä on käsitelty tarkemmin luvussa 5.

## 5 Kalsinointireaktio

Tässä työssä kalsinointireaktiolla tarkoitetaan kalsiumkarbonaatin hajoamista lämpötilan vaikutuksesta kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi. Kalsiumkarbonaatin kalsinoituminen tapahtuu kaavan 1 mukaisesti (Stanmore & Gilot 2005, 1709).

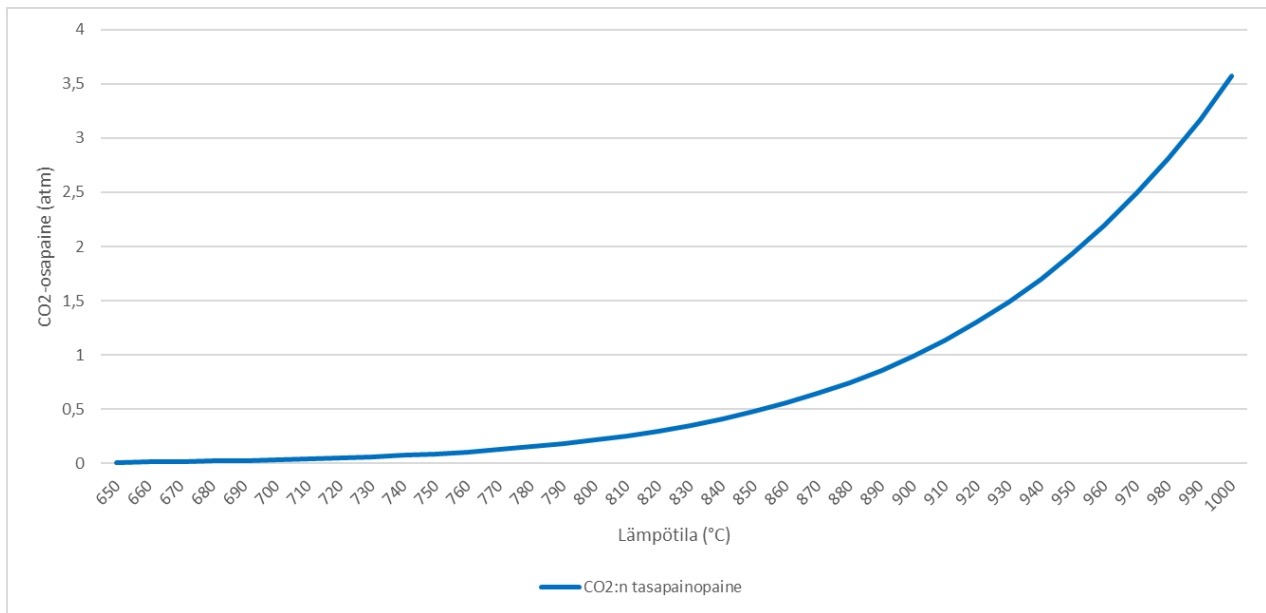


Kalsinoitumiselle vastakkaista reaktiota kutsutaan karbonoitumiseksi. Kalsinointireaktion vastareaktiona karbonoituminen on eksoterminen. Karbonoitumisreaktio tapahtuu kaavan 2 mukaisesti (Stanmore & Gilot 2005, 1725).



Kalsinointi ja karbonoituminen ovat tasapainoreaktioita, joita määrittää partikkelia ympäröivä hiilidioksidin osapaine. Kalsiumkarbonaatti kalsinoituu, jos sen termisestä hajoamisesta syntyvä hiilidioksidin paine on suurempi kuin sitä ympäröivä hiilidioksidin osapaine. Karbonoitumista tapahtuu kalsinoitumislämpötilaa alhaisemmissa lämpötiloissa, kun reaktion vaatimaa hiilidioksidia on saatavilla. Karbonaatioreaktion nopeus riippuu merkittävästi lämpötilasta. Karbonaatio on voimakainta yli 550 °C lämpötiloissa ja suuren CO<sub>2</sub>-osapaineen vaikutuksessa. Selvästi tätä alhaisemmissa lämpötiloissa ja CO<sub>2</sub>-osapaineen ollessa pieni, karbonaatioreaktio hidastuu merkittävästi. (Stanmore & Gilot 2005, 1727.)

Siksi rumpu-uunin tuotteen korkean kalsinointiasteen saavuttamisessa kalsiumoksidin mahdollisimman nopea jäähtytys kalsinointilämpötilaa selvästi alhaisempaan lämpötilaan ja tuotteen evakuointi korkean CO<sub>2</sub>-osapaineen vaikutuspiiristä on oleellista karbonoitumisen ehkäisemiseksi. Kuviossa 8 on esitetty hiilidioksidin osapaineen vaikutus kalsinointireaktion vaatimaan lämpötilaan. Kuvio 8 on tehty Bakerin (1962) määrittämän kaavan 3 pohjalta.



Kuvio 8. Hiilidioksin osapaineen vaikutus kalsinointilämpötilaan (tiedot, Baker 1962, 468)

$$\log P_{(atm.)} = 7,079 - \frac{38000}{4,574T} \quad (3)$$

Missä

$P_{(atm.)}$  CO<sub>2</sub>-tasapainopaine, yksikkönä atm = 101 325 Pa

T Lämpötila [K]

Yhtälö on logaritmisessa muodossa, mutta kuviota 8 varten on kuvaajan asteikot muutettu lineaarisiksi ja lämpötila celsiusasteiksi. Kalsinointireaktion tapahtumista voidaan edistää ja nopeuttaa nostamalla lämpötilaa tai laskemalla ympäröivää CO<sub>2</sub>-osapainetta. Kuviota 8 tarkastellessa kalsinointireaktio siis tapahtuu, kun ollaan pisteessä, joka sijaitsee CO<sub>2</sub>-tasapainopainekuvaajan oikealla puolella. Esimerkiksi CO<sub>2</sub>-osapaineen ollessa 1 atm, kalsinoitava materiaali ja ympäristö ovat

tasapainossa 900 °C lämpötilassa. Kalsinoitumien tapahtuu, jos lämpötilaa nostetaan. Karbonoitumista voi tapahtua, jos lämpötila laskee.

Kalsinoitumisreaktion vaatiman lämpötilan ja hiilidioksidin osapaineen välistä korrelaatiota on määritetty myös muiden tutkijoiden toimesta ja tuloksissa on eroavaisuuksia varsinkin matalissa ja korkeissa lämpötiloissa. (Stanmore & Gilot 2005, 1710; Katajisto 2020, 10.) Eri tahojen määrittämät yhtälöt kuitenkin vastaavat tarkasti toisiaan CO<sub>2</sub>-osapaineen alueella 0,2 - 1 atm, joka vastaa VTT:n rumpu-uunin toiminta-alueita. Siksi ei ole tarpeellista tarkastella ja vertailla eri yhtälöiden pieniä eroavaisuuksia, sillä ne sijoittuvat mainitun toiminta-alueen ulkopuolelle.

Käytännössä kalsinointi vaatii usein teoreettista minimiä selvästi korkeamman lämpötilan, sillä kalsinoitavan partikkelin pinnalle reaktiosta muodostunut hiilidioksidi ei laimennu ympäristöön välittömästi. Tällöin partikkelin pinnalla CO<sub>2</sub>-osapaine on keskimääräistä selvästi korkeampi ja partikkeli vaatii kalsinoituakseen korkeamman lämpötilan. Kun kalsinointi etenee partikkelin pinnasta kohti ydintä, on hiilidioksidin evakuointi partikkelin rakenteen sisältä vielä haastavampaa kuin pinnalta. Lisäksi partikkelikoon kasvattaminen vaikeuttaa lämmön siirtymistä partikkelin sisäosiin asti, vaikeuttaen kalsinointia. (Stanmore & Gilot 2005, 1717 - 1718; Commandre, Salvador & Nzihou 2007, 474.)

Myös kokonaispaineen nostaminen vaikeuttaa kalsinointireaktiota, vaikka ympäröivät kaasut eivät sisältäisi lainkaan hiilidioksidia. Paineen nostaminen ilmakehän painetta suuremmaksi ei nähtävästi estä kalsinoitumista täysin, vaan saattaa vain hidastaa sitä merkittävästi. (García-Labiano, Abad, De Diego, Gayán & Adánez 2002, 2390.) Reaktion merkittävä hidastuminen kuitenkin laskee tuotteen kalsinoitumisastetta, jos materiaalin viipymäaika korkeassa lämpötilassa ei ole riittävä. VTT:n rumpu-uunin tapauksessa kokonaispaineen vaikutus kalsinointiin verrattuna hiilidioksidin osapaineeseen on lähes merkityksetön, sillä uunissa ei odoteta esiintyvän merkittävää ylipainetta.

Kalsinoitavan raaka-aineen ominaisuuksista partikkelikoko ja huokoisuus ovat tärkeimmät kalsinointireaktioon vaikuttavat ominaisuudet (Stanmore & Gilot 2005, 1717, 1719). Kumpikin ominaisuuksista liittyy läheisesti hiilidioksidin poistumiseen partikkelin pinnalta, lämmönsiirtoon ja ominaispinta-alaan. Yksinkertaistettuna kunkin ominaisuuden kasvattaminen johtaa nopeampaan

kalsinointireaktioon. Kuitenkin todellisuudessa kalsinointireaktio on monimutkainen ja monivaiheinen prosessi eikä kalsinointireaktion luonnetta ja siihen vaikuttavia tekijöitä ymmärretä täysin laajasta tutkimuksesta huolimatta. Reaktion mallintamiseen on kehitetty useita erilaisia malleja. Mallien soveltuvuus reaktion mallintamiseen riippuu monista materiaalin ja reaktioympäristön tekijöistä ja soveltuvin malli on valittava aina tapauskohtaisesti. (García-Labiano ym. 2002, 2383; Stanmore & Gilot 2005, 1738.)

## 6 Kalsinointiasteen mittausmenetelmät

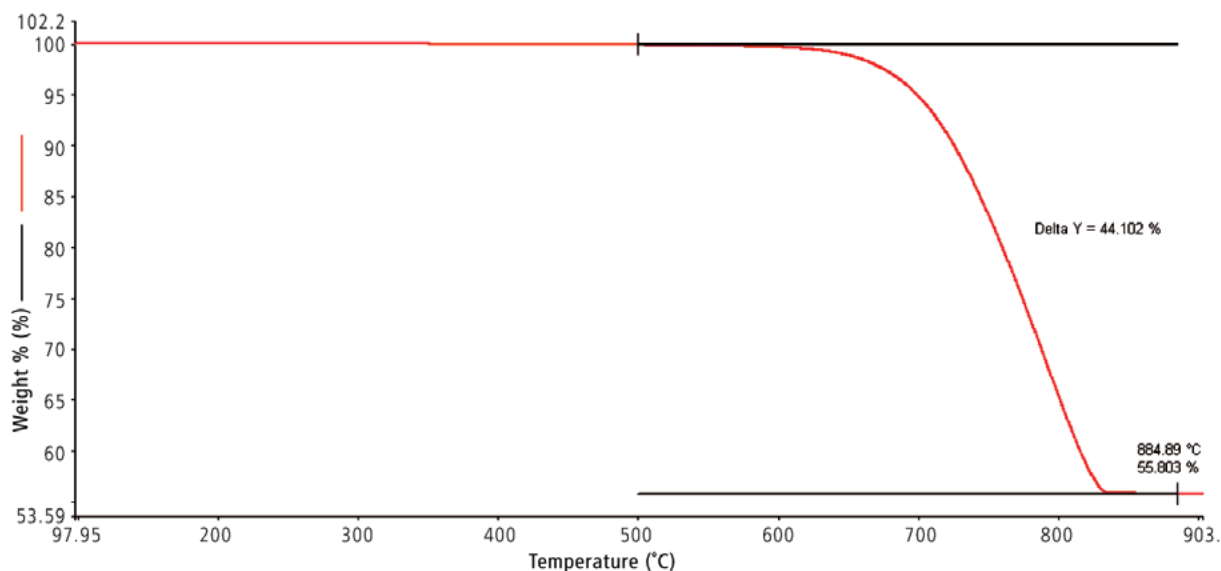
Kalsinointiasteen mittaamiseksi kalsiumkarbonaattipohjaisista materiaaleista on olemassa monia erilaisia mittausmenetelmiä. Tässä luvussa esiteltävistä menetelmistä ainoastaan suolahappoon perustuvat menetelmät on kehitetty pääasiassa kalsiumkarbonaatin määrittämistä varten. Muut mittausmenetelmät soveltuvat myös laajempialaiseen käyttöön, mutta niitä on sovellettu kalsiumkarbonaattipitoisuuden määrittämiseen.

### 6.1 Termogravimetria

Termogravimetria (TG) tai termogravimetrinen analyysi (TGA) tarkoittavat lämmön avulla aikaansaattua massan muutosta mitattavassa näytteessä, jota tarkastellaan ajan tai lämpötilan funktiona. Näyte altistetaan kontrolloidulle lämpötilaohjelmalle kontrolloidussa kaasuatmosfäärissä. Termogravimetrinen analyysin avulla pyritään samaan haluttua tietoa näytteestä. (Kett & Price 2016, 18; Thermogravimetric analysis (TGA) n.d.)

