



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Huokoisten granulien valmistus vedenkäsittelyyn
yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-
vaahdotusprosessilla**

Samuli Halonen

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Huokoisten granulien valmistus vedenkäsittelyyn yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla

Samuli Halonen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 28 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: Tero Luukkonen

Alkaliaktivoitujen materiaalien valmistamiseen voidaan hyödyntää monia teollisuuden sivuvirtoja. Työn tarkoituksena oli valmistaa mahdollisimman huokoisia metakaoliinigranuleita. Alkaliaktivoitujen materiaalien on todettu toimivan hyvin adsorbentteina ja katalyytteina vedenkäsittelysovelluksissa ja huokoisuus, sekä suuri pinta-ala ovat niiden tärkeimpiä ominaisuuksia. Alkaliaktivoituista granuleista on kiinnostuttu niiden hyvien ominaisuuksien vuoksi liittyen suodatin tyyppisiin vedenkäsittely sovelluksiin.

Granulien valmistamiseen käytettiin yhdistettyä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessia ja vaahdotusaineina verrattiin kuutta eri ainetta. Kyseistä yhdistettyä prosessia ei ole käytetty ennen ja työn yksi tavoite oli osoittaa sen toimivuus verrattuna tavalliseen alkaliaktivointi-granulointi prosessiin. Työn toinen tavoite oli tutkia millä vaahdotusaineella ja sen lisäysmäärällä saadaan valmistettua mahdollisimman huokoisia granuleita. Granulien huokoisuutta tutkittiin irto- ja kiintotiheys mittauksilla, sekä valomikroskooppikuvauksilla.

Mittaustulokset osoittivat, että yhdistetyllä vaahdotusprosessilla voidaan valmistaa tavallista alkaliaktivointi-granulointi prosessia huokoisempia granuleita. Tiheysmittausten perusteella parhaaksi vaahdotusaineeksi osoittautui alumiini ja mikroskooppikuvausten perusteella paras pintahuokoisuus saavutettiin piijauhetta käyttämällä. Kokonaiskuvassa natriumperboraatti oli paras vaahdotusaine matalan tiheyden ja hyvän pintahuokoisuuden perusteella.

Asiasanat: alkaliaktivointi, granulointi, vedenkäsittely

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	4
2 Kirjallisuuskatsaus	5
2.1 Alkaliaktivoituneet materiaalit	5
2.1.1 Alkaliaktivointi	6
2.1.2 Huokoiset alkaliaktivoituneet materiaalit.....	7
2.2 Granulointi	8
2.3 Yhdistetty alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessi.....	10
2.4 Alkaliaktivoituneiden materiaalien käyttäminen vedenkäsittelyssä	10
3 Tutkimuksen suorittaminen.....	12
3.1 Granulien valmistus	12
3.1.1 Alkaliaktivaattoriuoksen valmistus	12
3.1.2 Granulointi.....	13
3.1.3 Vaahdotus	15
3.2 Granulien huokoisuuden mittaaminen	15
3.2.1 Irtotiheys	16
3.2.2 Kiintotiheys.....	16
3.2.3 Valomikroskooppikuvaus	18
4 Tulosten tarkastelu	19
4.1 Granulointi ja vaahdotus	19
4.2 Granulien huokoisuuden mittaaminen	19
4.2.1 Irtotiheys	19
4.2.2 Kiintotiheys.....	21
4.2.3 Valomikroskooppikuvaus	22
5 Yhteenveto	25

LÄHDELUETTELO

1 JOHDANTO

Alkaliaktivoituja materiaaleja on tutkittu viimeisen 30 vuoden aikana paljon liittyen betonin korvaamiseen ja muuhun rakennusmateriaalikäyttöön (Provis 2018 s. 40–41). Tämän lisäksi on kehitteillä useita muita, esimerkiksi vedenkäsittelyyn (Luukkonen et al. 2019) ja vaarallisten kemikaalien stabilointiin liittyviä sovelluksia (Provis 2018 s. 42). Alkaliaktivoitujen materiaalien valmistamiseen voidaan käyttää teollisuuden jätteitä, sekä sivutuotteita, millä saavutetaan portlandsementtiä sisältävään betoniin verrattuna huomattavasti matalammat hiilidioksidipäästöt (Provis 2018 s. 44; Yliniemi 2017 s. 25). Alkaliaktivoitujen materiaalien käytöstä eri tarkoituksiin on jo paljon tutkimuksia, mutta niiden hyödyntäminen käytännössä on ollut toistaiseksi vielä hyvin pientä.

Tämän työn tarkoituksena oli valmistaa mahdollisimman huokoisia metakaoliinigranuleita yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla vedenkäsittelysovelluksiin. Työssä kyseistä yhdistettyä prosessia tutkittiin ensimmäistä kertaa ja työn tavoitteina oli selvittää sen toimivuus tavalliseen alkaliaktivointi-granulointiprosessiin verrattuna, sekä mikä vaahdotusaine ja sen lisäysmäärä soveltuvat parhaiten huokoisten granulien valmistamiseen. Alkaliaktivoitujen granulien soveltuvuutta suodatintyyppisiin vedenkäsittelysovelluksiin on tutkittu viime vuosina ja tutkimusten mukaan niiden hyödyntäminen voisi olla tulevaisuudessa mahdollista. Granulien huokoisuutta kasvattamalla voidaan saavuttaa vielä parempia tuloksia esimerkiksi metallien, harvinaisten maametallien, ammoniumin, sulfaatin ja orgaanisten väriaineiden poistamiseksi jätevesistä.

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 Alkaliaktivoituidut materiaalit

Alkaliaktivoituidut materiaalit ja geopolymeerit ovat olleet viime aikoina keskustelun ja tutkimuksen kohteena johtuen erityisesti niiden ominaisuuksista, jotka mahdollistavat portlandsementin korvaamisen ympäristöystävällisemmällä vaihtoehdolla. Alkaliaktivoituja materiaaleja voidaan valmistaa esimerkiksi terästeollisuuden pii- ja alumiinipitoisesta jätteestä (Yliniemi 2017 s. 25) ja laskelmien mukaan alkaliaktivoitujen materiaalien valmistus voi aiheuttaa 40–80% vähemmän hiilidioksidipäästöjä verrattuna tavallisen betonin valmistukseen (Provis 2018 s. 44) Alkaliaktivoituja materiaaleja on tutkittu pääasiassa betonin korvaajana ja muuna rakennusmateriaalina, mutta tutkimuksia on tehty mm. niiden käytöstä veden ja jäteveden käsittelyyn (Luukkonen et al. 2019), sekä haitallisten ja myrkyllisten kemikaalien, sekä ydinjätteiden immobilisointiin (Provis 2018 s. 42).

Alkaliaktivoituista materiaaleista voidaan valmistaa betonin tai keraamien tapaisia tuotteita (Yliniemi 2017 s. 25). Ne ovat kiinteitä alumiinisilikaattipohjaisia epäorgaanisia materiaaleja, joiden fyysinen rakenne on amorfinen. Usein geopolymeereistä ja alkaliaktivoituista materiaaleista puhutaan samana asiana, mutta oikeastaan geopolymeerit ovat alkaliaktivoitujen materiaalien alaryhmä, joiden rakenteessa on vain vähän kalsiumia. Ne koostuvat zeoliittia muistuttavista rakenteista, jotka koostuvat kolmiulotteisista ja toisiinsa kiinnittyneistä alumiinisilikaattiyksiköistä. (Yliniemi 2017 s. 25; Luukkonen et al. s. 272) Alkaliaktivoituidut materiaalit, jotka sisältävät paljon kalsiumia, koostuvat tobermoriittia muistuttavista rakenteista, joka sisältää silloittuneita ja silloittumattomia alumiinisilikaattiketjuja. Ympäristöystävällisyyden lisäksi alkaliaktivoituilla materiaaleilla on monia hyödyllisiä ominaisuuksia mm. korkea mekaaninen lujuus, hyvä kestävyys, mesohuokoinen rakenne, sekä hyvä ioninvaihtokapasiteetti. (Luukkonen et al. 2019 s. 271–272)

