Tallinna Tehnikaülikool

Ehitusmaterjalide õppetool

Ehitusmaterjalide Teadus- ja Katselaboratoorium

Põlevkivi keevkihikatla tuha ja DeSOx tuha baasil valmistatava uue CEM II tsemendi retseptuuri väljatöötamine

2014-2016 Aruanne

Uuringut on rahastanud SA Keskkonnainvesteeringute Keskus

Töö teostajad:

Ehitusmaterjalide teadus- ja katselaboratoorium:

Tiina Hain

Margit Rosenberg

Lea Saia

Maria Tsibanova

Eldur Karu

Juri Hmelnitski

Materjaliuuringute teaduskeskus:

Rainer Traksmaa

Ehitusmaterjalide õppetool:

Lembi-Merike Raado, PhD.

Sissejuhatus

Käesoleva uurimuse eesmärgiks oli välja selgitada teiste põlevkivi põletamise seadmetes ja meetoditel moodustuvate tuhaliikide kasutamise võimalused portlandtsemendi CEM II tootmiseks.

Põlevkivi põletamisel moodustuvate gaasiliste heitmete hulga vähendamise eesmärgil on kasutusele võetud rida mitmesuguseid meetmeid.

Esiteks vähendatakse põlevkivis sisalduva kaltsiumkarbonaadi lagunemist põletusprotsessis. Sellel eesmärgil vähendatakse põletustemperatuuri katlas. Põletustemperatuur keevkihikatlas on umbes 800°C.[1] Sellel temperatuuril lagunevad kaltsiumkarbonaadid osaliselt, mis võimaldab vähendada suitsugaaside CO_2 sisaldust. Seejuures tõuseb moodustuva tahke tuha hulk ja väheneb tuha CaO_{vaba} sisaldus. Vaba kaltsiumoksiidi vähenemine tuhas on positiivne ja vähendab portlandtsemendi teise põhikoostisosana kasutatava põletatud põlevkivi poolt esile kutsutavaid võimalikke mahumuutusi betoonis. Samas tõuseb ka üldine vabade oksiidide, eriti SiO_2 hulk põletatud põlevkivis ja väheneb moodustuvate klinkrimineraalide hulk. Oluline muutus leiab aset tuhaterade moodustumises. Kõrgtemperatuursel põletamisel moodustub terade pinnale vedel faas aluminaatidest ja ferriitidest, mis jahtudes katab tera klaasja kihiga, mis vähendab tsemendi veevajadust. Keevkihis põletatud tuhatera põleb poorseks ja tõstab tsemendi koostisosana tsemendi veevajadust, vt. lisa. Seega põletus-temperatuuri muutmine muudab keevkihis põletatud põlevkivi portlandtsemendi koostisosana kasutamisel saadava tsemendi liiki: plastifitseerivate omaduste, putsolaanse kivinemise, veevajadust vähendava ja paisumist põhjustava koostisosa asemel saame küll putsolaansete omadustega, mittepaisuva, kuid veevajadust mittevähendava tsemendi koostisosa. Küsimus putsolaanset komponenti sisaldavate betoonide püsivusest vahelduva märgumise –kuivamise olukorras vajab edasist uurimist.

Suitsugaaside puhastamise eesmärgil viiakse tuhaeraldussüsteemi lupja, seda asendavat põlevkivituhka või lisatakse kütusesse lubjakivi ülesandega siduda väävlit sisaldavaid gaase ja viia nad tuha koostisesse. Meetodite kasutamine ja süsteemi viidavate materjalide hulgad suitsugaaside koostisest. Seetõttu muudetakse praktikas süsteemi viidavate materjalide kogust, mis samal ajal toob kaasa tuha keemilis-mineraloogilise koostise muutumise. Seega ka DeSOx tuha keemilis-mineraloogiline koostis on pidevas muutumises ja samuti oleneb lisatava väävliärastuseks eraldatava materjali liigist ning kogusest. Eelmiste uurimistööde[2] andmetel lisatud lubja kogused erinesid 0,1 kuni 1,3 t/h. Kasutati ka killustiku lisamist kütusesse kuni 25 t/h.

Antud töös uuriti DeSOx ja keevkihituhkade kasutamise võimalusi portlandtsemendi põhikoostisosana ja võrreldi nende baasil valmistatud portlandtsementide koostist ja ehituslikke näitajaid tolmküttekateldes saadavate elektrifiltrituhkade baasil valmistatud mörtide ja betoonide vastavate näitajatega[2].