Termogravimetriaa voidaan käyttää näytteen kosteuden, liuotinpitoisuuden, haihtuvien aineiden, orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen määrittämiseen sekä koostumusanalyysiin ja näytteen termisen vakauden määrittämiseen. Myös kuumalle altistuvien materiaalien elinkaarianalyysiä voidaan tehdä termogravimetrillä tarkastelemalla näytteen massahäviötä erilaisten lämpötilaohjelmien vaikutuksesta. (Kett & Price 2016, 29 - 30.)

Termogravimetristä analyysiä tehdään laitteen tuottaman käyrän avulla, joka esittää näytteen massan joko lämpötilan tai ajan funktiona. Kuviossa 9 on esitetty puhtaan kalsiumkarbonaatin kalsinointuminen kalsiumoksidiksi ja sitä vastaava TG-käyrä.



Kuvio 9. Puhtaan CaCO<sub>3</sub>:n kalsinointi termogravimetrissä. (Thermogravimetric analysis (TGA) n.d.)

Kuviossa 9 tapahtuva näytteen massahäviö johtuu CaCO<sub>3</sub>:n kalsinoitumisesta ja näytteen massa pienenee reaktiosta vapautuvan hiilidioksidin poistuessa näytteestä. Massahäviöksi on saatu 44,102 %, joka vastaa hyvin teoreettista hiilidioksidin poistumisen aiheuttamaa massahäviötä kalsinoitumisreaktiossa.

Termogravimetrillä tehtävän koostumusanalyysin perusteella pyritään määrittämään tuntemattoman aineen koostumus identifioimalla tunnettuja lämmön vaikutuksesta tapahtuvia kemiallisia reaktioita tai olomuodonmuutoksia. Esimerkiksi jos tuntemattoman näytteen TGA-käyrässä esiintyy Kuviota 9 vastaava 650 - 850 °C välillä tapahtuva massamuutos, voidaan näytteen epäillä sisältävän kalsiumkarbonaattia. TG ei siis itsessään tunnista alkuaineita tai yhdisteitä, vaan näytteen koostumusta voidaan arvioida vertaamalla TG-käyrää tunnettuihin lämpötilasidonnaisiin kemiallisiin reaktioihin ja olomuodonmuutoksiin.

Aineen termisellä vakaudella tarkoitetaan tässä työssä sen kykyä vastustaa termistä hajoamista, jotta sen olomuoto tai ominaisuudet, kuten lujuus eivät muuttuisi. Termisen vakauden määrittäminen on yksi termogravimetrian käyttökohteista. Olomuodonmuutoksen määrittämistä termogravimetrisesti voidaan hyödyntää esimerkiksi sovelluksissa, joissa fluidi ja siihen liuenneet aineet on pidettävä halutussa olomuodossa saostuma- tai kondenssiongelmien vuoksi. TG-käyrästä voidaan tarkasti määrittää lämpötila-alue, jossa kyseiset haasteet ilmenevät. Kun prosessin sujuvuuden

vaatima lämpötila voidaan määrittää tarkasti, myös energiatehokkuus paranee liiallisen lämmittämisen vähentyessä. (Kett & Price 2016, 27.)

Usein TG-laitteissa näytetilaa huuhdellaan pienellä kaasuvirtauksella, jotta näytteen termisestä hajoamisesta syntyvät kaasut poistuvat ja näytteen kaasuatmosfääri pysyy vakiona läpi mittauksen. Tähän käytettävä kaasu, eli ajokaasu voi olla inertti tai reaktiivinen, esimerkiksi typpi tai happi. (Kett & Price 2016, 19.) Kaasuatmosfäärillä voidaan esimerkiksi erottaa epäorgaanisten yhdisteiden terminen hajoaminen ja orgaanisen hiilen palaminen toisistaan ja tarkastella niiden aiheuttamia massahäviöitä erikseen.

TG-käyrä antaa arvokasta informaatiota, kun tutkitaan tuntematonta materiaalia. Näytteen lämpötilasidonnaisten massahäviöiden määrittämistä voidaan hyödyntää tuntemattomien materiaalien ja reaktioiden tunnistamiseen ja analyysiin. Jos tutkittavan näytteen sisältämät aineet tunnetaan, voidaan usein näyte altistaa suoraan tietylle lämpötilalle, jolla aikaansaadaan haluttu reaktio näytteessä. Kun näyte ja siinä mahdollisesti tapahtuvat reaktiot ja olomuodonmuutokset ovat tunnettuja, TG-käyrän sijasta voi riittää näytteen massan kirjaaminen ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn. Tällaisia mittauksia ovat esimerkiksi kosteuspitoisuuden määrittäminen ja tunnetun kalsiumkarbonaattimateriaalin kalsinointiasteen mittaaminen.

## 6.2 Hiilimääritys

Hiilimäärityksellä tarkoitetaan tässä työssä polttomenetelmää, jossa poltettavan näytteen hiilisältö määritetään palokaasuista infrapunasäteilyä hyödyntäen. Laitteisiin on usein yhdistetty mahdollisuus mitata rikkipitoisuutta ja mahdollisesti myös vetypitoisuutta, perustuen myös infrapunasäteilyyn. Kyseisistä laitteista käytetään usein nimityksiä C S analyzer, C H S analyzer tai suomeksi rikkihiilianaalysaattori.

Hiili- ja rikkipitoisuus ovat tärkeitä sementin ja poltetun kalkin laatua määrittäviä ominaisuuksia. Sementti- ja kalkkiteollisuudessa käytetäänkin laajasti polttomenetelmään perustuvia rikkihiilianaalysaattoreita, joissa on mahdollisuus samanaikaisesti mitata näytteen hiili-, että rikkipitoisuus. Hiilimäärityksen avulla voidaan laskea näytteen kalsinointiaste. Rikin määrä sementissä määrittää betonin kemiallista kestävyyttä ja siksi rikkipitoisuuden tarkka määrittäminen on oleellista. Poltetussa kalkissa rikki on epäpuhtaus, jonka liiallisen pitoisuuksien esiintymistä täytyy valvoa mittaamalla.

(Carbon and Sulfur in Lime 2014; Don't Suffer your Sulfur in Portland Cement with the SC832 2022.) Seuraavaksi on esitetty rikkihiilianalyysaattorin yleinen toimintaperiaate.

Epäorgaanisille näytteille tarkoitetuissa laitteissa näytettä kuumennetaan induktiivisesti puhtaassa happiatmosfäärissä. Epäorgaanisilla materiaaleilla lämpötilat voivat olla yli 2000 °C, sillä hiili- ja rikki- pitoisuudet ovat yleensä pieniä ja halutaan varmistua, että näyte lämpenee kauttaaltaan riittävästi. (ELEMENTRAC CS-d 2022; ELEMENTRAC CS-i 2022.) Lämmön vaikutuksesta näytteessä oleva hiili ja rikki oksidoituvat hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi sekä rikkidioksidiksi. Ajokaasuna toimiva happi kuljettaa palokaasut mukanaan pölysuodattimen ja kuivatusyksikön lävitse. Kuivauksen jälkeen kaasujen rikkioksidi mitataan ei-dispersiivisen infrapunaspektrometrimenetelmän (non-dispersive infrared spectrometry, NDIR) avulla. Tämän jälkeen kaasut kulkevat lämmitetyn katalyytin lävitse, jossa mahdollinen CO oksidoituu CO<sub>2</sub>:ksi ja SO<sub>2</sub> muunnetaan SO<sub>3</sub>:ksi. Rikkitrioksidi suodetaan pois kaasuista, jonka jälkeen CO<sub>2</sub> mitataan NDIR-menetelmällä. Viimeisenä mittalaitteena on virtausmittaus, joka on tarkoitettu ajokaasun säätämiseen ja seurantaan. (844 Series Combustion Analyzer 2022; ELEMENTRAC CS-i 2022.)

### 6.3 XRF-analyysi

Röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence) eli XRF on alkuaineanalyysiin yleisesti käytettävä tekniikka, jolla voidaan tehdä laadullista tai määrällistä analyysiä näytteen koostumuksesta. Laite toimii lähettämällä röntgensäteilyä, joka on riittävän voimakasta irrottamaan näytteen alkuaineiden sisemmiltä kuorilta elektroneja. Syntynyt elektronivajaa atomi pyrkii kohti energiaminimiä. Tämän seurauksena ulommalta kuorelta siirtyy elektroneja täyttämään sisemmille kuorille syntyneet aukot. Siirtyessään sisemmälle kuorelle elektroni menettää potentiaalienergiaa, joka vapautuu alkuaineelle karakteristisena röntgensäteilynä. Tämä säteily havaitaan analyysaattorin detektorissa, jonka avulla määritetään näytteen alkuainekoostumus. (Laine-Ylijoki, Syrjä & Wahlström 2003, 16; Ridanpää 2011, 32.)

XRF-analyysaattoreita on kahta pääluokkaa, energia- ja aallonpituusdispersiiviset analyysaattorit. Näiden pääero on tavassa, jolla laitteen detektori vastaanottaa ja analysoi näytteen lähettämää röntgensäteilyä. Aallonpituusdispersiivisessä analyysaattorissa ennen detektoria on kollimaattori, joka yhdensuuntaistaa kaiken vastaanotettavan säteilyn ja ohjaa sen analyysikiteelle. Analyysikide jakaa ja erottelee säteilyn eri aallonpituudet toisistaan. Erotettu aallonpituus kulkee vielä toisen

kollimaattorin lävitse saapuessaan detektorille. Detektorilla siis havaitaan vain tiettyä erotettua röntgenspektrin aallonpituutta kerrallaan, joka vastaa tietyn alkuaineen karakteristista säteilyä. Energiadisersiivisen analysaattorin detektori ei erottele aallonpituuksia toisistaan, vaan suodattaa niitä erilaisin keinoin. Suodatetun säteilyn energiamäärä kvantifioidaan sen synnyttämän sähköisen jännitteen avulla detektorissa. Tietyllä aallonpituudella emittoitu energiamäärä korreloi siis näytteessä kyseistä aallonpituutta lähettävän alkuaineen määrän kanssa. (Laine-Ylijoki ym. 2003, 17.)

Aallonpituusdispersiiviset XRF-analysaattorit ovat tarkempia, yleensä vain laboratorioympäristössä esiintyviä laitteita, jotka soveltuvat myös kvantitatiiviseen analyysiin. Energiadisersiiviset analysaattorit ovat resoluutioltaan heikompia, halvempia ja vähemmän komplekseja laitteita kuin aallonpituusdispersiiviset analysaattorit. XRF-analyysiä käytetään monessa sovelluskohteessa nopeaan näytteen tunnistamiseen ja muuhun laadulliseen analyysiin, johon energiadisersiivisen analysaattorin resoluutio on riittävä. Energiadisersiivinen analysaattori on myös laitteena muun muassa kokonsa ja käytettävyytensä puolesta kenttäkelpoinen, toisin kuin aallonpituusdispersiiviset laitteet. (Laine-Ylijoki ym. 2003, 17.)

## 6.4 Suolahappomenetelmät

Suolahappoon perustuvia kalsiumkarbonaattipitoisuuden määrittämiseen tarkoitettuja menetelmiä on olemassa kahta pääluokkaa. Perinteisempi menetelmä perustuu suolahapon ja kalsiumkarbonaatin keskinäisessä reaktiossa syntyvän hiilidioksidimäärän tilavuuden mittaamiseen. Toinen menetelmä mittaa myös näytteessä olleen karbonaatin määrää hiilidioksidin avulla mitaten syntyvän hiilidioksidin aiheuttamaa painetta. Kumpikin menetelmä perustuu kalsiumkarbonaatin ja suolahapon väliseen reaktioon, joka on esitetty kaavassa 4.