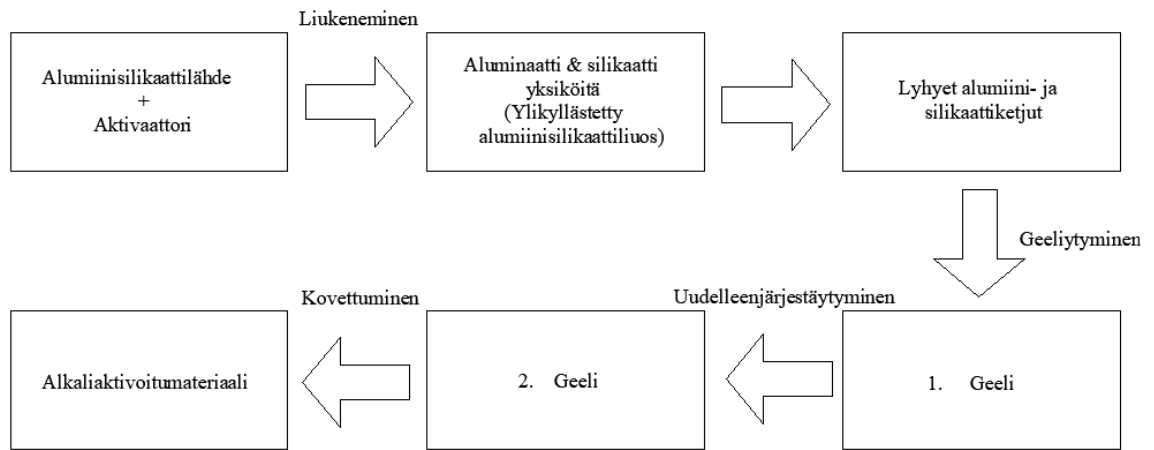
Alkaliaktivoituja materiaaleja voidaan valmistaa useista eri raaka-aineista ja varsinkin teollisuuden sivuvirtojen hyödyntäminen on ollut tutkimusten kohteena. Tutkituimpia raaka-aineita ovat olleet lentotuhka, masuunikuona ja metakaoliini. (Yliniemi 2017 s. 27; Luukkonen et al. 2019 s. 272–273) Teollisuuden sivuvirtojen hyödyntäminen on ympäristöystävällistä ja lisäksi se voi ainakin paikallisesti tehdä alkaliaktivoitujen

materiaalien käyttämisestä esimerkiksi tavallisen betonin käyttämistä halvempaa, kun betonin raaka-aineiden kuljettamisen sijaan täytyy kuljettaa vain aktivaattori kohteeseen (Provis 2018 s. 41). Tämän lisäksi alkaliaktivoitujen materiaalien valmistamiseen ei tarvitse kaivaa esimerkiksi tavallisen betonin valmistamiseen yleisesti käytettyä kalkkikiveä.

2.1.1 Alkaliaktivointi

Alkaliaktivoituja materiaaleja ei saada suoraan viime kappaleessa mainituista raaka-aineista, vaan ne syntyvät näiden raaka-aineiden ja jonkin vahvan emäksisen liuoksen reaktiosta. Alkaliaktivointireaktio muuttaa kokonaan tai osittain amorfiset alumiinisilikaattilähteet kolmiulotteisiksi verkoiksi tai ketjurakenteiksi. Reaktio alkaa raaka-aineen alumiinisilikaattilähteiden liukenemisella emäksisen liuoksen vaikutuksesta tetraedrilliseksi SiO_4^- ja AlO_4^- -yksiköiksi. (Abdullah et al. 2018 s. 245) Tyypillisesti alkaliaktivointireaktion emäksisenä liuoksena käytetään natrium- tai kaliumhydroksidia tai natriumsilikaattia (Yliniemi 2017 s. 25).

Alkaliaktivointireaktio on eksotermisen reaktio ja se tapahtuu yleensä lähellä huoneenlämpötilaa (Abdullah et al. 2018 s. 245; Luukkonen et al. 2019 s. 271). Yliniemi (2017 s. 25–26) ja Duxson et al. (2006 s. 2919) esittävät, että alkaliaktivointireaktio koostuu viidestä eri vaiheesta. Reaktion vaiheet on esitetty selkeytettynä kuvassa 1. Ensimmäinen vaihe on liukeneminen, joka johtuu emäksisestä liuoksesta. Tässä vaiheessa syntyy ylikyllästetty alumiinisilikaattiliuos. Liukenemista seuraa vaihe, jossa liuenneet alumiini- ja silikaattispesieokset yhdistyvät toisiinsa muodostaen lyhyitä ketjuja. Seuraava vaihe on geeliytyminen ja siinä muodostuu reaktion ensimmäinen geeli. Abdullah et al. (2018 s. 247–248) tarkentaa geelien rakenteesta, että ensimmäisen geelin rakenteessa on korkea alumiinipitoisuus ja seuraavan vaiheen eli uudelleen järjestäytymisen yhteydessä toisen geelin pitoisuus kasvaa. Geeliytymisessä lyhytketjuiset yhdisteet alkavat kondensoitumaan ja muodostavat verkkomaisia rakenteita. Geeliytymisen jälkeistä vaihetta kutsutaan uudelleenjärjestäytymiseksi. Tässä vaiheessa muodostuu reaktion toinen geeli, kun ensimmäisen geelin verkkorakenteiden väliset liitokset vahvistuvat ja kolmiulotteinen rakenne alkaa muodostua. Viimeinen vaihe on lopullinen kovettuminen. Tässä vaiheessa muodostuu alkaliaktivoitun materiaalin varsinainen rakenne, kun pienemmät alumiinisilikaattiketjut yhdistyvät suuriksi ketjuiksi ja verkostoiksi. Lopullinen kovettuminen voi kestää raaka-aineesta ja olosuhteista riippuen muutamasta tunnista muutamaan viikkoon.



Kuva 1. Alkaliaktivointireaktion vaiheet (Lähteet: Abdullah et al. 2018 s. 247 & Duxson et al. 2006 s. 2919)

2.1.2 Huokoiset alkaliaktivoidut materiaalit

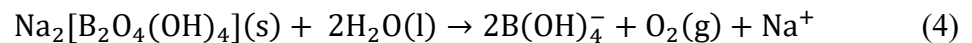
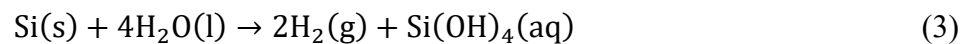
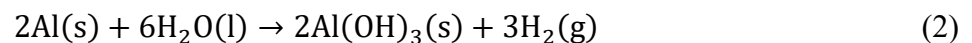
Huokoiset alkaliaktivoidut materiaalit ovat kiinnittäneet varsinkin rakennusteollisuuden huomion johtuen niiden matalista lämmönjohtavuus- ja hyvistä lämpötilan- ja tulenkestävyys ominaisuuksista, sekä niiden sovelluksista liittyen äänenvaimennukseen (Bai & Colombo 2018 s. 16113; Perumal et al. s. 550–552). Huokoisille alkaliaktivoiduille materiaaleille on kehitetty myös useita eri ympäristötekniikan käyttökohteita liittyen esimerkiksi niiden hyvään ioninvaihtokykyyn. Huokoisuudella on suuri rooli siinä, mihin tarkoitukseen materiaalia voidaan käyttää. (Perumal et al. 2020 s. 529, 541, 546)

Huokoisten alkaliaktivoitujen materiaalien valmistamiseen on useita menetelmiä, mutta tärkeimmät niistä ovat suoravaahdotus, täyteainemenetelmä (eng. *sacrificial template method*) ja sitä muistuttava jäljennös menetelmä (eng. *replica method*), sekä 3D-tulostus (Bai & Colombo 2018 s. 16103). Tässä työssä keskitytään suoravaahdotusmenetelmään, joka perustuu vaahdotusaineiden käyttämiseen, joilla alkaliaktivoidun materiaalin sisälle saadaan sisällytettyä kaasukuplia. Täyteainemenetelmässä templettimateriaalia lisätään alkaliaktivoidun materiaalin valmistusvaiheessa ja se poistetaan kovettuneesta materiaalista joko liuottamalla tai lämpökäsittämällä. Tällöin lisätyn templettimateriaalin huokosrakenteesta saadaan päinvastainen kopio. Jäljennös menetelmässä voidaan upottaa alkaliaktivoidun materiaalin lietteeseen esimerkiksi huokoinen polyuretaanitempleetti, johon pasta imeytyy. Kun imeytymistä ei enää tapahdu, ylimääräinen pasta ja templeetti poistetaan. Tällöin saadaan aikaan samanlainen huokosrakenne kuin templeetissä. (Perumal et al. 2020 s. 530, 540) 3D-

tulostus on menetelmistä uusien huokoisten alkaliaktivoitujen materiaalien valmistusmenetelmä ja sen avulla voidaan määrittää hyvin tarkasti halutun kaltainen huokoisuus (Bai & Colombo 2018 s. 16107).