---

[1] L.M.Raado, R.Kuusik, T. Hain, M. Uibu, P.Somelar, Oil Shale Ash Based Stone Formation – Hydration, Hardening Dynamics and Phase Transformations, Oil Shale, 2014, Vol 31, No 1; pp 91-101

[2] Sideaine või selle koostisosana kasutatavate elektrifiltrituhkade põhinäitajate määramine, AS Kunda - Eesti Energia AS- TTÜ vahelise lepingu aruanne 2014

Uuritavad materjalid

Kõik tsemendid valmistati katsejahvatusena tsemenditehases. Tsemendi koostisosana kasutati keevkihi-elektrifiltrituhka CFB EF, tolmpõletustuhka TP EF ja väävliärastuse tuhka tähisega DeSOx. Kõikide kasutatud tuhkade omadusi kirjeldavad näitajad esitatakse tabelis 1 ja 2. Uurimistöö teostati seitsme alljärgneva tsemendiga, mille koostis ja tähistus on:

Portland-põlevkivitsement CEM II/A-T 52,5N, mille põletatud põlevkivi sisaldus on 18 %;

DeSOx tuhka sisaldavad tsemendid, DeSOx tuha kogus tsemendis 15, 20 ja 25 %:

- CEM II/A-15T_D
- CEM II/A-20T_D
- CEM II/B-25T_D

Keevkihituhka sisaldavad tsemendid, keevkihituha kogus tsemendis 15, 20 ja 25 %:

- CEM II/A-15T_K
- CEM II/A-20T_K
- CEM II/B-25T_K

Betoonid valmistati kasutades täitematerjalina kahte erinevat liiva, kahte paekivikillustikku ja kahte graniitkillustikku.

Tabel 1. Tuhkade füüsikalised ja keemilised omadused

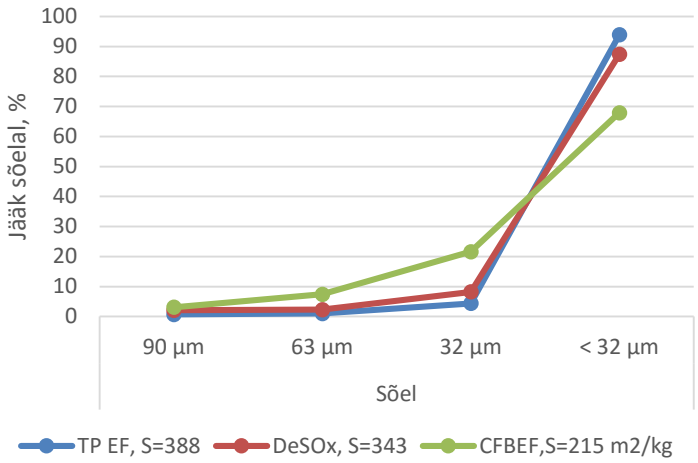
Nr.	Tuha nimetus	Tihedus g/cm^3	Eripind m^2/kg	CaO_v	SO_3	Cl^-
				sisaldus, %		
1	TP EF (T_T)	2,76	388	10,90	8,30	0,31
2	DeSOx (T_D)	2,70	343	7,58	8,27	0,46
3	CFB EF (T_K)	2,76	215	11,62	5,48	0,27

Väävlieraldus suitsugaasidest põhjustab otseselt tuha vabalubja sisalduse langust. DeSOx tuhas (võrreldes TPEF tuhaga) on ka tunduvalt vähem osakesi alla 32 µm. Peente osakeste kokku kleepumine väävliärastuse protsessis võib olla põhjuseks täheldatud tuha eripinna vähenemisele. Keemilistest näitajatest suurendab väävlieraldusprotsess kloriidide sisaldust tuhas, väheneb CaO_v sisaldus. Samas, katsetatud tuhkade puhul ei ole tõusnud sulfaatide sisaldus tuhas. Siinkohal tuleb arvestada seda, et lisatud väävliärastusaine kogus (mida antud juhul ei ole registreeritud) lisandub tuha kogumassile, muutes tegelikult määratavate ainete protsendilist sisaldust.