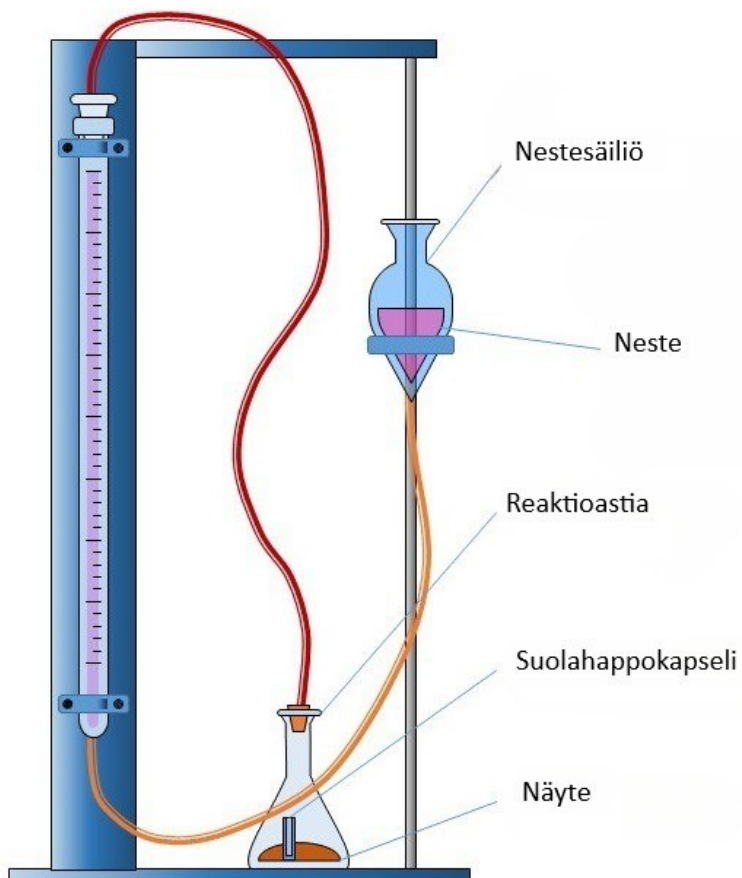
Reaktioyhtälöstä nähdään, että yhtä moolia kalsiumkarbonaattia kohden syntyy yksi mooli hiilidioksidia. Tätä yhteyttä hyväksikäyttäen voidaan kaavassa 5 esitetyn ideaalikaasun tilanyhtälön avulla määrittää näytteen alkuperäinen karbonaattimäärä syntyneen hiilidioksidin avulla.

$$PV = nRT \quad (5)$$

Missä

P	paine [Pa]
V	tilavuus [m <sub>3</sub> ]
n	ainemäärä [mol]
R	moolinen kaasuvakio = 8,3145 J/(mol*K)
T	lämpötila [K]

Kuten kaavasta nähdään, hiilidioksidin ainemäärän mittaamiseen vaikuttavat tekijät ovat paine, lämpötila ja tilavuus. Eli tilavuutta mittaava menetelmä täytyy kalibroida ympäröivään paineeseen ja lämpötilaan. Painetta mittaava menetelmä täytyy myös kalibroida reaktioastian tilavuuteen ja lämpötilaan. Kuviossa 10 on esitetty eräs sovellus hiilidioksidin syrjäyttämän tilavuuden mittaamiseen perustuvasta laitteesta.

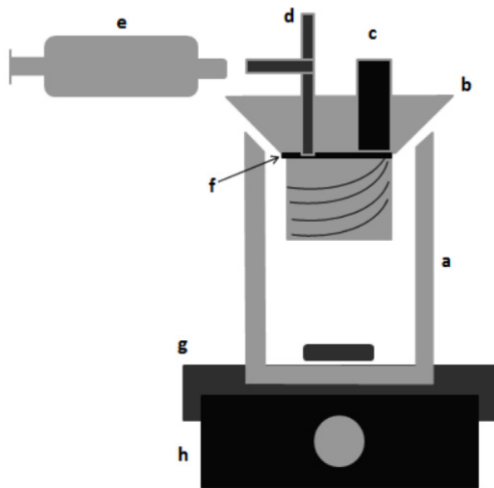


Kuvio 10. Tilavuusperusteinen kalsimetri (López 2019, muokattu)

Kuviossa 10 esitetty mittalaite koostuu kuviossa nimetyistä osista sekä nestepatsaan tilavuutta ilmaisevasta mitta-asteikosta vasemmassa laidassa. Ennen mittausta reaktioastiaan valmistellaan mitattava näyte ja suolahappoa sisältävä kapseli. Kapseli pitää suolahapon erillään näytteestä, kunnes koe aloitetaan. Nestesäiliön korkeutta muuttamalla nestepinta mitta-asteikossa nollataan ennen koetta. Kun halutaan aloittaa mittaus, suolahappokapseli kaadetaan reaktioastian sisällä ja reaktioastian sisältöä sekoitetaan jatkuvasti koko kokeen ajan, jotta koko näyte saadaan altistumaan ja reagoimaan hapon kanssa. Sekoittaminen voidaan tehdä käsin ravistamalla tai esimerkiksi magneettisekoittajalla. Kun reaktioastiasta alkaa vapautua hiilidioksidia, se aiheuttaa paine-eron nestepatsaan yläpinnan ja ilmakehän paineessa olevan nestesäiliön nestepinnan välille, joka syrjäyttää nestettä mittaputkessa. Koska mitattava muuttuja on tilavuus, tulee lämpötila ja paine pitää vakioina mittauksen aikana. Siksi muodostuvan hiilidioksidin paine pidetään ilmakehän paineessa liikuttamalla nestesäiliötä jatkuvasti samalle tasolle mittaputken nestepinnan kanssa. Tällöin neste ei kohdistaa hydrostaattista painetta hiilidioksidin, joka vastustaisi hiilidioksidin vapaata laajentumista ilmakehän paineeseen. Kun nestepinnan liike mittaputkessa lakkaa, on reaktio päättynyt ja nestesäiliö lukitaan paikalleen ja mitta-asteikolta luetaan hiilidioksidin syrjäyttämä tilavuus. (Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent Volumetric Calcimeter method 2020, 7 - 8.)

Painetoimisen mittalaitteen tapauksessa vakiona pidettävät muuttujat ovat lämpötila ja tilavuus, joissa reaktio tapahtuu. Esimerkiksi jos reaktioastia vaihdetaan tilavuudeltaan eriävään, on laite kalibroitava uudelleen muuttuneelle tilavuudelle. Niin paine- kuin tilavuustoimisen laitteen tuloksiin vaikuttaa myös hiilidioksidin liukeneminen veteen tai happoon, joka riippuu lämpötilasta ja hiilidioksidin osapaineesta. Liukenemiseen vaikuttaa myös käytettävän hapon määrä, jonka merkittävästi muuttuessa on laite kalibroitava uudelleen. Eli jokainen mittalaite on kalibroitava yksilöllisesti toimintaympäristöönsä. (Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent Volumetric Calcimeter method 2020, 7.)

Kuviossa 11 on esitetty erään painetta mittaavan kalsiumkarbonaattipitoisuuden määrittämiseen tarkoitetun laitteen periaatekuva.



Kuvio 11. Painetta mittaavan kalsimetrin osat (a: reaktioastia, b: kierteellinen kansi, c: painemittaus, d: kolmitieventtiili, e: injektori, f: O-rengas, g: reaktioastian tuki, h: magneettisekoitin) (Şenlikci, Doğu, Eren, Çetinkaya & Karadağ 2015, 25, muokattu)

Laitetta käytetään seuraavasti: näyte ja magneettisauva, jota sekoitin pyörittää, asetetaan reaktioastiaan ja kansi kierretään kiinni. Astian paine tasataan ilmakehän paineeseen kolmitieventtiilillä. Kolmitieventtiili käännetään asentoon, jossa injektori ja astia ovat yhteydessä. Suolahappo lisätään reaktioastiaan injektorilla ja kolmitieventtiili suljetaan. Magneettisekoitin käynnistetään ja tarkastellaan paineen nousua astiassa. Kun paine on saavuttanut maksimin, otetaan lukema ylös, jonka jälkeen koe voidaan päättää. (Şenlikci ym. 2015, 25.)

Suolahappoon perustuvat kalsiumkarbonaattia mittaavat menetelmät on luotu alun perin maaperäanalyysiin ja ne on tarkoitettu enemmän suuntaan antavaan maaperän kalkkikivipitoisuuden määrittämiseen, jossa useiden prosenttienkin virhe tuloksessa on hyväksyttävää. (Lamas, Irigaray, Oteo & Chacón 2005, 8; Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent Volumetric Calcimeter method 2020, 11.)

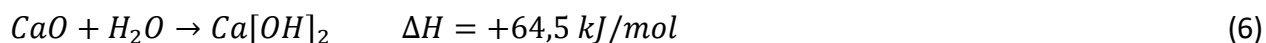
Tilavuuteen perustuvat menetelmät vaativat käyttäjältä osaamista kemikaalien kanssa työskentelestä paitsi työturvallisuuden, mutta myös menetelmän tarkkuuden varmistamiseksi. Menetelmän virheillettius on vahvasti sidoksissa käyttäjän ammattitaitoon ja olosuhteisiin. Useimmat paineen mittaamiseen perustuvat karbonaattipitoisuuden mittalaitteet on tarkoitettu kenttäkäyttöön, jolloin laitteisto koostuu käytännössä reaktioastiasta, siihen kiinnitetystä painemittarista sekä keinoista lisätä suolahappo astiaan. Sekoitus tapahtuu käsin. Painetoimisien laitteiden absoluuttisesta

tarkkuudesta löytyy niukasti tietoa. Löytyvissä tutkimuksissa menetelmää usein verrataan tilavuusperusteisiin mittalaitteisiin ja arvioidaan, kuinka hyvin tulokset saadaan vastaamaan niillä saatuja tuloksia. Tuloksia pidetään hyvinä, jos menetelmien välillä löytyy hyvä vastaavuus. Tästä voidaan olettaa, että painetoimisten mittalaitteiden tarkkuus ei ole ainakaan selvästi parempi kuin tilavuusperusteisten, sillä sitä ei koskaan tavoitella.

Suolahappomenetelmän soveltamisesta teollisiin karbonaattituotteisiin ei ole saatavilla tutkimustietoa. Myös tämä havainto menetelmien heikon tarkkuuden lisäksi vahvistaa muodostunutta käsitystä menetelmien soveltumattomuudesta tai epäolennaisuudesta teollisuuskäytössä. Siksi opinäytetyössä päädyttiin tarkastelemaan muita menetelmiä potentiaalisempina vaihtoehtoina rumpu-uunin tuotteen kalsinointiasteen mittaamiseksi.

## 7 Reaktiivisuus

Tässä opinäytetyössä reaktiivisuudella tarkoitetaan kalsiumoksidin kykyä reagoida veden kanssa ja muodostaa kalsiumhydroksidia kaavan 6 mukaisesti (Commandre ym. 2007, 476).



Reaktio liittyy useisiin poltetun kalkin käyttökohteisiin, esimerkiksi sementin ja laastien valmistukseen, kaustisointiin sellun valmistamistuksessa ja savukaasujen puhdistamiseen. Reaktiivisuuden tarkoituksenmukainen taso ja tasalaatuisuus ovat prosessien toiminnalle oleellisia ja siksi reaktiivisuus on tärkeä poltetun kalkin laatua määrittävä ominaisuus.

Reaktiivisuuden mittaamiseen on kansallisissa standardeissa sovellettu jonkin verran hapon neutraloimiseen perustuvia menetelmiä. Nämä perustuvat kalsiumhydroksidin emäksisyyteen ja sen neutralointikykyyn mittaamiseen. Kuitenkin selvästi yleisin tapa poltetun kalkin reaktiivisuuden mittaamiseksi perustuu kaavassa 6 esitetyn kalkin sammuttamisen eksotermisyyden tarkasteluun. Mittauksessa kalsiumoksidituotetta sekoitetaan standardiolosuhteissa veden kanssa ja reaktion eksotermisyyden aiheuttamaa lämpötilan nousua tarkastellaan ajan funktiona. Tarkastelusta voi-

daan mitata kaksi ominaisuutta; saavutettu maksimilämpötila ja sen, tai muun määritetyn lämpötilan saavuttamiseen kulunut aika. (Potgieter, Potgieter-Vermaak & Floribert Mulaba-Bafubiandi 2002, 67; Commandre ym. 2007, 476.)

Tässä työssä reaktiivisuusmittaus toteutettiin standardin SFS-EN 459-2:2021 mukaisesti, sillä eurooppalainen standardi on laajasti käytössä ja kyseisen standardin menetelmillä määritetään rakennuskalkkituotteiden laatuvaatimukset standardissa EN 459-1:2015 määritettyjä tuoteluokkia varten. Standardin SFS-EN 459-2:2021 reaktiivisuusmittausmenetelmä perustuu kalsiumoksidin hydrataation eksotermisyyden tarkasteluun. Mittauksessa tarkastellaan, kuinka nopeasti lämpötila reaktion vaikutuksesta nousee 60 °C:seen ja tuoteluokille on määritetty enimmäisaika, jossa lämpötila täytyy saavuttaa.

## 8 Toteutus ja tulokset

Opinnäytetyön alustavan ideana oli jonkin suolahappoon perustuvan kalsinointiasteen mittalaitteen hankinta, käyttöönotto ja integrointi osaksi analyysitoimintaa. Toimeksiantaja oli saanut idean mahdollisesta laitehankinnasta asiakaskontaktin kautta. Opinnäytetyön alussa tehdyn selvitystyön tuloksena kuitenkin huomattiin, että suolahappoon perustuva mittalaite ei ole soveltuvin vaihtoehto Jyväskylän VTT:n yksilöllisiin tarpeisiin, eikä myöskään yleisesti teollisten kalkkituotteiden laadunvarmistukseen. Suolahappoon perustuvat laitteet ovat lähes yksinomaan maaperätutkimukseen tarkoitettuja ja tarkkuudeltaan kohtalaisen heikkoja, mittausvirheen ollessa useita prosentteja. Lisäksi muut laitteen ominaisuudet, kuten käyttäjältä edellytettävä kemiallinen osaaminen ja herkkyys ympäristötekijöille osoittivat laitteen soveltumattomaksi toimeksiantajan käyttöön.