Suora vaahdotusmenetelmä on eniten käytetty tekniikka huokoisten alkaliaktivoitujen materiaalien ja erityisesti polymeerivaahdojen valmistukseen. Menetelmä perustuu vaahdotusaineiden lisäämiseen alkaliaktivoitujen materiaalien valmistusvaiheessa, jotka reagoivat emäksisissä olosuhteissa muodostaen kaasua, esimerkiksi happea tai vetyä. (Bai & Colombo 2018 s. 16104) Kun materiaali kovettuu, kaasukuplat jäävät loukkuun rakenteeseen ja muodostavat rakenteeseen huokosia (Perumal et al. 2020 s. 536).

Eniten käytettyjä vaahdotusaineita ovat metallijauheet, kuten alumiini, pii ja piitä sisältävät yhdisteet, vetyperoksidi, natriumhypokloriitti, natriumperboraatti, alumiininitridi ja rautasulfaatti (Bai & Colombo 2018 s. 16104). Tässä työssä tutkitaan muutamien edellä mainittujen vaahdotusaineiden lisäksi natriumkarbonaattia, kalsiumperoksidia ja kalsiumhypokloriittia mahdollisina vaahdotusaineina. Esimerkkejä vetyperoksidin, metallisen alumiinin ja piin, sekä natriumperboraatin kaasuja vapauttavien reaktioiden reaktioyhtälöistä on esitetty kaavoissa 1–4 (Perumal et al. 2020 s. 536–538).



2.2 Granulointi

Granulointi tarkoittaa rakeistamista ja sen voidaan sanoa olevan yleinen termi hiukkaskoon suurentamiselle. Tyypillisesti granulointia suoritetaan jauheelle, josta saadaan granulointiprosessin jälkeen halkaisijaltaan muutaman millimetrin rakeita. Moniteollisuudenala käyttää granulointia jauhemaisten tuotteiden ja välituotteiden rakeistamiseksi, sillä niiden virtausominaisuudet paranevat, segregatio estyy, irtotiheys

lisääntyy, pölyäminen vähenee, koostumus tasoittuu, sekä ulkonäkö, liukoisuus ja suorituskyky paranevat. (Yliniemi 2017 s. 30)

Granulointiin on kehitetty useita eri laitteita ja menetelmiä. Teollisuuskäytössä tutuimpia niistä ovat lautas- ja rumpurakeistimet. Tässä työssä käsitellään Oulun yliopistolta löytyvää lautasarakeistinta, mutta alkaliaktivoitujen granulien valmistuksen mekanismi ja valmistusprosessi on hyvin samanlainen myös muissa saman tyyppisissä granulaattoreissa, kuten suuren leikkausvoiman granulaattorissa (eng. *high shear granulator*).

Yliniemi et al. (2016 s. 43) esittää, että granulointiprosessi suuren leikkausvoiman granulaattorilla voidaan jakaa viiteen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa kuivat raaka-aineet punnitaan ja sekoitetaan keskenään. Seuraavana sekoitettu materiaali lisätään rumpuun, ja rumpu, sekä teräsekoitin kytketään päälle. Kun materiaali pyörii rummussa, lisätään nestettä tipoittain materiaalin sekaan. Tässä vaiheessa granulatit alkavat muodostumaan. Kun rakeet eivät enää kasva, prosessi voidaan lopettaa ja valmiit rakeet voidaan sulkea ilmatiiviisiin muovipusseihin.

Vaikka granulointiprosessi on yksinkertainen, voidaan siinä vaikuttaa monin tavoin syntyvien granulien muotoon, kokoon ja rakenteeseen. Raaka-aineen alkuperäinen hiukkaskokojakauma on yksi tärkeimmistä tekijöistä. Mikäli raaka-aineen hiukkaskokojakauma on suuri, ovat syntyvät granulatit pienempiä, kun pienet hiukkaset täyttävät suurien hiukkasten jättämiä aukkoja ja rakoja. Raaka-aineen hiukkasten muoto vaikuttaa myös siihen, kuinka tiukasti ja lähelle toisiaan hiukkaset voivat asettua. (Yliniemi 2017 s. 30–31) Raaka-aineen hiukkaskokojakaumalla voi vaikuttaa myös syntyvien rakeiden karheuteen ja muotoon. Näiden lisäksi tuotantoprosessin parametreille on tärkeä rooli rakeistamisessa. (Bouwman 2005 s. 16) Rummun tai lautaseinän pyörimisnopeus ja kulma, teräsekoittimen nopeus, sideaineen nesteen ominaisuudet ja sen lisäämisnopeus, sekä jopa rummun tai lautaseinän materiaali vaikuttavat kaikki syntyvien rakeiden muotoon, kokoon ja rakenteeseen (Bouwman 2005 s. 16; Yliniemi 2017 s. 30–31)

2.3 Yhdistetty alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessi

Granuloinnilla voidaan valmistaa myös alkaliaktivoituja rakeita. Niiden valmistaminen on samanlaista kuin muidenkin aineiden rakeistaminen, mutta raaka-aineena käytetään jotain alumiinisilikaattipohjaista materiaalia ja sideaineena, eli lisättävänä nesteenä, jotain emäksistä aktivaattoria. (Yliniemi 2017 s. 33) Alkaliaktivoituista materiaaleista valmistettujen granulien valmistusprosessia kutsutaan alkaliaktivointi-granulointi prosessiksi (Yliniemi et al. 2017 s. 339).

Yliniemi et al. (2016 s. 48) mukaan alkaliaktivointi-granulointi prosessia ja granulien syntymistä voidaan kuvailla seuraavasti. Ensinnäkin alkaliaktivaattoria lisätään kuivaan raaka-aineeseen ja aktivaattori kostuttaa raaka-aineen hiukkasten pinnan granuloinnin aikana. Hiukkasten pinnalla tapahtuu reaktiivisten alumiinisilikaattien liukeneminen ja pinnalle syntyy uusi alumiinisilikaattigeeli. Syntynyt alumiinisilikaattigeeli sitoo hiukkaset toisiinsa kiinni ja lopulta prosessi johtaa pallomaisiin granuleihin.

Yhdistetystä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessista ei ole saatavilla aikaisempia julkaisuja ja tässä työssä kyseistä yhdistettyä prosessia kokeillaan ensimmäistä kertaa. Prosessissa yhdistetään alkaliaktivointi-granulointi prosessi ja suora vaahdotus tarkoituksena tuottaa entisestään huokoisempia granuleita. Huokoisuus kasvattaa granulin pinta-alaa ja vedenkäsittely sovelluksissa adsorbenttien ja katalyyttien tärkeimpiä ominaisuuksia ovat ominaispinta-ala ja huokoskokojakauma (Luukkonen et al. 2019 s. 277). Prosessissa valmistetaan granuleita kuten aiemminkin on esitetty, mutta valmistusvaiheessa kuivan raaka-aineen joukkoon lisätään jotain jo aiemmin mainittua vaahdotusainetta, joka aktivaattorin kanssa reagoi kaasiksi muodostaen granulien rakenteeseen kuplia.

2.4 Alkaliaktivoitujen materiaalien käyttäminen vedenkäsittelyssä

Alkaliaktivoitujen materiaalien käyttöä vedenkäsittelyssä on tutkittu paljon viimeisen vuosikymmenen aikana. Teollisuuden päästörajat ja ympäristölupavaatimukset tiukentuvat Suomessa ja maailmalla jatkuvasti ja tehokkaammalle vedenkäytölle on tarvetta edelleen ympäri maailman.

Luukkonen et al. (2019 s. 272) esittävät, että alkaliaktivoituihin materiaaleihin liittyviä potentiaalisia vedenkäsittelyn sovelluksia on kehitetty jo useampia. Tärkeimpiä sovelluksia ovat alkaliaktivoitujen materiaalien käyttäminen adsorbentteina ja ioninvaihtimina, kalvoina ja suodattimina, sekä valokatalyytteinä. Näiden lisäksi tärkeä sovellus on konsentroitujen jätevesien ja vedenkäsittelyssä muodostuvien vaarallisten jätteiden kiinteyttäminen ja stabilointi alkaliaktivoituihin materiaaleihin.