Tabel 2. Tuhkade terastiku koostis

Nr.	Tuhk	Sõeljäägid sõelal, %			
		90 µm	63 µm	32 µm	< 32 µm
1	TP EF (T)	0,7	1,0	4,4	93,9
2	DeSOx (T_D)	2,1	2,3	8,2	87,4
3	CFB EF (T_K)	3,1	7,4	21,6	67,9

Joonis 1. Erinevate tuhkade eripind ja terastiku koostis



Kasutatud CFB EF tuhkade eripind on madalam võrreldes PT EF ja DeSOx tuhaga. Kui teistes tuhkades osiseid suurusega alla 32 µm on 87-94 %, siis keevkihituhas on selliseid osiseid vaid 68%. Antud keevihituhka iseloomustab ka madal eripind ja teistest madalam kloriidide ja SO_3 sisaldus.

1. Portlandtsemendid uuritavate tuhkade baasil

Uuritavate portlandtsementide ehituslikud näitajad määrati vastavalt EVS-EN 196 meetoditele. Tabelis 3 on esitatud tehaselise valmistusega portlandtsementide füüsikalised ja keemilised näitajad.

1.1 Eripind

Tabel 4 ja joonis 3 esitavad valmistatud tsementide terastiku koostise erinevusi. Valmistatud portlandtsementide eripind kõigub 432 m^2/kg portlandtsemendi CEM II/A-T 52,5N puhul kuni eripinnani 480-520 m^2/kg keevkihituhka T_K 15 ja 20% sisaldavate portlandtsementide CEM II/A-15T_K, CEM II/A-20T_K ja CEM II/B-25T_K. Selle tabeli analüüsil tekib küsimus: kas CFB EF tuhad jahvatuvad kergemini, sest nende esialgne eripind jäi alla tolmküttetuhkadele (vastavalt 388 ja 215 m^2/kg). DeSOx tuhaga, mis on samuti tolmpõletustuhk, valmistatud tsementide CEM II/A-15T_D, CEM II/A-20T_D ja CEM II/B-25T_D eripinnad on samas suurusjärgus vastava CEM II/A-T 52,5N eripinnaga ja jäävad vaatamata tuhasisalduse kasvule samaks.

Tabel 3. Katsetatud tsementide füüsikalised ja keemilised näitajad

Nr.	Tsemendi nimetus	Tihedus g/cm^3	Eripind m^2/kg	SO_3	Lahustu-matu jääk	Cl^-	Kuumutus-kadu 950°C
				sisaldus, %			
1	CEM II/A-T 52,5N	3,07	432	3,99	3,62	0,066	0,98
2	CEM II/A-15T_D	3,04	447	3,88	2,68	0,087	1,61
3	CEM II/A-20T_D	3,04	453	4,36	3,74	0,120	1,92
4	CEM II/B-25T_D	3,03	451	4,79	4,37	0,140	2,16
5	CEM II/A-15T_K	3,11	480	2,97	3,93	0,044	0,97
6	CEM II/A-20T_K	3,11	486	3,06	4,53	0,049	1,17
7	CEM II/B-25T_K	3,04	520	3,24	6,98	0,070	1,43

1.2 Sulfaatide ja kloriidide sisaldus

18% tolmpõletustuha sisaldusega portlandtsement CEM II/A-T52,5N sisaldab 3,99 % SO_3. Kõrge sulfaadisisaldusega DeSOx tuha suurem sisaldus portlandtsemendis põhjustab ka valmistatavate CEM II A/T_D tsementide sulfaadisisalduse tõusu, mis 25% T_D sisalduse korral jõuab 4,8 massiprotsendini.

Kloriidide sisaldus CEM II/A-T 52,5N ja kõikide keevkihttuhka sisaldavate CEM II/A-T_K portlandtsementide puhul on vastavuses EVS-EN 197-1:2011 tabel 4 nõuetega. DeSOx tuhk koostisosana põhjustab kloriidide sisalduse tõusu, mis 20 ja 25% sisalduse korral ületab 0,1%.