### 8.1 XRF-analyysi

Toimeksiantaja on tähän asti määrittänyt kalkkituotteiden kalsinointiasteen epäsuorasti XRF-analyysin avulla tarkastelemalla kalsiumin määrää tuotteessa. Kalsinointireaktiossa kalsiumin määrä kiintoaineessa pysyy vakiona, mutta hiilidioksidin poistuessa kalsiumin suhteellinen massaosuus kiintoaineessa kasvaa. Tämän ilmiön avulla kalsiumia tarkastelemalla voidaan kalsinointiaste määrittää.

Esimerkiksi puhtaan kalsiumkarbonaatin massasta 40 % on kalsiumia, kun taas kalsinointituotteen, eli puhtaan kalsiumoksidin massa on 71,5 % kalsiumia. Jos raaka-aine sisältää muuta kuin kalsiumkarbonaattia, täytyy kalsiumkarbonaatin pienempi osuus koko näytteestä ottaa huomioon laskennassa. Kaavan 7 avulla voidaan laskea aineen kalsiumpitoisuus, joka on alkuperäisen raaka-aineen  $\text{CaCO}_3$ -pitoisuuden ja kalsinointiasteen funktio. Kaavassa myös oletetaan, että raaka-aine ei sisällä kalsiumoksidia ennen kalsinointia.

$$\left(1 - \frac{CD}{100}\right) \times \text{CaCO}_3\% \times \frac{M_{Ca}}{M_{\text{CaCO}_3}} + \frac{CD}{100} \times \text{CaCO}_3\% \times \frac{M_{Ca}}{M_{\text{CaO}}} = \text{Ca}\% \quad (7)$$

Missä

CD	Kalsinointiaste (Calcination degree) [%]
$\text{CaCO}_3\%$	$\text{CaCO}_3$ -pitoisuus raaka-aineessa [%]
$M_{Ca}$	Kalsiumin moolimassa = 40,08 g/mol
$M_{\text{CaCO}_3}$	Kalsiumkarbonaatin moolimassa = 100,09 g/mol
$M_{\text{CaO}}$	Kalsiumoksidin moolimassa = 56,08 g/mol
Ca %	Tuotteen kalsiumpitoisuus [%]

Kun raaka-aineena on 99,5  $\text{CaCO}_3$ -% kalsiumkarbonaatti saadaan 0 % ja 100 % kalsinointiasteilla kalsiumpitoisuuksiksi 39,8 % ja 71,11 %. Kyseistä tutkimuskäyttöön tarkoitettua kalsiumkarbonaattikemikaalia käytettiin työssä XRF-analyysin ja termogravimetrian referenssimateriaalina ja siihen viitataan jatkossa termillä  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ . Vastaavat luvut laskettuna aidosta kalkkiviraaka-aineesta, jonka kalsiumkarbonaattipitoisuudeksi on arvioitu 97 % ovat 38,8 % ja 69,3 %. Kyseisestä raaka-aineesta käytetään myöhemmin termiä  $\text{CaCO}_3, 97\%$ . Näitä teoreettisia pitoisuuksia verrattiin XRF-analyysin tuloksiin.

Analyysit tehtiin energiadiispersiivisellä Niton XL3t 900s XRF-analyysaattorilla. XRF-analyysit tehtiin neljästä eri materiaalista: 0 % kalsinoitunut  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ , 100 % kalsinoitunut  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ , 0 % kalsinoitunut  $\text{CaCO}_3, 97\%$  ja 100 % kalsinoitunut  $\text{CaCO}_3, 97\%$ . Näistä materiaaleista valmistettujen näyt-

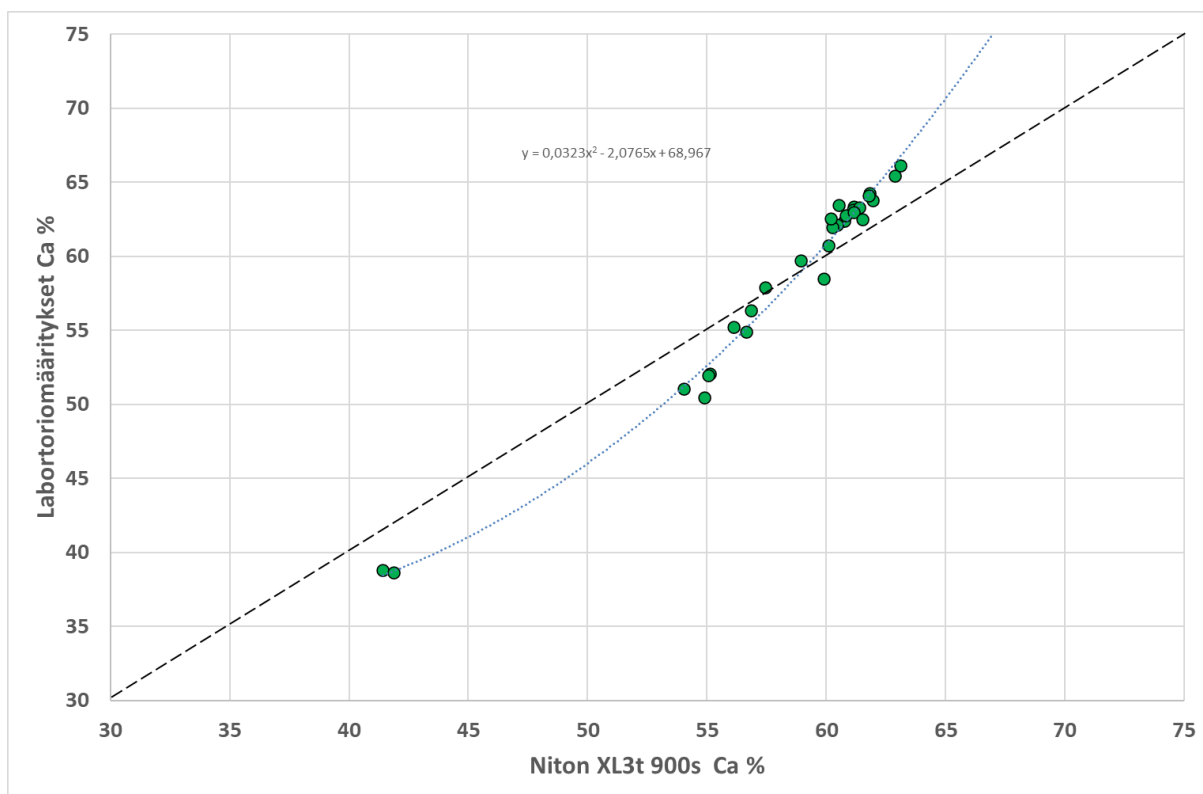
teiden kalsinointi tehtiin muhveliuunissa vastaavasti kuin työssä tehdyt termogravimetriset mitaukset. Termogravimetrinen mittausmenetelmä on esitetty luvussa 8.2. Näytteet käsiteltiin ja analysoitiin vastaavin käytäntein, joita on käytetty koeajojen aikana rumpu-uunin tuotteen ja raaka-aineen analysointiin. XRF-tulokset kokonaisuudessaan on esitetty Liitteessä 1. Pelkät kalsiumpitoisuudet verrattuna aiemmin teoreettisesti määritettyihin pitoisuuksiin on esitetty kuviossa 12.

<b>Kalsiumpitoisuus (%)</b>			
<b>Näyte</b>	<b>Teoreettinen</b>	<b>XRF</b>	<b>Erotus</b>
Raaka-aine, CaCO <sub>3</sub> 99,5 %	<b>39,8</b>	<b>46,2</b>	<b>6,4</b>
Täysin kalsinoitu, CaCO <sub>3</sub> 99,5 %	<b>71,1</b>	<b>69,4</b>	<b>-1,7</b>
Raaka-aine, CaCO <sub>3</sub> 97 %	<b>38,8</b>	<b>42</b>	<b>3,2</b>
Täysin kalsinoitu, CaCO <sub>3</sub> 97 %	<b>69,3</b>	<b>64,2</b>	<b>-5,1</b>

Kuvio 12. XRF-analyysillä määritetyt kalsiumpitoisuudet

Teoreettiset ja XRF-tulokset poikkeavat toisistaan merkittävästi. Tuloksista voi mahdollisesti tulkita virheen olevan osittain ennustettavissa. Pienillä kalsiumpitoisuuksilla XRF näyttää liian korkeita pitoisuuksia ja suurilla pitoisuuksilla liian pieniä. Mahdollisen ennustettavuuden tarkempi selvittäminen ei kuitenkaan ollut oleellista, sillä tulosten poikkeama mahdollisen pitoisuusriippuvaisen ennustettavuuden läsnäollessakin on huomattava. Näin ollen olemassa olevien XRF-analyysimenetelmien tarkastelu ja kehittäminen rajattiin pois opinnäytetyöstä. Jos Kuviossa 12 esitetyt tulokset olisivat olleet lupaavampia, olisi työssä tarkasteltu XRF:llä samoja näytteitä, joita mitattiin termogravimetrisesti ja tarkasteltu tarkemmin näiden yhteiskäytön potentiaalia.

Vastaavia pienillä pitoisuuksilla liian suuria ja suurilla pitoisuuksilla liian pieniä tuloksia on havaittu myös aiemmin verrattaessa koeajojen näytteistä Niton XL3t 900s -laitteella saatuja tuloksia ulkoisessa laboratoriossa tehtyihin mittauksiin. Laboratoriomittaukset on tehty standardimenetelmin tarkemmalla aallonpituusdispersiivisellä XRF-analysointilaitteella. Vertailun tulokset on esitetty kuviossa 13. Kuvion mittaukset on tehty rumpu-uunilla tuotetusta poltetusta kalkista tai sen raaka-aineena toimineesta kalkkikivestä. Kukin kuvion piste edustaa yhtä näytettä.



Kuvio 13. Niton vs. laboratorio XRF-tulokset

Parasta mittaustarkkuutta tarvitaan 60 - 70 % Ca-pitoisuusalueella, joka vastaa tuotteilta vaadittavaa korkean kalsinointiasteen aluetta. Korkean kalsinointiasteen alueella on uunin säätäminen tarkkaa, ja pienien tarkoituksenmukaisten muutosten tekeminen ei ole mahdollista usean prosentin virhemarginaalin omaavilla kalsinointiastetuloksilla. Kuten kuvaajasta nähdään, Nitonilla tehdyistä mittauksista ei voi luotettavasti erottaa näitä pieniä merkityksellisiä muutoksia korkean kalsinointiasteen näytteistä.

## 8.2 Termogravimetria

Kalsinointiasteen mittaamisen pääpaino työssä suuntautui termogravimetriaan monen tekijän vaikutuksesta. Termogravimetrian soveltaminen oli kirjallisuuskatsauksen perusteella sekä toimeksiantajan resurssit ja tarpeet huomioiden paras vaihtoehto. Termogravimetria on selvästi yleisin kalsinointiasteen määrittämiseen käytetty menetelmä tutkimuskäytössä, esimerkiksi kalsinointireaktion kinetiikkaa tai kalsiumoksidin reaktiivisuutta tutkittaessa, joka puhuu menetelmän soveltuvuuden puolesta. Oikean TGA-laitteen hankinta Jyväskylän toimipisteeseen pelkän kalsinointiasteen tarkastelemiseen havaittiin perusteettomaksi, sillä VTT:n toisessa toimipisteessä on

TGA-laite ja sitä voidaan tarvittaessa käyttää tarkempaan ja monipuolisempaan analyysiin. Jyväskylän tarpeet fokuoitetvat koeajoihin helposti intergroitumiseen, riittävään tarkkuuteen ja käytön helppouteen, jotta tulosten tarkkuus, mittauksen onnistuminen tai nopeus eivät riipu merkittävästi mittauksen tekijästä. Nämä tarpeet kyettiin tyydyttämään kehittämällä muhveliuunia ja analyysivaakaa hyödyntävät mittauskäytännöt kalkkituotteiden termogravimetrisiä mittauksia varten.

Työssä käytettiin muhveliuunia Nabertherm LT24/12/P330 sekä analyysivaakaa Mettler Toledo XS205 DR. Analyysivaaka on kalibroitu ja tarkkuudeltaan varmasti riittävä, jotta sitä ei voida pitää merkittävänä virhelähteenä mittauksissa. Vaa'an tarkkuuteen vaikuttavat myös ympäristötekijät, kuten vaa'an alusta ja ympäristön lämpötila. Vaa'assa on automaattikalibrointi, joka huomioi ympäristön lämpötilan, eikä vaakapöydän puuttumisella havaittu olevan vaikutusta mittaustarkkuuteen. Mittaukset tehtiin lämmittämällä uuni haluttuun lämpötilaan ja esikuumentamalla käytettävät upokkaat. Upokkaaseen mitattiin näyte ja upokkaan sekä näytteen yhteismassa sekä näytteen massa kirjattiin ylös. Näytettä pidettiin uunissa ja halutun viipymäajan kuluttua näytteet otettiin eksikaattoriin jäähtymään ennen punnitusta. Upokas punnittiin täytenä ja tyhjänä, joiden erotuksena saatiin näytteen massa uunituksen jälkeen. Upokkaat punnittiin, jotta voitiin tarkastella mahdollista upokkaan massamuutosta ja sen vaikutusta mittaustarkkuuteen. Upokkaiden massa uunituksessa kasvoi poikkeuksetta, keskimäärin noin 3,5 mg. Nousun oletettiin johtuvan epätäydellisestä upokkaan puhdistamisesta, jolloin näytettä jäi upokkaaseen. Tämän oletuksen pohjalta voitiin upokkaan massamuutos jättää huomiotta, sillä upokkaan massan nousu ei vaikuta upokkaan ja näytteen yhteismassojen kautta laskettuun massahäviöön, jonka avulla kalsinointiaste määritettiin.