Tutkimuksissa alkaliaktivoituidut materiaalit ovat osoittaneet potentiaalia toimia adsorbentteina ja ioninvaihtimina erilaisten metallien, harvinaisten maametallien, ammoniumin, sulfaatin ja orgaanisten väriaineiden poistamiseksi jätevesistä. Suuri osa adsorptio ja ioninvaihtotutkimuksista on toteutettu jauheilla, mutta täysimittaisissa prosesseissa suodatinjärjestelmät tulevat edullisimmaksi. (Perumal et al. 2020 s. 552–553) Suodatinjärjestelmissä alkaliaktivoituidut materiaalit voivat fyysisen suodatuksen lisäksi toimia adsorptiivisina tai katalyyttisesti aktiivisina aineina (Luukkonen et al. 2019 s. 282). Alkaliaktivoituidut granulit ovat olleet mielenkiinnon kohteena, sillä niillä saavutetaan suodatinjärjestelmälle haluttuja ominaisuuksia, kuten tarvittava mikro- ja mesohuokoisuus, riittävän suuri läpäisevyys ja hyvät massansiirto-ominaisuudet. (Luukkonen et al. 2019 s. 282; Perumal et al. 2020 s. 553)

Luukkonen et al. (2018 & 2019 s. 280) kertovat tutkimuksista, joissa on tutkittu metakaoliini geopolymeerigranulien kykyä poistaa ammoniumia yhdyskuntajätevedestä. Pienimuotoisessa suodatinkokeessa todettiin, että alle 4 mg/l ammonium pitoisuus on mahdollista saavuttaa, kun ammoniumin alkupitoisuus yhdyskuntajätevedessä oli noin 23 mg/l ja veden lämpötila noin 10 °C. Ammoniumin poistoa on tutkittu myös laajasti käyttäen ioninvaihtoa luonnollisilla ja synteettisillä zeoliiteilla. Metakaoliinigeopolymeerien käyttäminen voi olla kuitenkin parempi vaihtoehto, sillä niiden kapasiteetti on suurempi kuin tyypillisillä luonnollisilla zeoliiteilla, niiden valmistamisen energiaintensiteetti on matalampi ja niitä voitaisiin valmistaa paikallisesti saatavilla olevista materiaaleista (Luukkonen et al. 2018 s. 422).

3 TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN

Työn tarkoituksena oli valmistaa mahdollisimman huokoisia alkaliaktivoituja metakaoliinigranuleita käyttäen yhdistettyä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessia ja tutkia mikä vaahdotusaine ja mikä vaahdotusaineen lisäysmäärä sopii kyseiseen yhdistettyyn prosessiin parhaiten. Työssä käytettiin alumiinisilikaattiraaka-aineena metakaoliinia ja alkaliaktivaattorina natriumsilikaattiliuoksen ja natriumhydroksidirakeiden seosta. Työssä tutkittiin natriumperboraatin, natriumkarbonaatin, alumiinijauheen, piijauheen, kalsiumperoksidin ja kalsiumhypokloriitin käyttöä vaahdotusaineina.

Työ aloitettiin alkaliaktivaattoriliuoksen valmistuksella, jonka jälkeen suoritettiin metakaoliinijauheen granulointi ilman vaahdotusainetta ja kaikkien kuuden vaahdotusaineen kanssa. Granuleita valmistettiin lisäämällä jokaista vaahdotusainetta 0.5, 1.0, 3.0 ja 5.0 m-%, joten lopulta granulieriä oli tutkimuksen kohteena yhteensä 25.

Granulien huokoisuutta mitattiin tutkimalla niiden irtotiheys ja kiintotiheys, sekä ottamalla valomikroskoopilla kuvia kaikkien granulien pinnasta, sekä irtotiheysmittauksen perusteella mielenkiintoisimpien granulien poikkileikkauksista.

3.1 Granulien valmistus

3.1.1 Alkaliaktivaattoriliuoksen valmistus

Granulien valmistus aloitettiin emäksisen alkaliaktivaattoriliuoksen valmistuksella. Työssä käytettyyn alkaliaktivaattoriliuokseen sekoitettiin natriumhydroksidirakeita, sekä natriumsilikaattiliuosta, joka sisälsi 25,6–27,6 % piidioksidia ja 7,5–8,5 % natriumoksidia. Aineita sekoitettiin suhteella, jossa natriumsilikaattiliuosta lisättiin 738,2 g ja NaOH-rakeita lisättiin 110,3 g. Aktivaattoriliuos valmistettiin muovisessa suljettavassa astiassa ja sitä sekoitettiin magneettisekoittajalla vähintään 24 tuntia, jotta natriumsilikaattiliuoksen pitkäketjuiset silikaattiyhdisteet hajosivat lyhyemmiksi ja kokeissa paremmin toimivimmiksi. Ilman sekoitusta myös NaOH- rakeet olisivat jähmettyneet astian pohjalle.

3.1.2 Granulointi

Granulointi suoritettiin Oulun yliopistolla olevalla rakeistuslautasella (Kuva 2). Käytetty granulaattori koostui kuvassa 2 näkyvistä rakeistuslautasesta, kaapimesta, jonka kulmaa ja kohtaa voitiin säätää ja granulaattorin moottorin ohjaustaulusta, josta rakeistuslautasen pyörimissuuntaa ja -nopeutta voitiin säätää.



Kuva 2. Työssä käytetty rakeistuslautanen, jossa juuri valmistuneita metakaoliinirakeita.

Kaikki granulointikokeet suoritettiin samoilla granulaattorin säädöillä. Ennen granulointia asetettiin pyörimissuunnaksi myötäpäivään, lautasen kulmaksi 38° ja pyörimisnopeudeksi 35, joka vastasi noin 53 kier/min. Alustavissa kokeissa todettiin, että pienemmällä rakeistuslautasen kulmalla metakaoliinijauhe tarttui lautaseen ja ei valunut lautasen pohjalle. Rakeistuslautasen kaavin asetettiin samaan kohtaan (kuva 2), siten että se kaapi pyöritettävää materiaalia reunoja pitkin.

Granulointi aloitettiin punnitsemalla 150 g metakaoliinijauhetta ja asettamalla se rakeistuslautaselle. Seuraavana granulaattori käynnistettiin ja aikaisemmin valmistettua alkaliaktivaattoria lisättiin tippapullolla tipoittain pyörivän metakaoliinijauheen sekaan. Alkaliaktivaattoriliuosta lisättiin kohtaan, jossa jauheen ja jo syntyneiden granulien pyörimisnopeus oli suurin, eli lähelle kaavinta lautaseen vasempaan reunaan. Granuloinnin aikana metakaoliinijauheen pyörimistä rakeistuslautasella autettiin käsin

lastalla, sillä noin puolessa välissä prosessia vielä rakeistumaton metakaoliinijauhe alkoi tarttumaan rakeistuslautaseen kiinni. Granulointia ja alkaliaktivaattoriliuoksen lisääystä jatkettiin, kunnes kaikki metakaoliinijauhe oli sitoutunut granuleiksi.

Kokeissa todettiin, että mikäli alkaliaktivaattoriliuosta lisättiin ylimäärin tai liian nopeasti, granulien pinta kostui ja valmistuneet granulit alkoivat agglomeroitumaan eli tarttumaan toisiinsa kiinni. Seuraavassa vaiheessa valmistuneista metakaoliinigranuleista seulottiin 1–4 mm kokoiset granulit (Kuva 3), jotka suljettiin ilmatiiviisiin muovipusseihin.



Kuva 3. Granulointikokeissa valmistuneita kalsiumhypokloriitilla vaahdotettuja granuleita. Vasemmalla 1–4 mm ja oikealla yli 4 mm granuleita.

Lisätyn alkaliaktivaattoriliuoksen määrä ja granulointiaika pyrittiin pitämään vakiona. Granulointiaika oli kaikissa granulointikokeissa välillä 13–17 min riippuen alkaliaktivaattoriliuoksen lisäysnopeudesta. Kokeiden aikana todettiin, että kokeessa käytetylle määrälle metakaoliinia optimaalisin lisäysnopeus ja granulointi aika oli 15–16 min. Alkaliaktivaattoriliuosta lisättiin kaikissa granulointikokeissa 98,1–105,0 g. Kokeiden aikana todettiin, että optimaalisin lisäysmäärä oli 100,0–102,0 g. Huolimatta siitä, että alkaliaktivaattoriliuoksen määrää ja granulointiaikaa ei saatu pidettyä täysin

vakiona, kaikista granulointikokeista saatiin hyvä määrä 1–4 mm granuleita huokoisuustutkimuksia varten.

3.1.3 Vaahdotus

Kokeissa yhdistettiin alkaliaktivointi-granulointi prosessiin vaahdotus lisäämällä metakaoliiniin eri vaahdotusaineita. Tutkittavat vaahdotusaineet olivat natriumperboraatti, natriumkarbonaatti, metallinen alumiini, alkuainepii, kalsiumperoksidi ja kalsiumhypokloriitti. Jokaisen vaahdotusaineen toimintaa tutkittiin neljällä lisäysmäärällä, jotka olivat 0.5, 1.0, 3.0 ja 5.0 m-%. Vaahdotusaineen lisäysmäärä laskettiin siten, että lisättävän vaahdotusaineen ja metakaoliinijauheen yhteisestä massasta vaahdotusaineen massaosuus on haluttu massaprosentti. Lisäysmäärä (m_v) voitiin laskea yhtälön 1 mukaan:

$$m_v = \frac{m\% * m_m}{1 - m\%} \quad (1)$$

missä m_v on vaahdotusaineen massa [g]

m_m on metakaoliinijauheen massa [g]

$m\%$ on vaahdotusaineen massaosuus [m-%]

Vaahdotettujen metakaoliinigranulien valmistaminen suoritettiin samoin kuin granulien valmistaminen ilman vaahdotusta, mutta ennen granuloinnin suorittamista metakaoliinijauhe sekoitettiin halutun jauhemaisen vaahdotusaineen kanssa. Metakaoliinijauhetta mitattiin 150 g ja vaahdotusaineita lisättiin halutun massaprosentin mukaan.