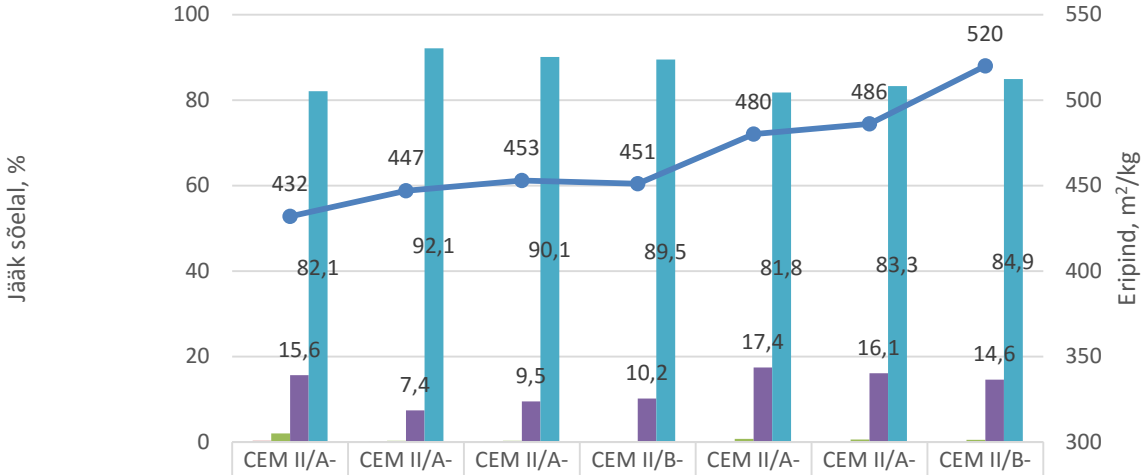
1.3 Lahustumatu jääk ja kuumutuskadu

Kuumutuskadu ei ületa ühegi katsetatud tsemendi puhul EVS-EN 197-1:2011 lubatud näitajat. Lahustumatu jäägi sisaldus 25% keevkihituha T_K sisalduse korral tõuseb 7%-ni, mis on põhjustatud suurest vaba SiO_2 sisaldusest tuhas vt lisa 1.

Tabel 4. Valmistatud tsementide eripind ja terastiku koostis

Tsement	Eripind, m^2 /kg	Sõeljäägid sõelal, %			
		90 µm	63 µm	32 µm	< 32 µm
CEM II/A-T 52,5N	432	0,3	2,0	15,6	82,1
CEM II/A-15T_D	447	0,2	0,3	7,4	92,1
CEM II/A-20T_D	453	0,1	0,3	9,5	90,1
CEM II/B- 25T_D	451	0,1	0,2	10,2	89,5
CEM II/A-15T_K	480	0,1	0,7	17,4	81,8
CEM II/A-20 T_K	486	0,0	0,6	16,1	83,3
CEM II/B-25T_K	520	0,0	0,5	14,6	84,9

Joonis 2. Valmistatud tsementide terastiku koostis ja eripind



	CEM II/A-T 52,5N	CEM II/A-15TD	CEM II/A-20TD	CEM II/B-25TD	CEM II/A-15TK	CEM II/A-20TK	CEM II/B-25TK
Sõel 90 µm	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0
Sõel 63 µm	2	0,3	0,3	0,2	0,7	0,6	0,5
Sõel 32 µm	15,6	7,4	9,5	10,2	17,4	16,1	14,6
Sõel < 32 µm	82,1	92,1	90,1	89,5	81,8	83,3	84,9
Eripind, m2 /kg	432	447	453	451	480	486	520

1.4 Tuhkade ja tsementide veevajadus, paisumine ja tardumisajad

Tabel 5. Katsetatud tsementide paisumine ja tardumisajad

Nr.	Tsemendi nimetus	Taigna veevajadus, %	Le Chatelier paisumine, mm	Tardumisajad, min	
				algus	lõpp
1	CEM II/A-T 52,5N	0,28	7,0	160	260
2	CEM II/A-15T_D	0,30	1,5	460	580
3	CEM II/A-20 T_D	0,30	1,5	480	600
4	CEM II/B-25 T_D	0,31	2,0	400	640
5	CEM II/A-15 T_K	0,31	1,0	150	240
6	CEM II/A- 20T_K	0,32	1,5	145	235
7	CEM II/B-25 T_K	0,34	1,5	140	230