Ensimmäisen mittauskerran lämpötilaksi asetettiin 815 °C ja täyteen kalsinoitumiseen riittävää viipymäaikaa tarkasteltiin käyttäen samaa 99,5 % kemikaalikalsiumkarbonaattia, jota käytettiin XRF-analyysissä. Näytekooksi valittiin  $5 \pm 0,1$  g. Samaa näytekokoa käytettiin jokaisessa opinnäyte-työssä tehdyssä mittauksessa.  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ :sta valmistettiin 4 osanäytettä, joiden viipymäajat olivat 0,5 h, 1 h, 1,5 h ja 2 h. Vasta 2 h -näytteen massahäviö oli tulkittavissa täysin kalsinoituneeksi. Viipymäajan tarkastelu toistettiin lämpötilassa 950 °C oikealla kalkkikivimateriaalilla, sillä  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$  esitti sintraantumiskäyttäytymistä, jota ei havaittu kalkkikivinäytteillä. Sintraantuminen oletettavasti hidastaa kalsinoitumista merkittävästi, koska se vaikeuttaa lämmönsiirtoa näytteen sisäosiin

sekä vaikeuttaa vapautuvan hiilidioksidin poistumista, joka nostaa hiilidioksidin osapainetta näytteessä. Sintraantumisen pääsyy oli todennäköisesti kemikaalin erittäin pieni partikkelikoko ja tasainen partikkelikokojakauma. Oikealla kalkkikivimateriaalilla havaittiin, että 0,5 h viipymäaika on riittävä 950 °C:ssa.

Menetelmän todenmukaisuutta tarkasteltiin  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ :n avulla, sillä sen käyttö referenssimateriaalina oli toteutuskelpoisen ja tarkin vaihtoehto termogravimetrinen menetelmän tarkasteluun. Kaikissa kokeissa oletettiin näytteen massahäviön muodostuvan ainoastaan kalsinointireaktiossa vapautuvasta hiilidioksidista, eli näytteiden oletettiin sisältävän vain kalsiumkarbonaattia, kalsiumoksidia ja inerttejä aineita. Tämä oletus on perusteltu myös kalkkikiviraaka-aineiden ja rumpu-uunilla tuotettujen tuotteiden tapauksessa, sillä epäsuora kuumentamistapa ei kontaminoi tuotetta orgaanisella materiaalilla, toisin kuin tavanomainen poltinkäyttöinen rumpu-uuni, jossa esimerkiksi palamattoman polttoaineen mukana voi päätyä orgaanista hiiltä tuotteeseen. Lisäksi kaikki näytteet analysoitiin pikakosteusmittarilla, jotta voitiin varmistua, ettei näytteiden mahdollinen kosteus kasvata havaittua massahäviötä merkittävästi. Kaikkien näytteiden kosteus oli välillä 0,1 - 0,25 %. Kosteuden merkitys mahdollisena mittaustuloksien systemaattisen virheen aiheuttajana huomioitiin, mutta tarkempia, luotettavammin kvantifioitavia kosteusmittauksia ei tehty, sillä ne koettiin tarpeettomaksi tavoiteltavan tarkkuuden silmissä.

Jotta referenssimateriaalia voidaan käyttää termogravimetrian todenmukaisuuden määrittämiseen, on ensin määritettävä  $\text{CaCO}_3, 99,5\%$ :n teoreettinen massahäviö täyden kalsinoitumisen vaikutuksesta. Materiaalin täydestä kalsinoitumisesta johtuva massahäviö voidaan laskea kaavan 8 mukaisesti, kun tunnetaan materiaalin kalsiumkarbonaattipitoisuus.

$$\frac{CD}{100} \times \frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \times \frac{CaCO_3\%}{100} = CO_2\% \quad (8)$$

Missä

CD Kalsinointiaste (Calcination degree) [%]

$M_{CO_2}$  Hiilidioksidin moolimassa = 44,01 g/mol

$M_{CaCO_3}$  Kalsiumkarbonaatin moolimassa = 100,09 g/mol

CaCO <sub>3</sub> %	CaCO <sub>3</sub> -pitoisuus raaka-aineessa [%]
CO <sub>2</sub> %	Vapautuneen hiilidioksidin määrä, eli näytteen massahäviö [%]

Sijoittamalla kaavaan kalsinointiasteeksi 100 % ja kalsiumkarbonaattipitoisuudeksi 99,5 %, saadaan CaCO<sub>3,99,5</sub> %:n teoreettiseksi massahäviöksi 43,75 %. Termogravimetrisesti määrittämällä kuuden CaCO<sub>3,99,5</sub> % -osanäytteen massahäviöiden keskiarvoksi saatiin 43,92 %. Toistotarkkuutta tarkasteltiin laajennetulla 95 % luotettavuusvälillä, jolloin tulokseksi saatiin 0,075 %. Toistotarkkuus määritettiin laskemalla keskihajonta ja kertomalla se kahdella, sillä toistetut mittaukset ovat hyvin usein normaalisti jakautuneita ja 95 %:a normaalijakauman arvoista asettuu välille ± 2 x keskihajonta (Laadukkaan mittaamisen perusteet 2011, 37).

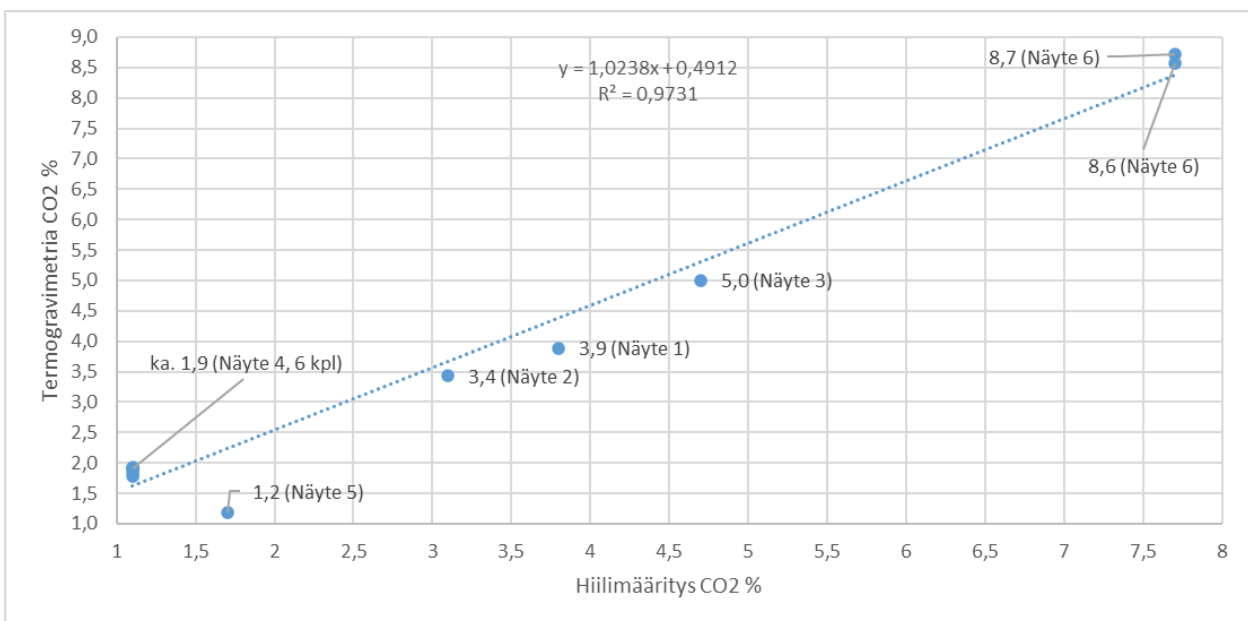
CaCO<sub>3,99,5</sub> % -näytteiden mittauksessa havaittu mahdollinen systemaattinen virhe tiedostettiin ja kokeita jatkettiin tuotenäytteiden mittauksilla. Toistotarkkuutta tarkasteltiin myös todellisella tuotenäytteellä. Kaikki työssä mitatut tuotenäytteet ja niille ulkoisen laboratorion hiilimäärityksellä mitatut CO<sub>2</sub> -massaprosentit on esitetty taulukossa 3. Termogravimetrisen mittaamenetelmän vertausmittauksena käytettiin hiilimääritystuloksia ja tavoitteena oli saada niihin riittävän tarkasti ja säännöllisesti vertautuvia tuloksia, kuitenkin koeajotilannetta vastaavilla, realistisilla työskentelytavoilla.

Taulukko 3. Laboratoriossa tehdyn hiilimäärityksen tulokset.

Hiilimäärityksen tulokset	
	CO <sub>2</sub> [%]
Näyte 1	<b>3,8</b>
Näyte 2	<b>3,1</b>
Näyte 3	<b>4,7</b>
Näyte 4	<b>1,1</b>
Näyte 5	<b>1,7</b>
Näyte 6	<b>7,7</b>
Näyte 7	<b>8,1</b>

Kaikki taulukon 3 tuotenäytteet on tuotettu rumpu-uunilla samasta CaCO<sub>3,97</sub> % raaka-aineesta, jota käytettiin myös XRF-mittauksissa. Tuotenäytteet ovat peräisin joulukuussa 2021 ajetusta koeajorupemasta. Tuotenäytteellä tehtävään aidompaan toistotarkkuuden tarkasteluun valittiin näytettä 4, joka vastaa 98,5 % kalsinointiastetta, kun raaka-aineen CaCO<sub>3</sub>-pitoisuus oli 97 %. Kyseinen näyte

valittiin toistotarkkuuden tarkasteluun sen erittäin korkean kalsinointiasteen vuoksi, sillä näytteellä saadaan pienin mahdollinen realistinen massahäviö uunituksessa, jolloin voidaan olettaa epävarmuustekijöiden vaikutuksen olevan suurimmillaan. Näytteestä 4 valmistettiin kuusi osanäytettä, joiden massahäviön keskiarvoksi saatiin 1,87 % ja toistotarkkuudeksi 0,12 % 95 %:n luottamusvälillä. Myös näytteen 4 tapauksessa on syytä epäillä systemaattista virhettä, sillä todenmukaisuus on selvästi huonommalla tasolla kuin toistotarkkuus. Systemaattisen virheen graafiseksi tarkastelemiseksi kuviossa 14 on esitetty kaikki tuotenäytteistä termogravimetrisesti saadut tulokset ja niiden korrelaatio hiilianalyysituloksiin.



Kuvio 14. Termogravimetriset mittaukset verrattuna hiilimääritykseen

Mittausten korrelaation tarkastelu valittiin 1 - 8 % CO<sub>2</sub>-pitoisuusvälille toisaalta näytteiden saatavuuden vuoksi, mutta näytteitä oli tässä tapauksessa saatavilla juuri oleelliselta pitoisuusväliltä, sillä koeajon tulokset olivat olleet jo hyvällä tasolla. 1 - 8 % CO<sub>2</sub>-pitoisuusväli vastaa kyseessä olevan raaka-aineen tapauksessa 88,8 - 98,5 % kalsinointiastetta. Mittausmenetelmän tarkkuuden merkitys tämän alueen ulkopuolella on huomattavasti vähäisempi, sillä pienemmän kalsinointiasteen omaava tuote on useimmiten kelvotonta ja tällöin pelkkä kelvottomuuden toteaminen riittää. Kun lähestytään absoluuttista kalsinointiastetta ja uunin suorituskyvyn rajoja, on tarkempi mittaus ja kyky uunin säätämiseen tuotteessa tapahtuvien pienten muutosten avulla oleellista.

Kuviossa 14 saatiin hyvä korrelaatio termogravimetrinen ja hiilimääritystuloksien välille  $R^2$ -arvon ollessa 0,9731. Näytteen 4 osanäytteiden avulla aiemmin tarkastellun toistotarkkuuden pienen merkityksen kokonaisepävarmuudessa voi havaita myös graafisesti kuviosta. Kaikki tulokset saivat termogravimetrisesti määritettynä suurempia arvoja verrattuna hiilimääritykseen, paitsi näyte 5. Näyte 5 voidaan mahdollisesti tulkita karkeaksi virheeksi, sillä kaikki muut tulokset, mukaan lukien raaka-aineista tehdyt määritykset antoivat systemaattisesti liian suuria tuloksia.