Vaahdotetut metakaoliinigranulit asetettiin ilmatiiviisiin muovipusseihin suljettuna kahdeksi tunniksi 60 °C uuniin, jonka jälkeen ne otettiin huoneenlämpöön kovettumaan.

3.2 Granulien huokoisuuden mittaaminen

Granulointikokeissa valmistettujen granulien huokoisuuden mittaaminen aloitettiin granulien pesulla. Granulit pestiin deionisoidulla vedellä asettamalla granulit yksi erä kerrallaan pienisilmäiseen seulaan. Kun granulit oli huuhdeltu hyvin, ne asetettiin

dekanterilaseihin, joita pidettiin 60 °C uunissa vähintään 72 tuntia, jotta kaikki kosteus oli haihtunut. Uunin jälkeen granulit asetettiin ilmatiiviisiin muovipusseihin.

3.2.1 Irtotiheys

Irtotiheysmittaukset aloitettiin taaraamalla 100 ml mittalasi vaa'alla. Yhdestä granulierästä asetettiin granuleita noin puoleen väliin mittalasia ja mittalasia ravisteltiin, jotta granulit asettuisivat mahdollisimman tiiviisti lasin pohjalle. Seuraavana granulipatjan tilavuus (V) luettiin mittalasin asteikolta ja lisättyjen granulien massa (m) punnittiin taaratulla vaa'alla.

Mittausten jälkeen granulien irtotiheys (ρ_i) voitiin laskea yhtälön 2 mukaan:

$$\rho_i = \frac{m}{V} \quad (2)$$

missä ρ_i on irtotiheys [g/cm³]
 m on granulien massa [g]
 V on granulipatjan tilavuus [cm³]

3.2.2 Kiintotiheys

Kiintotiheysmittaukset suoritettiin mukailien standardin SFS-EN 1097-6 kohtaa 9. Pyknometrimenetelmä kiviainesrakeille, jotka läpäisevät 4 mm testiseulan ja jäävät 0,063 mm testiseulalle. Mittaus suoritettiin muuten standardin mukaan, mutta menetelmää käytettiin 1–4 mm rakeille, testinäytteen massana käytettiin 10 g, kun standardin mukaan testinäytteen massan olisi tullut olla 300 g ja testinäytteen kuivamassa punnittiin ennen mittausta, kun standardin mukaan kuivamassa punnitaan testin ja sen jälkeisen kuivauksen jälkeen. Ennen kokeiden aloitusta pyknometrin massa (M_1) punnittiin.

Mittaus aloitettiin kyllästysvaiheelle. Ensin punnittiin noin 10 g granuleita ja asetettiin ne pyknometriin. Granulien tarkka massa (M_2) ja granulien ja pyknometrin yhteinen massa (M_3) merkittiin muistiin. Pyknometriin lisättiin deionisoitua vettä, siten että granulit peittyivät. Pyknometristä poistettiin loukkuun jäänyt ilma kallistelemalla ja pyörittelemällä pyknometriä. Seuraavana pyknometri asetettiin vesihauteeseen, jossa pyknometriä pidettiin 22 ± 3 °C lämpötilassa $24 \pm 0,5$ h ajan. Kyllästämisen tarkoitus oli antaa deionisoidun veden tunkeutua granulien pienimpiinkin huokosiin.

Kyllästysvaiheen lopussa otettiin pyknometri pois vesihauteesta ja poistettiin loukkuun jäänyt ilma kallistelemalla ja pyörittelemällä pyknometriä.

Kyllästämisen jälkeen pyknometri ylitäytettiin siten, että kun astian kansi asetettiin, astiaan ei jäänyt ilmaa. Pyknometrin ulkopinta kuivattiin ja pyknometri punnittiin. Saatiin kyllästettyjen granulien ja täytetyn pyknometrin yhteinen massa (M_4). Massan mittauksen jälkeen pyknometri tyhjennettiin kokonaan ja ylitäytettiin uudelleen kuten aiemminkin. Täytetyn pyknometrin ulkopinta kuivattiin ja pyknometri punnittiin. Saatiin pelkällä vedellä täytetyn pyknometrin massa (M_5).

Kiintotiheyden määrittämisessä laskettiin ensin granulien tilavuus (V_g), jonka laskemiseen tarvittiin pyknometriin mahtuvan veden tilavuus (V_1) ja pyknometriin kyllästettyjen granulien kanssa mahtuvan veden tilavuus (V_2). Laskuissa oletettiin, että deionisoidun veden tiheys on 1 g/cm^3 . Granulien, pyknometriin mahtuvan veden ja pyknometriin kyllästettyjen granulien kanssa mahtuvan veden tilavuudet saatiin laskettua yhtälön 3 mukaan:

$$V_g = V_1 - V_2 = (M_5 - M_1) - (M_4 - M_3) \quad (3)$$

missä V_g on granulien tilavuus [cm^3]
 V_1 on pyknometriin mahtuvan veden tilavuus [cm^3]
 V_2 on pyknometriin kyllästettyjen granulien kanssa mahtuva veden tilavuus [cm^3]
 M_1 on kuivan pyknometrin massa [g]
 M_3 on granulien ja pyknometrin massa [g]
 M_4 on kyllästettyjen granulien ja täytetyn pyknometrin massa [g]
 M_5 on vedellä täytetyn pyknometrin massa [g]

Kun granulien tilavuus saatiin laskettua, voitiin laskea granulien kiintotiheys yhtälön 4 mukaan:

$$\rho_k = \frac{M_2}{V_g} \quad (4)$$

missä ρ_k on kiintotiheys [g/cm^3]
 M_2 on granulien kuivamassa [g]

3.2.3 Valomikroskooppikuvaus

Granulien huokoisuutta tutkittiin myös Oulun yliopistolla olevalla valomikroskoopilla. Jokaisesta valmistetusta granulierästä valittiin suunnilleen samankokoisia granuleita, joiden pinnasta otettiin kuvia siten, että granuli näkyi kokonaan, sekä lähennettynä granulin pintaan ja sen huokosiin. Lisäksi ilman vaahdotusainetta valmistetuista granuleista, sekä irtotiheysmittauksissa mielenkiintoisiksi osoittautuneista alumiinijauheella vaahdotetuista granuleista otettiin poikkileikkauskuvat. Poikkileikkauskuvia varten mainituista granulieristä valittiin jokaisesta viisi suunnilleen samankokoista granulia.

4 TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Granulointi ja vaahdotus

Yhdistetyn granulointiprosessin ja alkaliaktivointi-granulointiprosessin välillä ei ollut merkittäviä eroja ja itse granuloinnin aikana eri vaahdotusaineiden käytön välillä ei tapahtunut mitään silmiin pistäviä eroavaisuuksia. Merkittävin huomio yhdistetyn granulointiprosessin aikana oli piijauheella vaahdotuksen aikana granuleihin jäänyt tumma väri, joka korostui, kun jauheen lisäysmäärä kasvoi. Piin tumman värin jäämisestä pystyi päättämään, ettei pii ei ollut täysin reagoanut granulointiprosessin aikana. Myös tiheysmittaukset ja valomikroskooppikuvat tukevat tätä ajatusta. Tämän lisäksi alumiinilla vaahdotetut granulat kuulostivat prosessin jälkeisessä seulonnassa metallisilta, kuin ne olisivat olleet kovempia heti granulointiprosessin jälkeen verrattuna muihin eri vaahdotusaineella vaahdotettuihin granuleihin. Huokoisuuksien mittausten perusteella, myös muiden vaahdotusaineiden toiminnassa oli pieniä eroavaisuuksia.

4.2 Granulien huokoisuuden mittaaminen

Granulien huokoisuuden mittaamisesta saatiin paljon käyttökelpoista dataa eri vaahdotusaineiden soveltuvuudesta yhdistettyyn alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessiin. Mittausten perusteella huokoisuuserot olivat lopulta hyvin pieniä ja eroavaisuuksissa puhutaan vain senttigrammojen eroista yhtä kuutiosenttimetriä kohden.