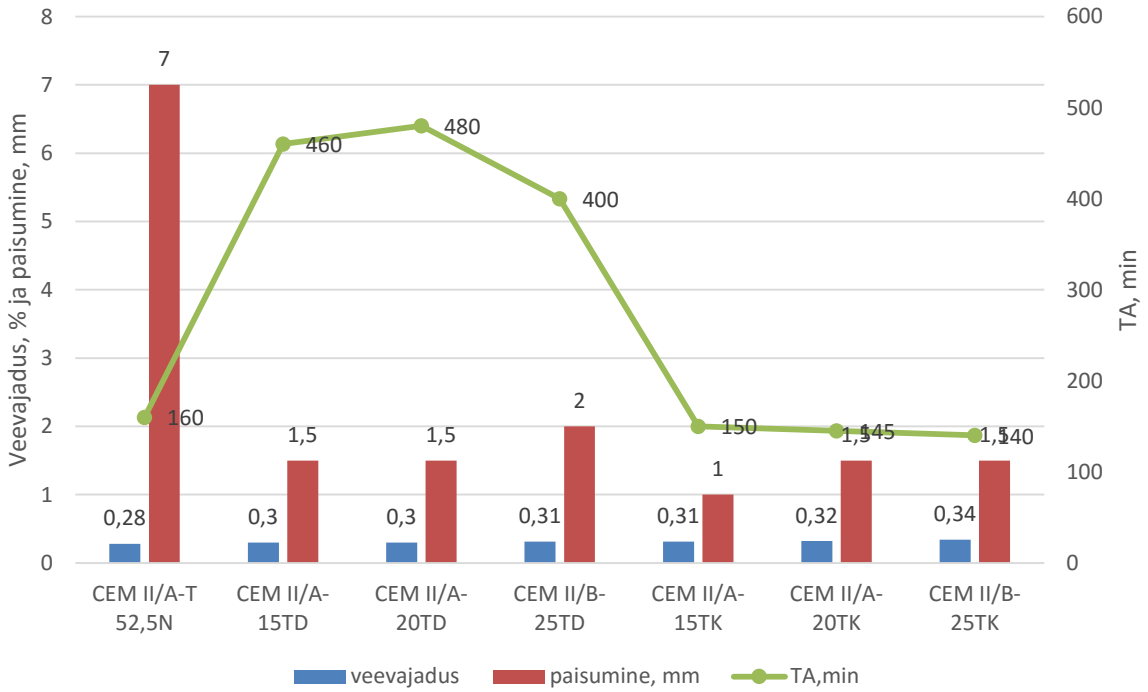
Tabelist 5 ja jooniselt 3 nähtub, et keevkihituha sisaldusega portlandtsemendid vajavad normaalkonsistentsi saavutamiseks suuremat veehulka. Keevkihituha sisalduse suurenemine põhjustab veevajaduse tõusu. DeSOx tuha sisalduse 15-20 % puhul ei kaasne veevajaduse olulist tõusu. Veevajaduse tõus on prognoositav alates 25%T_D sisaldusest.

Le Chatelier´ meetodil määratud paisumine on TP EF tuhaga valmistatud CEM II/A-T 52,5N puhul suhteliselt kõrge - 7 mm. Seetõttu on eriti märgatav, et DeSOx tuha puhul see on madalam, 1,5-2 mm ja CFBEF koostisosana ei põhjusta paisumist üle 1,5 mm (tabel 5).

Tabelis 6 esitatud tuhkade paisumise (ainult tuhapasta) katsetulemustest nähtub, et tolmpõletustuhka TP EF, mida antud katses kasutati, iseloomustab paisumine 30 mm.

Vastav näitaja CFBEF puhul on 2 mm ja DeSOx tuha puhul vastavalt 5 mm.

Joonis 3. Tsemenditaigna veevajadus, Le Chatelier´ ja TA



DeSOx tuhaga valmistatud tsementide tardumise algus lükkub tunduvalt edasi (TA=400 kuni 480 min) võrreldes tolmpõletuse ja keevkihituhka sisaldavate tsementidega. Siinjuures tuleb märkida, et keevkihituhka ja tolmpõlemistuhka sisaldavate tsementide tardumisajad, nii lõpp kui algus, on praktiliselt samad.

Tabel 6. Tuhkade paisumine ja tardumisajad (tuhapastaga)

Nr.	Tuhk	Taigna veevajadus, %	Le Chatelier paisumine, mm	Tardumisajad, min	
				algus	lõpp
1	PTEF	0,23	30,0	70	95
2	DeSOx	0,25	5,0	330	840
3	CFBEF	0,69	2,0	110	370

Tabeli 6 tulemused kinnitavad tsementidega saadud vastavaid tulemusi. Selgub nagu DeSOx tuhaga valmistatud pasta tardumise algus saabuks isegi kiiremini kui vastaval CEM II. Samal