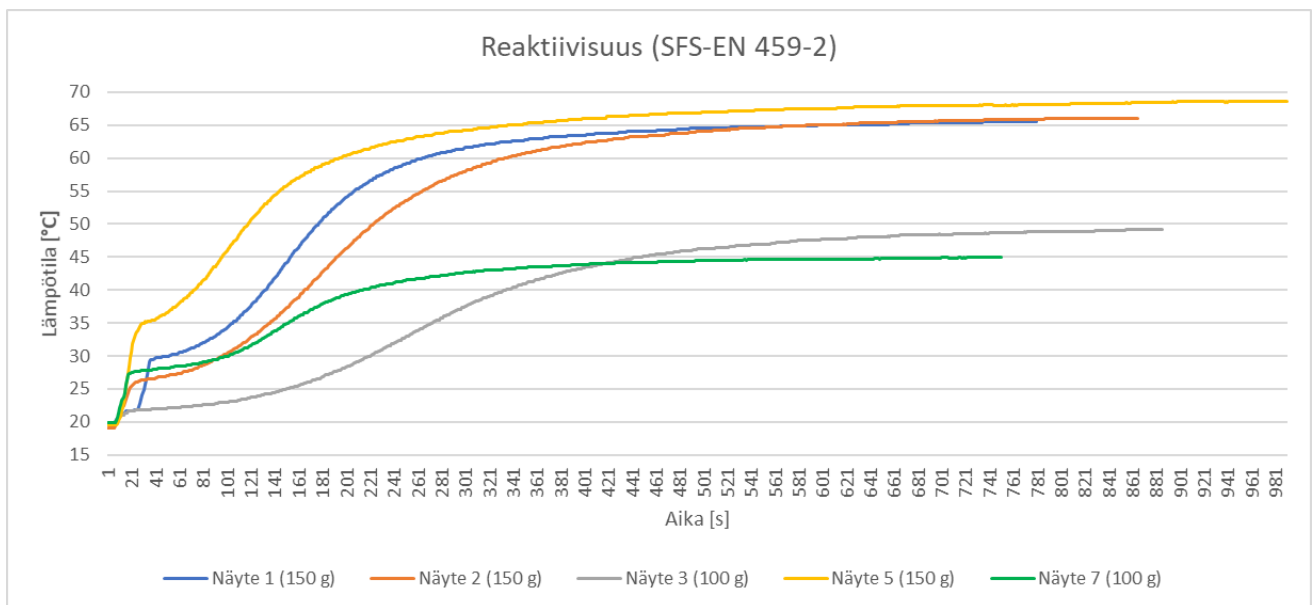
Tulosten perusteella on aiheellista epäillä suurempien arvojen johtuvan itse näytteestä. Aiemmin mainitun näytteisiin varastoinnissa päässeen kosteuden lisäksi kalsiumoksidin karbonoitumista kalsiumkarbonaatiksi ilmakehän hiilidioksidille altistumisen vaikutuksesta pidettiin todennäköisenä odotettua suurempien tulosten aiheuttajana.

Kalkkinäytteiden näytteenottoon ja varastointiin oli hankittu tilavuudeltaan 1 l peltisiä maalipurkkeja. Peltipurkkien nähtävänä ongelmana on niiden tiiveyden heikkeneminen heti ensimmäisen avauskerran jälkeen. Kaikki tässä työssä käytetyt näytteet olivat käyneet ulkoisessa laboratoriossa hiilimäärityksessä sekä XRF-analyysissä ja näytteet oli analysoitu myös VTT:n omalla XRF:llä. Eli näytepurkkeja oli auottu useasti ja näytteet ovat altistuneet näytteenkäsittelyn aikana vapaasti ilmakehälle todennäköisesti useiden kymmenien minuuttien ajan. Lisäksi näytteet olivat noin 4 kk vanhoja, joka kasvattaa karbonoitumisen ja kosteuden esiintymisen todennäköisyyttä näytteessä. Maalipurkin kansi ja siihen vastaava purkin tiivistepinta epämuodostuvat jo ensimmäisellä avauskerralla niin merkittävästi, että purkki ei ole enää ilmatiivis. Yleisesti muussa näytteenotossa käytössä on paremmin uudelleensuljettavat muoviset näyteastiat. Peltisen astian käyttöön on päädytty tippuvasta tuotevirrasta otettavien kalkkinäytteiden korkean lämpötilan vuoksi, jota tavalliset muoviastiat eivät kestä.

Termogravimetrinen mittaustavan systemaattista virhettä on mahdollista pyrkiä kompensoimaan tehtyjen mittausten perusteella, mutta se nähtiin tarpeettomaksi, sillä mittausten tarkkuus on jo riittävällä tasolla ja toimenpiteet kohdennetaan oletettuun virhelähteeseen. Kaikilla 0 - 98,5 % kalsinointiastevälillä olevilla näytteillä saatiin alle prosentin mittausrvirhe verrattuna hiilianalyysituloksiin ja  $\text{CaCO}_3$ , 99,5 %:n tapauksessa alle 0,2 %:n virhe verrattuna teoreettiseen arvoon. Seuraavia koeajoja varten hankitaan kokeeksi erilaisia lämmönkestäviä näyteastioita, joihin otetaan rinnakkaisnäytteitä näyteastian vaikutuksen tarkastelemiseksi.

### 8.3 Reaktiivisuus

Rumpu-uunin tuotteita varten luotu reaktiivisuusmittausmenetelmä toteutettiin Standardin SFS-EN 459-2:2021 mukaisesti, kuten luvussa 7 todettiin. Tarvittavat komponentit ja laitteet mittaukseen hankittiin ja kootun mittalaitteiston standardinmukaisuus varmistettiin standardissa määritetyin menetelmin. Kuviossa 15 on esitetty reaktiivisuusmittaukset näytteistä 1, 2, 3, 5 ja 7. Näyte 7 valittiin matalaa kalsinointiastetta edustavaksi näytteeksi korvaamaan näytettä 6 näytteen riittämättömyyden vuoksi. Näytteen 7 hiilimäärityksessä saatu CO<sub>2</sub>-pitoisuus oli 8,1 %, kun näytteen 6 oli 7,7 %.



Kuvio 15. Reaktiivisuusmittausten tulokset

Kuvion selitteessä näytteen numeron perässä lukee käytetyn näytteen määrä grammoina. Standardin mukaan 150 g ± 0,5 g kalsiumoksidituotetta sekoitetaan 600 g ± 1 g:aan vettä. Näytteiden 3 ja 7 tapauksessa jouduttiin käyttämään 100 g:aa tuotetta, sillä näytteitä ei ollut riittävästi. Vain näytteitä, joita käytettiin sama määrä, voidaan verrata keskenään.

Opinnäytetyössä tarkoituksena ei ollut tutkia tuotteiden reaktiivisuutta ja siihen vaikuttavia tekijöitä, vaan luoda reaktiivisuuden tarkastelemiseen mittauskäytäntö ja todentaa se rumpu-uunin koeajojen käyttöön soveltuvaksi. Kuitenkin tehdyistä koemittauksista voidaan nostaa esille muu-

tama oleellinen seikka. Näytteitä 5, 1 ja 2, joiden CO<sub>2</sub>-pitoisuudet olivat 1,7 %, 3,8 % ja 3,1 % tarkasteltaessa huomataan, että näytteiden reaktiivisuus ei riipu pelkästään kalsinointiasteesta. Kalkkituotteiden reaktiivisuuden tunnuslukuna käytetään standardissa SFS-EN 459-1 aikaa, jossa tuote saavuttaa 60 °C lämpötilan. Tätä aikaa merkitään symbolilla t<sub>60</sub>. Eli korkean loppulämpötilan lisäksi on oleellista, kuinka nopeasti se saavutetaan. Tästä esimerkkinä toimii näytteet 1 ja 2. Näytteet saavuttavat saman loppulämpötilan, mutta näyte 1 huomattavasti nopeammin, vaikka näytteen kalsinointiaste on pienempi kuin näytteellä 2. Näytteitä 7 ja 3 verrattaessa huomataan myös, että pienemmän kalsinointiasteen omaavan näytteen 7 lämpötilan kasvu on aggressiivisempaa taantuen kohtalaisen nopeasti 44 °C tasolle. Näytteet saavuttavat 44 °C:n lämpötilan samanaikaisesti, mutta näyte 3:n lämpötila jatkaa kasvua hitaasti. Todennäköisesti näyte 3 on sintraantunut uunissa ja pienentynyt reaktiopinta-ala hidastaa hydrataatioreaktiota.

Kalkkituotteen reaktiivisuuteen kalsinointiasteen lisäksi vaikuttaa siis kalsiumoksidin mikrorakenne, sillä reaktiivisuus on kalsiumoksidin mikrorakennetta ilmentävä makroskooppinen ilmiö. Mikrorakennetta kuvaavia ja siten reaktiivisuutta määritteleviä ominaisuuksia ovat partikkelin pintatekstuuri, huokoisuus ja ominaispinta-ala. (Moropoulou, Bakolas & Aggelakopoulou 2000, 633.) Näihin kalsiumoksidin ominaisuuksiin taas vaikuttaa kalsinointiolosuhteet, kuten kaasuatmosfääri, lämpötila ja sintraantuminen (Commandre ym. 2007, 478 - 479). Koska reaktiivisuus riippuu merkittävästi muista muuttujista kuin kalsinointiasteesta, on oleellista, että rumpu-uunin koeajojen aikana on mahdollisuus testata tuotteen reaktiivisuutta ja tehdä muutoksia tulosten pohjalta jo saman koeajon aikana.

#### **8.4 Mittausmenetelmien integrointi koeajoihin**

Yksi opinnäytetyön tutkimuskysymyksistä oli selvittää, miten kehitetyt mittausmenetelmät saadaan integroitua sujuvaksi osaksi rumpu-uunin koeajotoimintaa. Tarkoituksena oli luoda mittausmenetelmät, joilla saavutetaan riittävä tarkkuus, ilman operaattorien työkuorman kohtuutonta kasvattamista ja että mittausten tarkkuus, luotettavuus ja nopeus eivät olisi kriittisesti riippuvaisia käyttäjän ammattitaidosta. Termogravimetrinen kalsinointiasteen mittaus ja reaktiivisuusmittaus täyttävät tyydyttävästi nämä kriteerit, sillä menetelmien käyttö ei vaadi normaalin huolellisen ja tarkan työtteen lisäksi mitään erityistaitoja tai -koulutusta.

Tavallisesti koeajojen aikana otetut näytteet analysoidaan noin kerran päivässä. Rumpu-uunilla ajettavat taseet ovat olleet noin 6 h pituisia, jolloin kerralla analysoidaan yleensä vähintään 4 näytettä. Tarkastellaan seuraavaksi analyysimenetelmien työkulkuja ja niiden yhteen nivoutumista 4:n näytteen näytemäärällä.

### **XRF-analyysi**

XRF-analyysin yksittäisen mittausrupeaman työkulku koostuu analysaattorin esilämmittämisestä, näytteiden valmistelemisesta, mittaamisesta ja analysoitujen näytekapselien varastoisesta. Esilämmitys kestää 10 min, jonka aikana ehtii valmistella ensimmäisen näytteen. Jokainen näyte analysoidaan kolmesta kohdasta ja lopullinen tulos ilmoitetaan näiden keskiarvona. Jokainen kohta analysoidaan neljällä eri suodattimella, joista kukin on tarkoitettu eri alkuainejoukon havaitsemiseen. Jokaisen suodattimen läpi analysoidaan 60 s ajan, jolloin yhden näytteen mittauksen kesto muodostuu 12 min. Mittaajan täytyy siirtää näytettä analysaattorissa kahdesti mittauksen aikana, 4 min välein, jotta näyte tulee mitattua kolmesta eri kohdasta. XRF-analyysin työkulku etenee luonnollisesti niin, että edellisen näytteen ollessa mittauksessa pystyy valmistelevaan seuraavan näytteen. Tällöin analyysin kokonaiskestoksi neljällä näytteellä muodostuu noin tunti.

### **Termogravimetria**

Termogravimetrisen mittauksen työkulku rakentuu näytteiden valmistamisesta ja punnitsemisesta, lämpökäsittelystä, näytteiden poistamisesta uunista, jäädyttämisestä eksikaattorissa sekä punnituksesta ja upokkaiden puhdistamisesta. Yhden näytteen valmistelu kestää noin 3 min ja käsittelyyn lämpökäsittelyn jälkeen kuluu myös noin 3 min. Lämpökäsittely kestää 30 min ja riittävä jäähdytysaika on 15 min.

Muhveliuunissa voidaan käsitellä kerralla useampia näytteitä ja näytteiden laittaminen uuniin ja pois ottaminen uunista voi tapahtua joustavasti, riippumatta muista näytteistä. Opinnäytetyössä lämpökäsiteltiin keskimäärin 10:tä näytettä samanaikaisesti, mutta suurempikin määrä on mahdollinen. Näytteiden riippumattomuus toisistaan tuo hyödyllistä muunneltavuutta työkulkuun, kun tarvittaessa pidempi työrupeama voidaan jakaa osiin. Koeajon aikana muhveliuuni tulee olemaan lämpimänä ympärivuorokautisesti, jolloin näytteitä voi tuoda joustavasti lämpökäsittelyyn.