4.2.1 Irtotiheys

Irtotiheysmittausten perusteella (Taulukko 1) alumiinilla vaahdotetut metakaoliinigranulit olivat selkeästi huokoisimpia.

Alumiinilla ja osittain myös natriumperboraatilla ja natriumkarbonaatilla vaahdotettujen granulien irtotiheys vähenee, kun vaahdotusaineen määrää kasvatetaan. Näillä oli myös pienimmät tiheydet muihin verrattuna. Natriumperboraatilla vaahdotettujen granulien tiheys vähenee siinä vaiheessa, kun natriumperboraattia lisätään yli 3 m-% ja natriumkarbonaatilla vaahdotettujen granulien tiheys vähenee, kun sitä lisätään 1 m-%, mutta kasvaa taas, kun sitä lisätään yli 3 m-%. Näiden perusteella voitaisiin kokeilla

natriumperboraatille suurempia lisäysmääriä ja oletettavasti natriumkarbonaatti ei enää reagoi kokonaan yli 3 m-% lisäysmäärillä.

Kalsiumhypokloriitilla ja kalsiumperoksidilla vaahdotettujen granulien irtotiheyksissä ei ollut suuria eroja vaahdotusaineen lisäysmäärästä riippumatta. Kalsiumperoksidilla vaahdotettujen granulien tiheys kasvaa hieman, kun vaahdotusainetta lisätään yli 3 m-%, joten oletettavasti se ei enää reagoi suuremmilla lisäysmäärillä kokonaan.

Piijauheella vaahdotettujen granulien tiheys kasvaa, kun vaahdotusainetta lisätään ja piijauhe on irtotiheysmittausten perusteella selkeästi huonoin vaahdotusaine. Tulokset tukevat ajatusta, jonka mukaan piijauhe ei reagoi ollenkaan vaahdotusaineena ja granuleihin jäänyt piijauhe nostaa niiden irtotiheyttä.

Ilman vaahdotusainetta valmistettuja granuleita huokoisempia olivat kaikki muilla aineilla vaahdotetut granulat paitsi piijauheella vaahdotetut. Tosin pienillä piin lisäysmäärillä tiheydet olivat alle tavallisten metakaoliinigranulien tiheyden. Granuloilla, joihin lisättiin vaahdotusaineeksi 5 m-% alumiinia oli tavallisiin metakaoliinigranuleihin verrattuna jopa $0,075 \text{ g/cm}^3$ eli noin 11 % pienempi irtotiheys.

Taulukko 1. Yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla, sekä alkaliaktivointi-granulointiprosessilla valmistettujen metakaoliinigranulien mitatut irtotiheydet.

Vaahdotusaine	Vaahdotusaineen lisäysmäärä m-%			
	0,5	1	3	5
	Irtotiheys (g/cm ³)			
Alumiini	0,653	0,652	0,628	0,607
Natriumperboraatti	0,666	0,669	0,674	0,638
Natriumkarbonaatti	0,664	0,626	0,628	0,639
Kalsiumhypokloriitti	0,641	0,647	0,644	0,640
Kalsiumperoksidi	0,656	0,644	0,653	0,668
Pii	0,668	0,674	0,687	0,719
Metakaoliinigranulit ilman vaahdotusainetta				0,6815

4.2.2 Kiintotiheys

Myös kiintotiheysmittausten (Taulukko 2) perusteella alumiinilla vaahdotetut metakaoliinigranulit olivat selkeästi huokoisimpia. Kiintotiheysmittausten tulokset eroavat hieman irtotiheysmittausten tuloksista, mutta niistä löytyi myös yhdistäviä tuloksia. Kiintotiheysmittauksissa täytyy muistaa, että se ei ota huomioon granulien sisään jääviä suljettuja huokoisia, joihin kyllästämistä huolimatta jää ilmaa, vaan siinä oletetaan, että vesi tunkeutuu myös niihin.

Huokoisimpia granuleita olivat kiintotiheysmittaustenkin perusteella alumiinilla, natriumperboraatilla ja natriumkarbonaatilla vaahdotetut granulit, mutta vain natriumperboraatilla oli nähtävissä selkeää tiheyden vähenemistä, kun vaahdotusainetta lisättiin. Irtotiheysmittauksista poiketen natriumperboraatilla vaahdotettujen granulien tiheys vähenee jo, kun vaahdotusainetta lisätään yli 0,5 m-%.

Kalsiumperoksidilla vaahdotettujen granulien kiintotiheys vähenee, kun vaahdotusainetta lisätään ja granuleilla, joiden vaahdottamiseen on käytetty 5 m-% kalsiumperoksidia, kiintotiheys on samaa suuruusluokkaa edellä huokoisimmiksi mainittujen granulien kanssa.

Taulukko 2. Yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla, sekä alkaliaktivointi-granulointiprosessilla valmistettujen metakaoliinigranulien mitatut kiintotiheydet.

Vaahdotusaine	Vaahdotusaineen lisäysmäärä m-%			
	0,5	1	3	5
	Kiintotiheys (g/cm ³)			
Alumiini	1,994	1,974	2,028	2,004
Natriumperboraatti	2,174	2,051	2,018	2,028
Natriumkarbonaatti	2,010	2,041	2,041	2,022
Kalsiumhypokloriitti	2,090	2,022	2,121	2,072
Kalsiumperoksidi	2,155	2,060	2,088	2,024
Pii	2,090	2,060	2,092	2,099
Metakaoliinigranulit ilman vaahdotusainetta				2,053

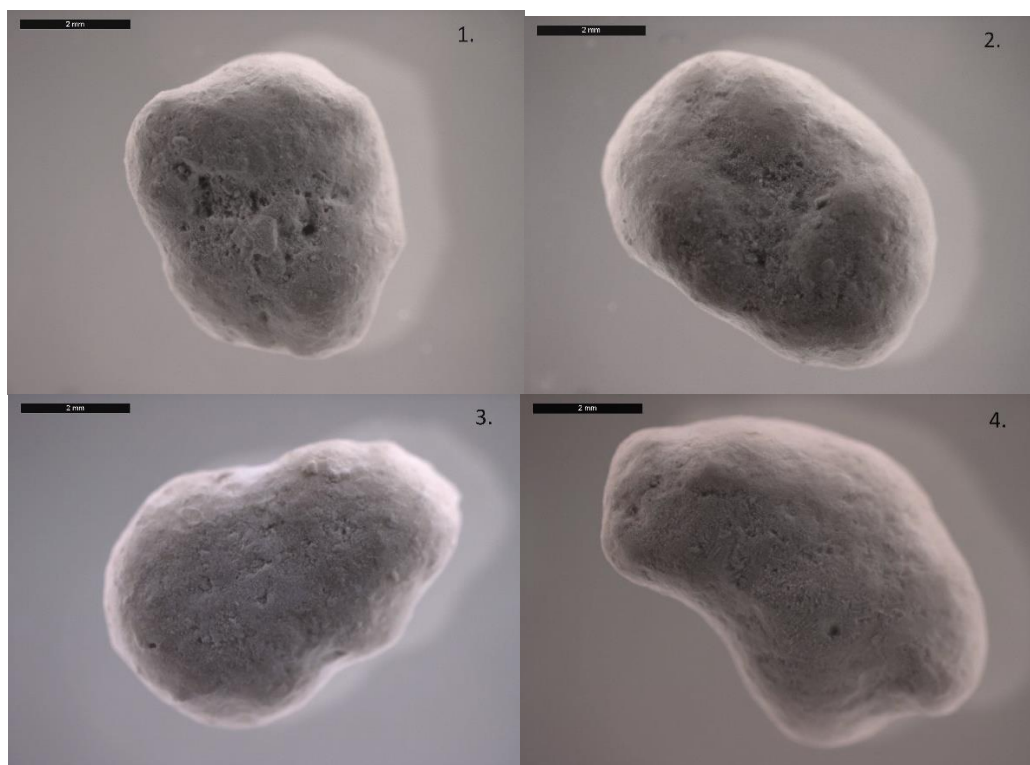
Kiintotiheysmittausten perusteella huonoimmat vaahdotusaineet ovat, kuten irtotiheysmittauksissakin, kalsiumhypokloriitti ja piijauhe. Piijauhe oli kuitenkin ainoa,

jonka kiintotiheys on kaikilla vaahdotusaineen lisäsmäärillä suurempi ilman vaahdotusainetta valmistettuihin metakaoliinigranuleihin verrattuna.