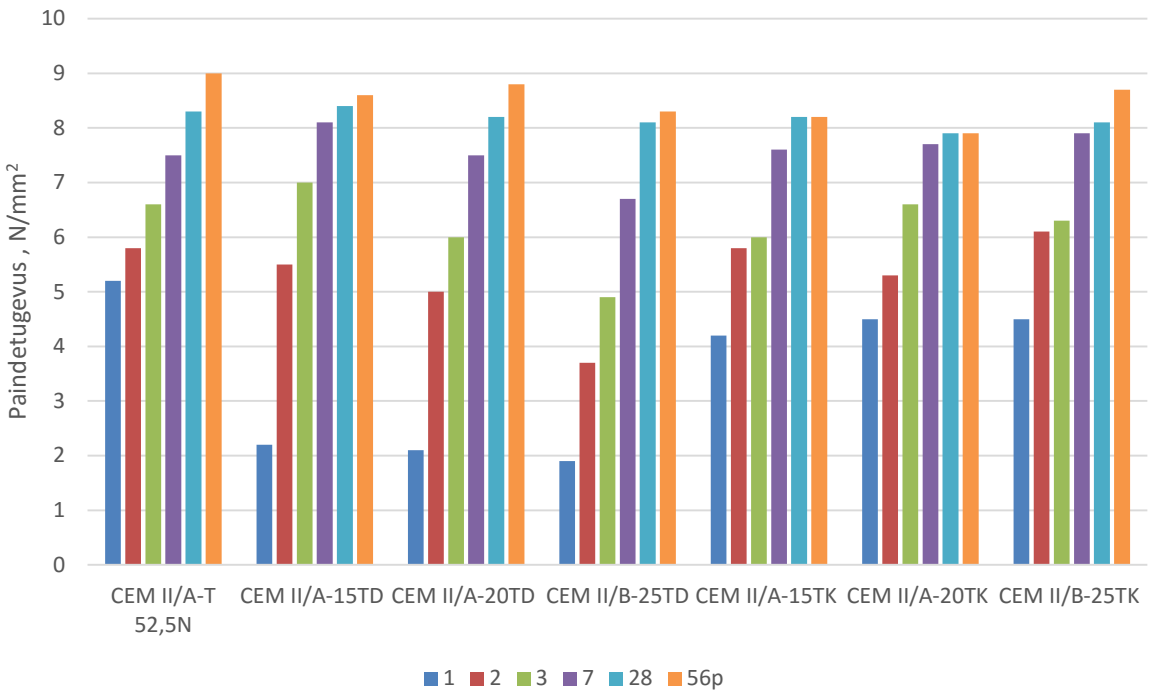
ajal tolmpõletuse tuhapasta PTEF tardumine algab juba 70 min möödudes. DeSOx tuha tardumise käik näitab, et hüdratatsioonireaktsioonide toimumine on väävliärastusprotsessi käigus aeglustunud: tardumise algus 330 minutit ja lõpp 840 minutit.

Tabelis 6 ja joonisel 3 väärib märkimist DeSOx tuhapastade ja $DeSO_X$ tsementide madal paisumisnäitaja. Kui Le Chatelier´paisumine TPEF tuhkadega on 30 mm, siis DeSOx tuhal on see 5 mm. Vastavad näitajad (joonis 3) tsementmörtidega on CEM II/A-T52,5N puhul 7,0 mm ja CEM II/A-20T_D puhul 1,5 mm. Põhjuseks võib siin olla langenud CaO_v sisaldus DeSOx tsemendis. Tõstes T_D sisalduse 25%-le, omab CEM II/B-T paisumine tõusutendentsi.

1.5 Tsementmörtide tugevusnäitajad

Tsementmörtide tugevusnäitajad on esitatud lisas tabel 7 ja 8 ja joonistel 4 ja 5.