4:n näytteen mittaamiseen kuluva minimiaika on noin 70 min. Kuitenkin aktiivista aikaa on vain näytteiden käsittelyyn ja eksikaattoriin laittamiseen kuluva aika, yhteensä noin 25 min. Kalsinointiasteen mittaaminen termogravimetrisesti sisältää siis huomattavasti vähemmän aktiivista työaikaa kuin XRF-analysointi, ollessaan kokonaiskestoltaan hieman pidempi.

## **Reaktiivisuus**

Reaktiivisuusmittauksen työkulku koostuu näytteen ja mittauslaitteiston valmistelusta, itse mittauksesta ja välineiden puhdistamisesta seuraavaa mittausta varten. Myös reaktiivisuusmittauksen tapauksessa ennen ja jälkeen mittauksen tehtävät toimet kestävät likimain yhtä pitkään, noin 10 min kumpikin. Mittauksen oletettavana kestonä voidaan pitää maksimissaan kuviossa 15 esitettyjen mittausten kesto, sillä noin 15 minuutin kuluttua kaikkien näytteiden lämpötila on käytännössä vakiintunut maksimiarvoonsa. Mahdollisesti mittausten kesto voi lyhentyä, sillä useiden kalkkituotteiden laatuvaatimuksena reaktiivisuudelle standardissa SFS-EN 459-1 on  $t_{60} < 10$  min ja joidenkin kalkkituotteiden valmistajien vaatimukset ovat selvästi kovempia kuin standardin, jopa  $t_{60} < 5$  min. 15 min mittausajalla yhden näytteen reaktiivisuusmittauksen kestoksi tulee noin 35 min, josta aktiivista on 20 min.

## **Työkulkujen limittäminen**

Mahdollisuus XRF-mittausten limittämiseen muiden mittausten kanssa tehokkuuden nostamiseksi ja ajan säästämiseksi on hyvin rajallinen, sillä mittaamiseen ei kuulu lainkaan passiivista aikaa, jonka voisi hyödyntää muuhun toimintaan. Reaktiivisuus- ja termogravimetriamittausten tapauksessa työkulkujen limittämisellä pystytään hyvin hyödyntämään kummankin mittauksen passiivista osuutta. Lisäksi mittaukset pystyttiin sijoittamaan samaan tilaan, jolloin aikaa ei kulu tarpeettomiin siirtymiin. Lämpökäsittelyn aikana ehtii tehdä yhden reaktiivisuusmittauksen alusta loppuun ja seuraavan reaktiivisuusmittauksen voi aloittaa sillä aikaa, kun lämpökäsittelyt näytteet jäähtyvät eksikaattorissa. Jäähtyneiden näytteiden punnitsemisen aikana reaktiivisuusmittaus ehtii päättyä ja punnitsemisen jälkeen jatketaan neljän näytteen tapauksessa vielä kahden jäljelle jääneen näytteen reaktiivisuusmittauksilla.

Reaktiivisuus- ja termogravimetriamittausten työkulujen limittäminen onnistuu siis erittäin tehokkaasti, ottaen huomioon, että reaktiivisuusmittaus on tulevaisuudessa välttämätön täysin uusi mittaustapa ja termogravimetria on vain uusi menetelmä kalsinointiasteen mittaamiseen. Siksi on oleellista, miten hyvin termogravimetria liittyy reaktiivisuusmittauksen työkulkuun, eikä toisin päin. Reaktiivisuusmittausten tekeminen on kohtalaisen aikaa vievää. Useiden näytteiden mittaamiseen kuluu helposti useita tunteja. Kuitenkin menetelmän standardin mukaisena pitäminen rajoittaa mahdollisuudet mittaamisen nopeuttamiseen pieniksi.

## 9 Johtopäätökset ja pohdinta

VTT:n vetämän Decarbonate-hankkeen tavoitteena on kehittää ja demonstroida tuotantoteollisuuden hiilineutraloimiseen soveltuvia sähköistämisen ja CO<sub>2</sub>-talteenoton keinoja. Hankkeessa on keskitytty runsaasti kalsiumoksidia, eli poltettua kalkkia tai sen johdannaisia käyttäviin aloihin, joita ovat esimerkiksi sementti-, sellu- ja terästeollisuus. Hankkeen pääkonseptilaitteena toimii sähköllä epäsuorasti kuumennettu rumpu-uuni, jolla pyritään valmistamaan hiilineutraaleja kalkkituotteita uusiutuvan sähkön ja CO<sub>2</sub>-talteenoton avulla.

Rumpu-uunin tarkoituksena on hiilineutraalin tuotannon mahdollistavien ratkaisujen koeistaminen pilottikokoluokassa. Pilottikokoluokan laitteena rumpu-uunin tarkoituksena on viedä kehitettyjä ratkaisuja lähemmäs niiden mahdollista todellista mittakaavaa teollisuudessa. Konseptien demonstroinnilla suuremmissa mittakaavassa ja aktiivisella yhteistyöllä kalkkituotteiden valmistajien ja käyttäjien kanssa pyritään herättämään teollisuustoimijoiden kiinnostusta laitetta ja tarjoamia mahdollisuuksia kohtaan.

Laittekonseptin potentiaalin osoittamiseksi ja teollisuuden toimijoiden kiinnostuksen herättämiseksi on CCUS-ratkaisujen toimimisen lisäksi rumpu-uunilla kyettävä tuottamaan yhteistyökumppaneille kelpavia tuotteita. Siksi rumpu-uunin tuotteen laatu ja mahdollisuus analysoida siihen liittyviä tunnuslukuja suhteessa uunin prosessiparametreihin on avainasemassa uunin koeajoissa. Tuotteen laadun analysoimiseen täytyy olla riittävät valmiudet omasta takaa, jotta analyysit voidaan tehdä sujuvasti koeajojen aikana ja tehdä muutoksia niiden pohjalta jo saman koeajon aikana. Epäsuorasti kuumennettu rumpu-uuni on VTT:lle hyvin tuore pilottilaitte ja siksi uuniin liittyvät analyysikäytännöt ovat vasta kehitysvaiheessa. Tämä opinnäytetyö on osa tätä analyysimenetelmien kehityskulkua.

Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda soveltuvat mittauskäytännöt rumpu-uunilla tuotettavien kalkkituotteiden laadunvarmistusta varten. Työ rajattiin koskemaan kalsinointiasteen ja reaktiivisuuden mittaamista. Rajauksen perusteella muotoiltiin työlle seuraavat tutkimuskysymykset:

- Mikä on soveltuvin menetelmä rumpu-uunin tuotteen kalsinointiasteen mittaamiseksi?
- Miten tuotteen reaktiivisuusmittaus kannattaa toteuttaa koeajotoiminnan, että asiakastarpeiden tyydyttämiseksi?
- Miten mittausmenetelmät saadaan integroitua sujuvaksi ja koeajoja tukevaksi toiminnaksi?

Tutkimuskysymyksiin pystyttiin opinnäytetyössä vastaamaan. Termogravimetria todettiin ominaisuuksiensa puolesta rumpu-uunin koeajoihin parhaiten soveltuvaksi kalsinointiasteen mittausmenetelmäksi. Reaktiivisuusmittaus toteutettiin standardin SFS-EN 459-2:2021 mukaisesti. Standardimenetelmällä pystytään tyydyttämään koeajojen ja asiakkaiden asettamat tarpeet reaktiivisuusmittauksille. Termogravimetria- ja reaktiivisuusmittaukset pystytään tarkastelun perusteella integroimaan koeajoihin sujuvasti ja mittauksilla saadaan tuotettua lisäarvoa rumpu-uunin toiminnan analysointia varten.

Opinnäytetyössä havaituiksi jatkokehityskohteiksi nousi reaktiivisuusmittauksen nopeuttamisen mahdollisuuden tarkastelu ja parempien näyteastioiden hankinta. Työn yhteydessä havaittiin myös tarve kasvattaa säilytettävää näytemäärää, varsinkin standardin mukaisten reaktiivisuusmittausten käyttöä varten. Jos reaktiivisuusmittaus osoittautuu standardinmukaisesti toteutettuna liian aikaa-vieväksi tai liikaa näytettä kuluttavaksi, on syytä tarkastella pienemmällä näytemäärällä saatavien tulosten kelpoisuutta uunin analyysitoiminnan käyttöön. Näyteastioiden puutteellisen tiiveyden tulkittiin olevan pääsyy termogravimetriamittauksissa saatuihin säännöllisesti odotettua suurempiin massahäviöihin. Näytteen altistuessa ilmakehälle on näytteen karbonoituminen ja kosteuden kasvaminen ilman hiilidioksidin ja kosteuden vaikutuksesta mahdollista ja odotettavaa. Tulkinnan oikeellisuus varmennetaan hankkimalla erilaisia näyteastioita tuleviin koeajoihin, joihin otetaan rinnakkaisnäytteitä. Rinnakkaisnäytteiden avulla voidaan tarkastella näyteastian vaikutusta näytteen koostumuksen muutokseen varastoinnin aikana.

## Lähteet

844 Series Combustion Analyzer. 2022. Tuote-esittely LECO:n verkkosivuilla. Viitattu 3.4.2022. <https://www.leco.com/product/844-series>.

2019 Activity report. 2020. CEMBUREAU The European Cement Association. Raportti CEMBUREAU:n verkkosivuilla. Viitattu 3.3.2022. <https://cembureau.eu/media/clkdda45/activity-report-2019.pdf>.

Aviation. 2021. Raportti kansainvälisen energiajärjestö IEA:n verkkosivuilla. Viitattu 3.3.2022. <https://www.iea.org/reports/aviation>.

Baker, E. H. 1962. The calcium oxide–carbon dioxide system in the pressure range 1—300 atmospheres. *Journal of Chemical Society*, 87, jatkettu, 464 - 470. Viitattu 3.4.2022. <https://www.semanticscholar.org/paper/87.-The-calcium-oxide%E2%80%93carbon-dioxide-system-in-the-Baker/1cdaf87ef3f2d9b67a87d0f574d67101475a9323>.

Boateng, A. A. 2008. *Rotary Kilns: Transport Phenomena and Transport processes*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Calcination. 2016. *Ensyklopedia Britannican verkkosivut*. Viitattu 23.2.2022. <https://www.britanica.com/technology/calcination>.

Carbon and Sulfur in Lime. 2014. Tuote-esite LECO:n verkkosivuilla. Viitattu 5.4.2022. [https://eu.leco.com/images/Analytical-Application-Library/CS744\\_C-S\\_LIME\\_203-821-476.pdf](https://eu.leco.com/images/Analytical-Application-Library/CS744_C-S_LIME_203-821-476.pdf).

Cement. 2021. Raportti kansainvälisen energiajärjestö IEA:n verkkosivuilla. Viitattu 3.3.2022. <https://www.iea.org/reports/cement>.

Cement and Lime. N.d. Artikkelin Euroopan komission verkkosivuilla. Viitattu 24.2.2022. [https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/related-industries/non-metallic-products-and-industries/cement-and-lime\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/related-industries/non-metallic-products-and-industries/cement-and-lime_en).

Cement in China. 2019. *Global cement -portaali*. Pro Global Media Ltd. Viitattu 1.3.2022. <https://www.globalcement.com/magazine/articles/1126-cement-in-china>.

Commandre, J.-M., Salvador, S. and Nzihou, A. 2007. Reactivity of laboratory and industrial limes. *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 4, 473 - 480. Viitattu 23.2.2022. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01634390/document>.

Decarbonate project. 2019. *Decarbonate-projektin verkkosivut*. Viitattu 16.2.2022. <https://www.decarbonate.fi/>.

Don't Suffer your Sulfur in Portland Cement with the SC832. 2022. Blogikirjoitus LECO:n verkkosivuilla. Viitattu 3.4.2022. <https://info.leco.com/blog/dont-suffer-your-sulfur-in-portland-cement-with-the-sc832>.

Dowling, A., O'Dwyer, J. & Adley, C.C. 2015. Lime in the limelight. *Journal of Cleaner Production*, 92, 4, 13-22. Viitattu 23.2.2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652614013432>.

ELEMENTRAC CS-d. 2022. Tuote-esittely ELTRA GmbH:n verkkosivuilla. Viitattu 3.4.2022. <https://www.eltra.com/products/chs-analyzers/cs-d/function-features/>.

ELEMENTRAC CS-i. 2022. Tuote-esittely ELTRA GmbH:n verkkosivuilla. Viitattu 3.4.2022. <https://www.eltra.com/products/chs-analyzers/cs-i/function-features/>.

Emissions Gap Report 2021. 2021. United Nations Environmental Programme. Yhdistyneiden kansakuntien ympäristöohjelman raportti. Viitattu 15.2.2022. <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2021>.

García-Labiano, F., Abad, A., de Diego, L. F., Gayán, P. & Adánez, J. 2002. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations. *Chemical Engineering Science* 57, 13, 2381-2393. Viitattu 20.4.2022. [https://www.researchgate.net/publication/222075407\\_Calcination\\_of\\_calcium-based\\_sorbents\\_at\\_pressure\\_in\\_a\\_broad\\_range\\_of\\_CO2\\_concentrations](https://www.researchgate.net/publication/222075407_Calcination_of_calcium-based_sorbents_at_pressure_in_a_broad_range_of_CO2_concentrations).