Kiintotiheysmittauksissa kävi myös ilmi, että granuleissa, joiden vaahdottamiseen oli käytetty 5 m-% alumiinia, oli 10 gramman näytteen seassa muutamia kelluvia granuleita. Kelluvat granulit olivat halkaisijaltaan noin 3–4 mm kokoisia. Myös kalsiumhypokloriitilla vaahdotettujen granulien joukossa oli kelluvia granuleita kaikilla vaahdotusaineen lisäsmäärillä. Kalsiumhypokloriitin tapauksessa kelluvat granulit olivat vain noin 1–1,5 mm kokoisia halkaisijaltaan.

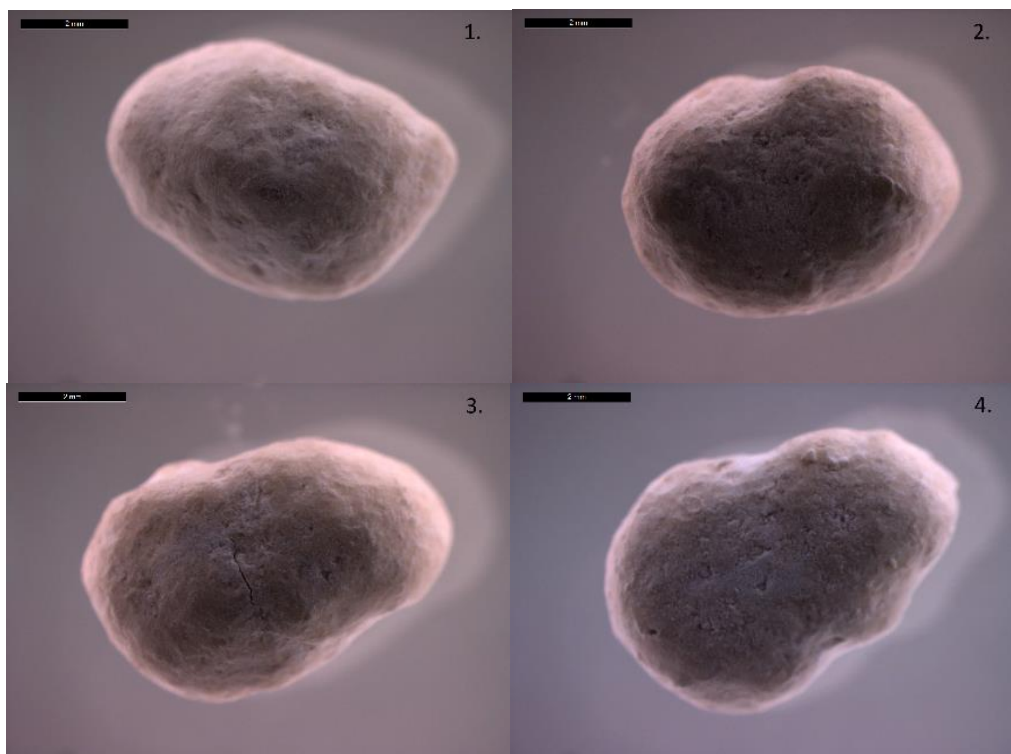
4.2.3 Valomikroskooppikuvaus

Valomikroskooppikuvauksilla tutkittiin granulien pinnan huokoisuutta, sekä granulin sisäistä huokoisuutta. Pinnasta otettujen mikroskooppikuvien perusteella (Kuva 4) eniten huokoisuutta oli piijauheella vaahdotetuissa granuleissa, joissa piijauhetta oli lisätty 3 ja 5 m-%. Myös natriumperboraatilla ja kalsiumhypokloriitilla vaahdotetuissa granuleissa esiintyi selkeää pintahuokoisuutta tavalliseen metakaoliinigranuliin verrattuna. Kalsiumperoksidilla vaahdotetuissa granuleissa eniten pintahuokoisuutta oli granulilla, jonka vaahdottamiseen oli käytetty 1 m-% vaahdotusainetta ja huokoisuus katosi suuremmilla vaahdotusaineen lisäsmäärillä. Irtotiheysmittausten mukaan (Taulukko 1) samojen granulien irtotiheyskin kasvoi, kun vaahdotusainetta lisättiin yli 1 m-%.



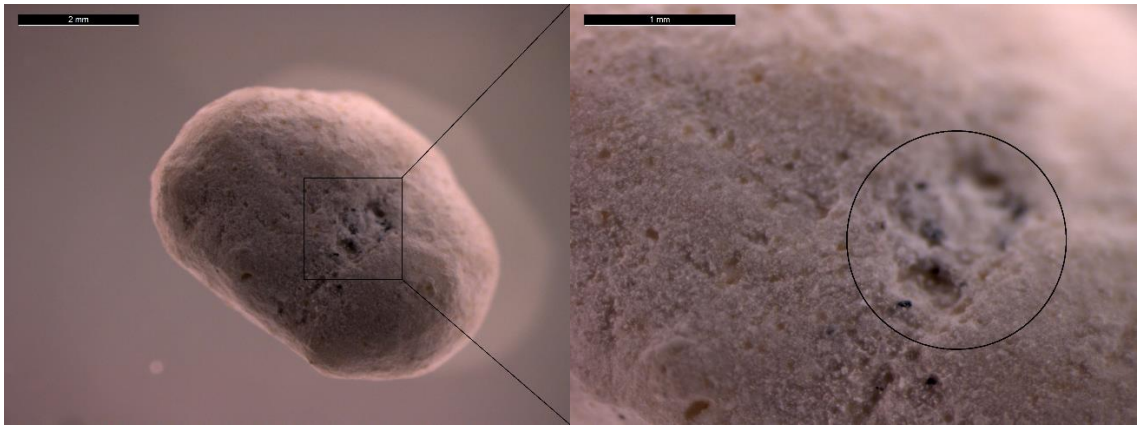
Kuva 4. Metakaoliinigranuloita. 1. granuli vaahdotettu piijauheella (3 m-%), 2. kalsiumperoksidilla (1 m-%), 3. natriumperboraatilla (5 m-%) ja 4. on valmistettu ilman vaahdotusainetta.

Natriumperboraatilla (Kuva 5) ja piijauheella vaahdotettujen granulien kuvissa on selkeimmin nähtävissä pintahuokoisuuden kasvamisen ja vaahdotusaineen lisäyksen yhteys. Alumiinilla, natriumperboraatilla ja kalsiumhypokloriitilla vaahdotettujen granulien pintahuokoisuuksissa ei näkynyt ollenkaan eroavaisuuksia vaahdotusaineen lisäysmäärien välillä ja pintahuokoisuus oli tavallisten metakaoliinigranulien tasolla.



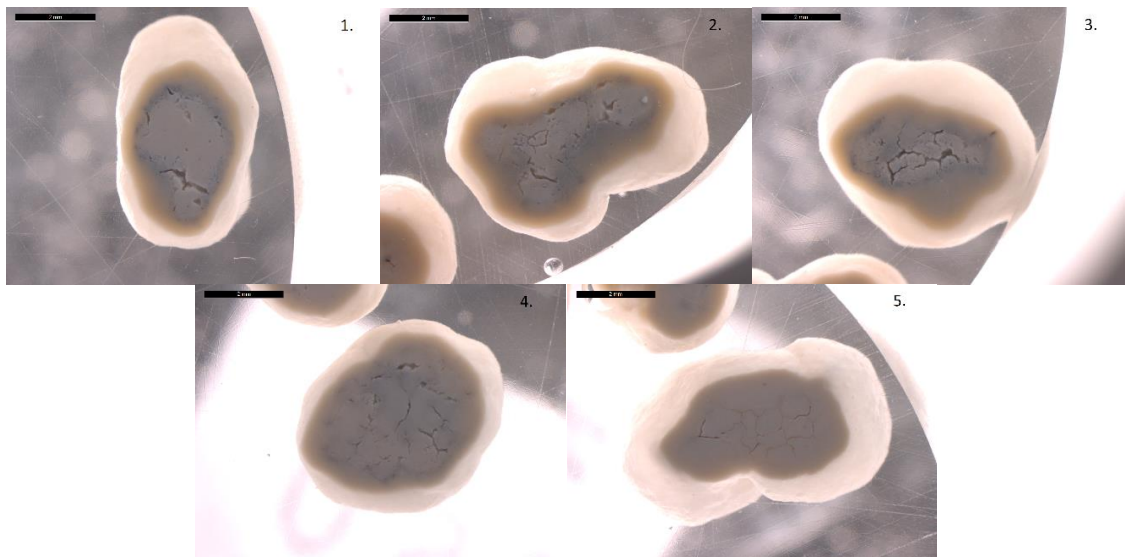
Kuva 5. Natriumperboraatilla vaahdotettuja metakaoliinigranuleita. Vaahdotusaineen lisäysmäärä granulissa 1. 0,5 m-%, 2. 1 m-%, 3. 3 m-% ja 4. 5 m-%.