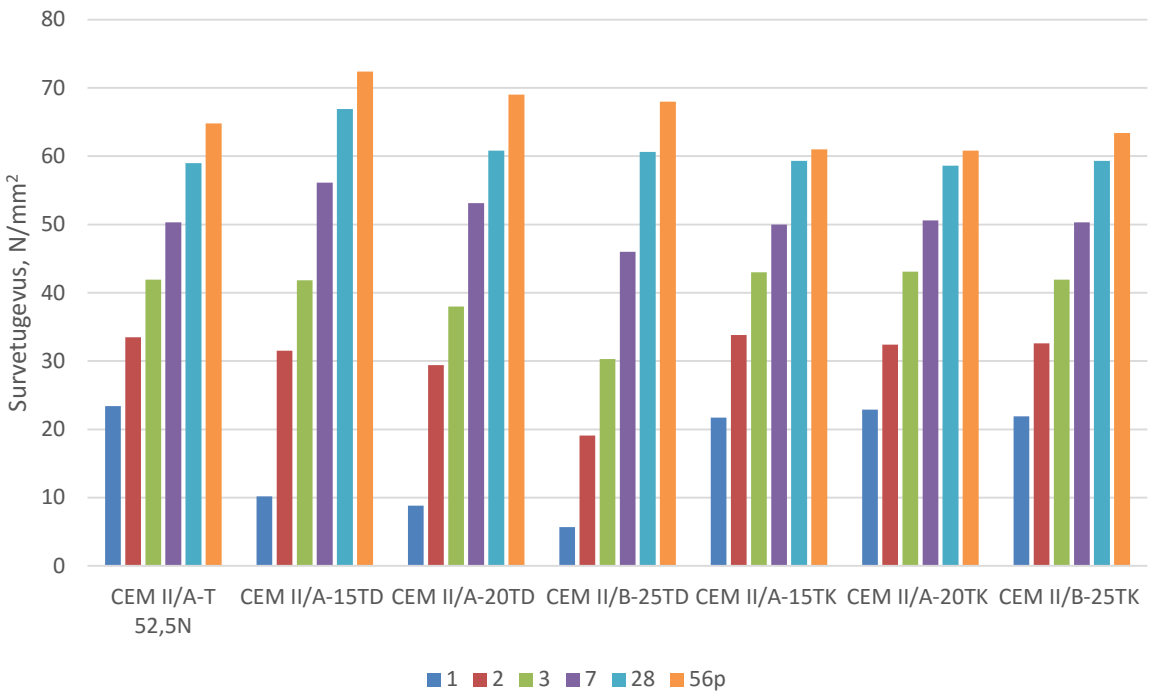
Joonis 4. Erinevate tsementmörtide paindetugevus



DeSOx tuhaga valmistatud tsementmörtide paindetugevus jääb oluliselt maha nii TPEF kui ka CFBEF tuhkadega valmistatud tsementide vastavast näitajast ja langeb DeSOx tuha sisalduse tõusuga tsemendis. Eriti märgatav on see ühe- ja kahepäevase paindetugevuse näitajate puhul.

CFBEF sisaldus pärsib mõnevõrra ühe päeva vanuste mörtide paindetugevuse tõusu võrreldes TPEF tuhaga, aga juba kahe päeva vanuste proovikehade puhul ei ole see tendents märgatav. Kõikide uuritud tuhkade kasutamisel on 28 ja 56 päevase kivinemise järgselt paindetugevused sarnased ulatudes 8 MPa.

Joonis 5. Tsementmörtide survetugevus



Joonisel 5 esitatud survetugevuse katsetulemuste põhjal tuleb tõdeda, et varajased tugevusnäitajad (1 ja 2 päeva) on nii TP kui ka CFB EF tuhkadega valmistatud tsement-mörtidel ligilähedased ja ületavad DeSOx tuhktsementide vastavaid näitajaid.

CFBEF tuhktsementide varajane tugevus on pisut madalam kui vastav TPEF tuha kasutamisega saavutatav tulemus, kuid tema sõltuvus tuhasisaldusest ei ole antud katsetulemuste põhjal väga otsene, kuigi teatud mõju on tuvastatav. Kõikide CFBEF sisalduste korral on keevkihituhaga valmistatud tsementide mörtide normsurvetugevused praktiliselt võrdsed ja ka 18% TPEF tuhaga valmistatud CEM II/A-T52,5N vastavate näitajatega. Olulist mõju keevkihituha CFBEF hulga suurendamine 15-25% survetugevuse näitajatele ei oma. Tugevusnäitajad on esitatud ka tabelites 7 ja 8 (toodud lisas).

DeSOx tuhktsementide varajane tugevus on madal ja langeb koos tuhasisalduse tõusuga. Norm- ja 56 päevane tugevus on kõikide tuhaliikide puhul kõrge, kusjuures eriti kõrgeks muudab selles vanuses tugevusnäitaja 15 % DeSOx sisaldus tsemendis. DeSOx tuha sisalduse tõusul 20 ja 25 %-ni on märgatav normsurvetugevuse langus.

2. Betoonide omadused

Betoonide valmistamiseks kasutati nii graniit- kui ka lubjakivikillustikku fraktsioonidega 4/8 ja 8/16. Kasutatud jäätäitematerjalide näitajaid esitleb tabel 9.