Kananen, J. 2012. Kehittämistutkimus opinnäytetyönä. Kehittämistutkimuksen kirjoittamisen käytännön opas. Jyväskylän ammattikorkeakoulun julkaisuja -sarja.

Katajisto, O. 2020. Calcination of calcium carbonate based in electric heated rotary kiln. Tampereen yliopisto. Diplomityö. Viitattu 24.3.2022. <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/123811/KatajistoOona.pdf?sequence=2>.

Kett, V. L. & Price, D.M. 2016. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (2nd Edition). Chapter 3 Thermogravimetry. Toinen painos. Royal Society of Chemistry. Viitattu 27.3.2022. <https://janet.finna.fi>, Knovel-tietokanta.

Laadukkaan mittaamisen perusteet. 2011. Espoo: Metrologian neuvottelukunta ja Mittatekniikan keskus, MIKES. Viitattu 13.4.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>.

Laine-Ylijoki, J., Syrjä, J. J. & Wahlström, M. 2003. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. Valtion tutkimuskeskus VTT Oy. VTT tiedotteita 2215, VTT-prosessit. Viitattu 10.4.2022. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2215.pdf>.

Lamas, F., Irigaray, C., Oteo, C. and Chacón, J. 2005. Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. *Engineering Geology*, 81, 1, 32 - 41. Viitattu 11.4.2022. [https://www.researchgate.net/publication/248508518\\_Selection\\_of\\_the\\_Most\\_Appropriate\\_Method\\_to\\_Determine\\_the\\_Carbonate\\_Content\\_for\\_Engineering\\_Purposes\\_with\\_Particular\\_Regard\\_to\\_Marls](https://www.researchgate.net/publication/248508518_Selection_of_the_Most_Appropriate_Method_to_Determine_the_Carbonate_Content_for_Engineering_Purposes_with_Particular_Regard_to_Marls).

Lime Production 2020. International Lime Association. Kuvio ILA:n verkkosivuilta. Viitattu 1.3.2022. <https://www.internationallime.org/world-lime-production>.

López, A. J. 2019. Calcímetro de Bernard. Kuva Wikipedia Commons -sivustolta. Viitattu 7.4.2022. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calc%C3%ADmetro\\_de\\_Bernard.jpg#metadata](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calc%C3%ADmetro_de_Bernard.jpg#metadata).

Masson-Delmotte, V. ja muut. 2018. Global warming of 1.5°C An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Hallitustenvälisen ilmastomuutospaneelin erikoisraportti. Viitattu 16.2.2022. <https://www.ipcc.ch/sr15/download/#full>.

Masson-Delmotte, V. ja muut. 2021. Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Hallitustenvälisen ilmastomuutospaneelin arviointiraportti. Viitattu 17.2.2022. [https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC\\_AR6\\_WGI\\_Full\\_Report\\_smaller.pdf](https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report_smaller.pdf).

Moropoulou, A., Bakolas, A. & Aggelakopoulou, E. 2000. The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. Cement and Concrete Research 31, 4, 633 - 639. Viitattu 20.4.2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884600004907>.

Pacyna, J. M., Rentz, O., Oertel, D., Trozzi, C., Pulles, T. and Appelmann, W. 2016. Lime production 2016. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016. Kappale 2.A.2. Viitattu 1.3.2022. <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016#additional-files>.

Piringer, H. 2017. Lime Shaft Kilns. INFUB - 11th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, INFUB-11. Energy Procedia, 120, 8, 75 - 95. Viitattu 11.4.2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217327248>.

Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. and Floribert Mulaba-Bafubiandi, A. 2002. The standard reactivity test as a measure of lime's quality. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 102, 1, 67 - 69. Viitattu 20.4.2022. <https://www.researchgate.net/publication/235482891> The standard reactivity test as a measure of lime's quality. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/235482891>.

Rethinking Cement 2017. Beyond Zero Emissions Inc. Raportti Beyond Zero Emissions -ajatushautomon verkkosivuilla. Viitattu 1.3.2022. <https://bze.org.au/wp-content/uploads/2020/12/rethinking-cement-bze-report-2017.pdf>.

Ridanpää, J. 2011. kannettavan XRF-analysaattorin soveltuminen lentotuhkanäytteiden analysointiin. Opinnäytetyö, AMK. Jyväskylän ammattikorkeakoulu, tekniikan ja liikenteen ala, laboratorio-ala.

Şenlikci, A., Doğu, M., Eren, E., Çetinkaya, E. & Karadağ Mir Arastirma ve Gelistirme, S.A. 2015. Pressure calcimeter as a simple method for measuring the CaCO<sub>3</sub> content of soil and comparison with Scheibler calcimeter. Soil-Water Journal, Special Issue, 24-28. Viitattu 19.4.2022. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/199944>.

SFS-EN 197-1:2011. 2012. SEMENTTI. OSA 1: Tavallisten sementtien koostumus, laatuvaatimukset ja vaatimustenmukaisuus. SUOMEN STANDARDISOIMISLIITTO SFS. Rakennustuoteteollisuus RTT ry. Viitattu 1.3.2022. <https://online.sfs.fi/>, SFS Online.

Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent Volumetric Calcimeter method. 2020. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. Rooma: FAO. Raportti FAO:n verkkosivuilla. Viitattu 7.4.2022. <https://www.fao.org/publications/card/en/c/CA8620EN/>.

Stanmore, B.R. & Gilot, P. 2005. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. Fuel Processing Technology, 86, 16, 1707 - 1743. Viitattu. 22.3.2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382005000524>.

Stork, M., Meindertsmä, W., Overgaag, M. & Neelis, M. 2014. A Competitive and Efficient Lime Industry, Cornerstone for a Sustainable Europe. European Lime Association EuLA. Viitattu 23.2.2022. [https://www.eula.eu/wp-content/uploads/2019/02/A-Competitive-and-Efficient-Lime-Industry-Technical-report-by-Ecofys\\_0.pdf](https://www.eula.eu/wp-content/uploads/2019/02/A-Competitive-and-Efficient-Lime-Industry-Technical-report-by-Ecofys_0.pdf).

Suomalainen sementti. 2012. Finnsementti Oy:n julkaisema kirjanen.

The role of cement in the 2050 low carbon economy. 2013. CEMBUREAU, The European Cement Association. Raportti CEMBUREAU:n verkkosivuilla. Viitattu 1.3.2022. [https://cembureau.eu/media/cpvoin5t/cembureau\\_2050roadmap\\_lowcarboneyconomy\\_2013-09-01.pdf](https://cembureau.eu/media/cpvoin5t/cembureau_2050roadmap_lowcarboneyconomy_2013-09-01.pdf).

Thermogravimetric analysis (TGA). N.d. PerkinElmerin julkaisema ohjekirjanen. Viitattu 3.4.2022. [https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf).

Tietoa VTT:stä. 2022. Teknologian tutkimuskeskus VTT:n verkkosivut. Viitattu 21.4.2022. <https://www.vttresearch.com/fi/tietoa-meista/tietoa-vttsta>.

Viirola, H. & Raivio, P. 2000. Portlandsementin hydrataatio. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Espoo: Otamedia. Viitattu 2.3.2022. <https://cris.vtt.fi/en/publications/hydration-of-portland-cement>.

World cement consumption rises by 2.8% in 2019. 2020. Uutinen cemnet.com -sivustolla. Tradeship Publications Ltd. Viitattu 3.3.2022. <https://www.cemnet.com/News/story/168163/world-cement-consumption-rises-by-2-8-in-2019.html>.

# Liitteet

## Liite 1. XRF-tulokset

Reading	Bi	As	Se	Au	Pb	W	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K	Al	P	Si	Cl	S	Mg
3371	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	78,3	< LOD	< LOD	43,77	< LOD	461081,06	< LOD	< LOD	1272,38	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3372	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	64,25	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	64,36	< LOD	< LOD	39,2	< LOD	462545,41	< LOD	< LOD	1411,21	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3373	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	67,39	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	462270,94	< LOD	< LOD	1353,85	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3374	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	70,02	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	461965,84	< LOD	< LOD	1345,81	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3375	6,27	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	93,36	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	154,81	170,93	< LOD	< LOD	< LOD	690343,19	< LOD	< LOD	1487,17	< LOD	851,15	< LOD	< LOD
3376	5,7	< LOD	< LOD	< LOD	9,83	84,13	< LOD	< LOD	< LOD	46,62	188,49	190,25	< LOD	83,69	< LOD	694891,81	< LOD	< LOD	1680,42	< LOD	840,27	< LOD	< LOD
3377	5,35	< LOD	< LOD	< LOD	8,9	89,91	< LOD	< LOD	< LOD	63,01	192,91	207,3	< LOD	< LOD	< LOD	695552,13	< LOD	< LOD	1759,86	< LOD	858,22	< LOD	< LOD
3378	5,78	< LOD	< LOD	< LOD	8,66	89,14	< LOD	< LOD	< LOD	50,53	178,74	189,5	< LOD	< LOD	< LOD	693595,75	< LOD	< LOD	1642,48	< LOD	849,88	< LOD	< LOD
3379	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2681,21	354,37	< LOD	56,19	< LOD	422092,09	2229,24	< LOD	1902,28	10164,6	221,11	675,01	< LOD
3380	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	39,59	2625,48	337,81	< LOD	< LOD	< LOD	416862,69	2091,01	< LOD	1387,52	10582,23	217,96	885,67	< LOD
3381	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2803,9	340,04	< LOD	< LOD	252,66	419864,91	2057,84	< LOD	1711,76	10499,46	217,61	833,34	< LOD
3382	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2703,53	344,07	< LOD	< LOD	< LOD	419606,59	2126,03	< LOD	1667,19	10415,43	218,88	798,01	< LOD
3383	7,8	< LOD	< LOD	< LOD	15,12	< LOD	< LOD	26,28	< LOD	< LOD	4490,32	562,52	< LOD	105,39	< LOD	640824,44	893,86	5112,92	1815,2	12837,71	686,61	2026,54	< LOD
3384	9,75	9,14	< LOD	< LOD	9,07	130,58	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4872,3	513,25	< LOD	< LOD	< LOD	642442	1022,34	4492,01	1772,92	13089,88	631,56	2076,45	< LOD
3385	14,34	< LOD	< LOD	15,04	10,76	81,93	< LOD	28,24	< LOD	< LOD	4945,28	598,34	< LOD	81,63	< LOD	643113,81	1073,51	7089,03	1943,11	13933,23	641,73	2548,8	< LOD
3386	10,63	< LOD	< LOD	< LOD	11,65	93,63	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4769,3	558,04	< LOD	84,27	< LOD	642126,75	996,57	5547,99	1843,74	13286,94	653,3	2217,26	< LOD

Reading Type	Duration	Units	Sequence	SAMPLE	AVERAGE	Ba	Sb	Sn	Cd	Pd	Ag	BaI	Mo	Nb	Zr	Sr	Rb
3371 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoimaton		71,04	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	537161,5	< LOD	1,74	< LOD	155,31	< LOD
3372 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoimaton		61,2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	533937,63	3,39	< LOD	< LOD	158,93	< LOD
3373 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoimaton		110,51	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	535914,44	< LOD	1,76	< LOD	156,81	< LOD
3374 Alloy	720 ppm	Final	Final	Avg of 3371-3373		80,92	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	535671,19	1,94	< LOD	< LOD	157,02	< LOD
3375 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoitu		113,95	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	293371,78	6,78	6,38	< LOD	274,93	< LOD
3376 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoitu		121,2	< LOD	29,69	< LOD	< LOD	< LOD	300917,5	7,95	6,72	< LOD	275,47	< LOD
3377 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,99.5%</sub> kalsinoitu		114,03	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	300460,38	6,79	5,53	< LOD	276,62	1,55
3378 Alloy	720 ppm	Final	Final	Avg of 3375-3377		116,39	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	298249,88	7,17	6,21	< LOD	275,88	< LOD
3379 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoimaton		189,39	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	554286,44	< LOD	< LOD	10,06	132,07	4,7
3380 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoimaton		231,72	< LOD	38,29	< LOD	< LOD	< LOD	559289,63	2,03	2,28	9,96	134,31	3,89
3381 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoimaton		204,37	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	556268,63	3,32	2,35	9,02	131,09	4,11
3382 Alloy	720 ppm	Final	Final	Avg of 3379-3381		208,49	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	556614,94	2,38	2,08	9,68	132,49	4,23
3383 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoitu		232,68	< LOD	42,4	< LOD	< LOD	< LOD	326180,53	7,9	6,46	15,32	242,3	4,33
3384 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoitu		216,01	< LOD	40,82	< LOD	< LOD	< LOD	324446,06	7,71	8,42	17,36	235,3	5,15
3385 Alloy	240 ppm	Final	Final	CaCO <sub>3,97%</sub> kalsinoitu		222,95	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	319577,03	7,92	7,27	17,19	236,18	4,43
3386 Alloy	720 ppm	Final	Final	Avg of 3383-3385		223,88	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	323401,22	7,85	7,38	16,62	237,92	4,64