Pinnasta otettujen kuvilla piijauhe toimi vaahdotusaineena hyvin, vaikka tiheysmittausten perusteella piillä vaahdotettujen granulien tiheys oli huono muihin granuleihin verrattuna. Piillä vaahdotetun granulin, jonka vaahdotukseen on käytetty 5 m-% piitä, lähennytyssä kuvassa (Kuva 6) näkyy mustia pisteitä, jotka todennäköisesti ovat reagoimatonta piijauhetta. Hyvän pintahuokoisuuden perusteella voidaan kuitenkin olettaa, että ainakin osa piijauheesta on reagoinut granulien valmistuksessa.



Kuva 6. Piijauheella (5 m-%) vaahdotettu metakaoliinigranuli.

Poikkileikkaukset otettiin tiheysmittausten perusteella huokoisimmista granuleista, eli alumiinilla vaahdotetuista granuleista. Poikkileikkauksien (Kuva 7) perusteella vaahdotusaineen lisäys yli 0,5 m-% kasvatti suljettujen huokosten määrää, mutta lisäysmäärillä 1–5 m-% ei voitu nähdä selkeää eroa huokoisuudessa. Tavalliseen metakaoliinigranuliin verrattuna vaahdotettujen granulien suurempi huokoisuus oli kuitenkin selkeästi huomattavissa.



Kuva 7. Alumiinilla vaahdotettujen metakaoliinigranulien ja tavallisen metakaoliinigranulin poikkileikkaukset. Alumiinin lisäysmäärä granulissa 1. 0,5 m-%, 2. 1,0 m-%, 3. 3,0 m-% ja 4. 5,0 m-%. 5. granulissa ei ole käytetty vaahdotusainetta.

5 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli valmistaa mahdollisimman huokoisia metakaoliinigranuleita yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla. Työssä tutkittiin kyseisen yhdistetyn prosessin toimintaa verrattuna tavalliseen alkaliaktivointi-granulointiprosessiin, sekä kuuden eri vaahdotusaineen vaikutusta valmistettujen granulien huokoisuuteen. Tutkittavia vaahdotusaineita olivat metallinen alumiini, alkuainepii, natriumperboraatti, natriumkarbonaatti, kalsiumperoksidi, sekä kalsiumhypokloriitti. Tutkimukset osoittivat, että yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla on mahdollista valmistaa huokoisempia granuleita, kuin tavallisella alkaliaktivointi-granulointiprosessilla.

Työ aloitettiin alkaliaktivaattoriliuoksen valmistamisella alkaliaktivointi-granuloinnin suorittamisella, josta saatiin tavallisia metakaoliinigranuleita. Seuraavana valmistettiin vaahdotettuja metakaoliinigranuleita, joita vaahdotettiin metakaoliinijauheen sekaan lisätyllä vaahdotusaineella. Kaikista tutkittavista vaahdotusaineista valmistettiin metakaoliinigranuleita lisäysmäärillä 0,5, 1, 3 ja 5 m-%, joten tutkittavia näytesarjoja oli 24 erää vaahdotettuja metakaoliinigranuleita ja 1 erä tavallisia metakaoliinigranuleita.

Valmistettujen granulien huokoisuutta tutkittiin irt- ja kiintotiheysmittauksilla, sekä valomikroskooppikuvilla. Tiheysmittauksia varten granulit pestiin ja kuivattiin uunissa. Tiheysmittauksissa tiheyksien erot olivat hyvin pieniä ja niissä puhutaan vain senttigrammojen eroista. Tulosten perusteella kaikilla vaahdotusaineilla oli mahdollista valmistaa kevyempiä granuleita tavallisiin metakaoliinigranuleihin verrattuna, mutta natriumperboraatilla, piijauheella, kalsiumperoksidilla, sekä kalsiumhypokloriitilla vaahdotetuilla granuleilla saatiin joillain vaahdotusaineen lisäysmäärällä tavallisia metakaoliinigranuleita raskaampia granuleita. Tiheysmittausten perusteella paras vaahdotusaine oli alumiini, jonka irtotiheys (alumiinia 5 m-%) tavalliseen metakaoliinigranuliin verrattuna oli jopa noin 11 % pienempi. Myös natriumperboraatti ja natriumkarbonaatti pärjäsivät hyvin tiheysmittauksissa.

Kiintotiheysmittauksissa kävi myös ilmi, että alumiinilla (5 m-%) vaahdotettujen granulien seassa oli 10 g näytteessä muutamia granuleita, jotka kelluivat vedessä. Kelluminen tarkoittaa, että granulin sisälle on muodostunut paljon sulkeutuneita huokosia, jotka tekivät granulista kevyemmän kuin vesi.

Valomikroskooppikuvauksissa tiheysmittauksissa huonoimmiksi todetut piijauheella vaahdotetuilla granuleilla (3 ja 5 m-%) oli selkeästi paras pintahuokoisuus. Mikroskooppikuvien perusteella myös natriumperboraattia ja kalsiumperoksidia käyttämällä saavutettiin hyvä pintahuokoisuus tavalliseen metakaoliinigranuliin verrattuna. Muilla aineilla vaahdotetuista granuleista pintahuokoisuus ei eronnut tavallisesta metakaoliinigranulista. Alumiinilla vaahdotettujen granulien poikkileikkauksista ei selvinnyt selkeitä eroavaisuuksia vaahdotusaineen lisäysmäärien välillä, mutta tavalliseen metakaoliinigranuliin verrattuna suurempi huokoisuus oli nähtävissä kaikilla kuvatuilla granuleilla.

Työn perusteella yhdistetyllä alkaliaktivointi-granulointi-vaahdotusprosessilla oli mahdollista valmistaa tavalliseen alkaliaktivointi-granulointiprosessiin verrattuna huokoisempia granuleita ja tutkimuksia siihen liittyen kannattaa jatkaa. Mielestäni prosessiin parhaiten soveltuvat vaahdotusaineet olivat alumiini matalimman tiheyden perusteella, piijauhe hyvän pintahuokoisuuden perusteella, sekä natriumperboraatti, jolla kumpikin ominaisuus olivat hyviä.

LÄHDELUETTELO

Abdullah, M. M. A. B., Ming, L. Y., Yong, H. C. & Tahir, M. F. M., 2018. Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. Teoksessa: Saleh, H. E-D. M. & Rahman, R. O. A., Cement Based Materials, IntechOpen, S. 240-264. ISBN: 978-1-78984-154-1

Bai, C. & Colombo, P., 2018, Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics international*, 44, S. 16103 – 16118

Bouwman, A. M., 2005, Form, formation and deformation: the influence of material properties and process conditions on the shape of granules by high shear granulation. Proefschrift, University of Groningen. ISBN: 90-367-2366-3

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G.C., Palomo, A. & van Deventer, J. S. J., 2006, Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42 (9), S. 2917–2933.

Luukkonen T., Heponiemi A., Runtti H., Pesonen J., Yliniemi J. & Lassi U. 2019, Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 18, S. 271-297

Luukkonen, T., Věžníková, K., Tolonen, E., Runtti, H., Yliniemi, J., Hu, T., Kemppainen, K. & Lassi, U., 2018, Removal of ammonium from municipal wastewater with powdered and granulated metakaolin geopolymer. *Environmental Technology*, 39 (4), S. 414–423

Perumal, P., Luukkonen, T., Sreenivasan, H., Kinnunen, P. & Illikainen M. 2020, 15 – Porous alkali-activated materials. Teoksessa: Samui, P., Kim, D., Iyer, N. R. & Chaudhary, New Materials in Civil Engineering. Butterworth-Heinemann, S. 529 – 563. ISBN 9780128189610

Provis J.L. 2018, Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, S. 40-48

Yliniemi J. 2017, Alkali Activation-Granulation of Fluidized Bed Combustion Fly Ashes. Väitöskirja, Oulun yliopisto, Faculty of Technology. ISBN: 978.952-62-1562-4.

Yliniemi J., Nugteren, H., Illikainen, M., Tiainen, M., Weststrate, R. & Niinimäki, J., 2016, Lightweight aggregates produced by granulation of peat-wood fly ash with alkali activator. *International Journal of Mineral Processing*, 149, S. 42-49

Yliniemi, J., Pesonen, J., Tanskanen, P., Peltosaari, O., Tiainen, M., Nugteren, H. & Illikainen, M., 2017, Alkali Activation-Granulation of Hazardous Fluidized Bed Combustion Fly Ashes. *Waste Biomass Valor*, 8, S. 339-348