Tabel 9. Betooni valmistamiseks kasutatud täitematerjalide omadused

Sõela ava mm	Liiv		Paekivikillustik		Graniitkillustik	
	1	2	4/8	8/16	4/8	8/16
	Puistetihedus, Mg/m^3					
	1,47	1,46	1,22	1,27	1,41	1,46
	Granulomeetriline koostis					
	Läbind, %	Läbind, %	Läbind, %	Läbind, %	Läbind, %	Läbind, %
31,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
16	100,0	100,0	100,0	94,9	100,0	96,1
12,5	100,0	100,0	100,0	64,2	100,0	64,6
8	100,0	100,0	97,1	9,0	91,0	8,2
6,3	100,0	100,0	63,9	1,6	40,1	2,2
4	100,0	100,0	6,1	1,3	2,2	1,9
2	99,6	94,0	4,5	1,2	1,6	1,7
1	71,9	4,1	4,0	1,1	1,5	1,4
0,5	9,5	0,2	3,7	1,0	1,4	1,3
0,25	0,5	0,0	3,5	0,9	1,4	1,3
0,125	0,3	0,0	3,2	0,9	1,4	1,2
0,063	0,2	0,0	3,0	0,9	1,4	1,2

Betoonisegude koostis

Tsemendisisaldus kõigis betoonides 350 kg/m^3. Jäätäitematerjalina kasutati kas graniitkillustikke (jäme- + peenfraktsioon) või paekivikillustikke (jäme- + peenfraktsioon). Peentäitematerjalina kasutati mõlemat tarnitud liiva (50% + 50%).

Tabel 10. Betoonisegude koostised ja värske betoonisegu omadused

Tsement	Täite-materjal betoonis	Vesi/ tsement tegur	Värske betoonisegu			Külmakindluse betoonil[3]	
			Tihedus, kg/m³	Koonuse vajumine, cm	Õhu-sisaldus, %	Õhu-sisaldus, %	Tihedus, kg/m³
CEM II/A-T 52,5N	paekivi	0,55	2400	4,0	2,5	8,5	2250
CEM II/A-T 52,5N	graniit	0,43	2430	6,0	3,5	7,5	2350
CEM II/A-15T_D	paekivi	0,58	2330	4,0	2,0	9,7	2170
CEM II/A-15T_D	graniit	0,49	2380	5,0	3,5	9,0	2270
CEM II/A-20T_D	paekivi	0,58	2360	4,5	2,0	10,0	2190
CEM II/A-20 T_D	graniit	0,47	2390	5,0	3,2	9,5	2270
CEM II/B-25 T_D	paekivi	0,57	2380	5,0	3,0	12,0	2170
CEM II/B-25T_D	graniit	0,46	2410	6,0	3,3	11,0	2270
CEM II/A-15T_K	paekivi	0,60	2380	5,5	2,8	11,0	2180
CEM II/A-15T_K	graniit	0,47	2420	5,0	3,5	10,1	2280
CEM II/A- 20 T_K	paekivi	0,60	2400	5,0	2,6	10,0	2210
CEM II/A-20T_K	graniit	0,45	2420	6,0	3,6	9,5	2310
CEM II/B-25T_K	paekivi	0,60	2400	5,0	2,8	8,5	2230
CEM II/B-25T_K	graniit	0,47	2430	5,0	3,5	9,2	2300

Betoonide valmistamisel lisati külmakindlust suurendavat lisandavat lisandit Remei REBAlit LP 0,4 % (tootjapoolne soovitus 0,2...0,6 % tsemendi massist).

Betoonisegude koostis ja värske betoonisegu omadused on esitatud tabelis 10. Värske betoonisegu veevajadus väheneb (kuni 0,10-0,15 ühikut) ja tema tihedus tõuseb graniitkillustiku kasutamisega.

Betoonide kivinemise kineetika

Tabelitest 12 ja 13 (lisas) ja joonistelt 6 ja 7 nähtub, et kui CEM II/A-T52,5 kasutamisel varajased betooni tugevused (1 ja 2 päeva, σ_1 ja σ_2) on:
paekivikillustikku kasutades 18 ja 29 N/mm^2, siis graniitkillustiku puhul see tõuseb vastavalt 24 ja 32 N/mm^2.
Paekivikillustiku puhul on betooni normtugevus 54 N/mm^2 ning graniitkillustiku puhul vastavalt 57 N/mm^2.

[3] katsekehad valmistati külmakindluse määramiseks

DeSOx tuhaga valmistatud taignate ja mörtide katsetamisel täheldatud madal tardumise kiirus ja eeltugevus kivinemisel on nähtav ka betooni puhul, nii on eeltugevused (σ_1 ja σ_2) betoonidel, mis koosnevad:

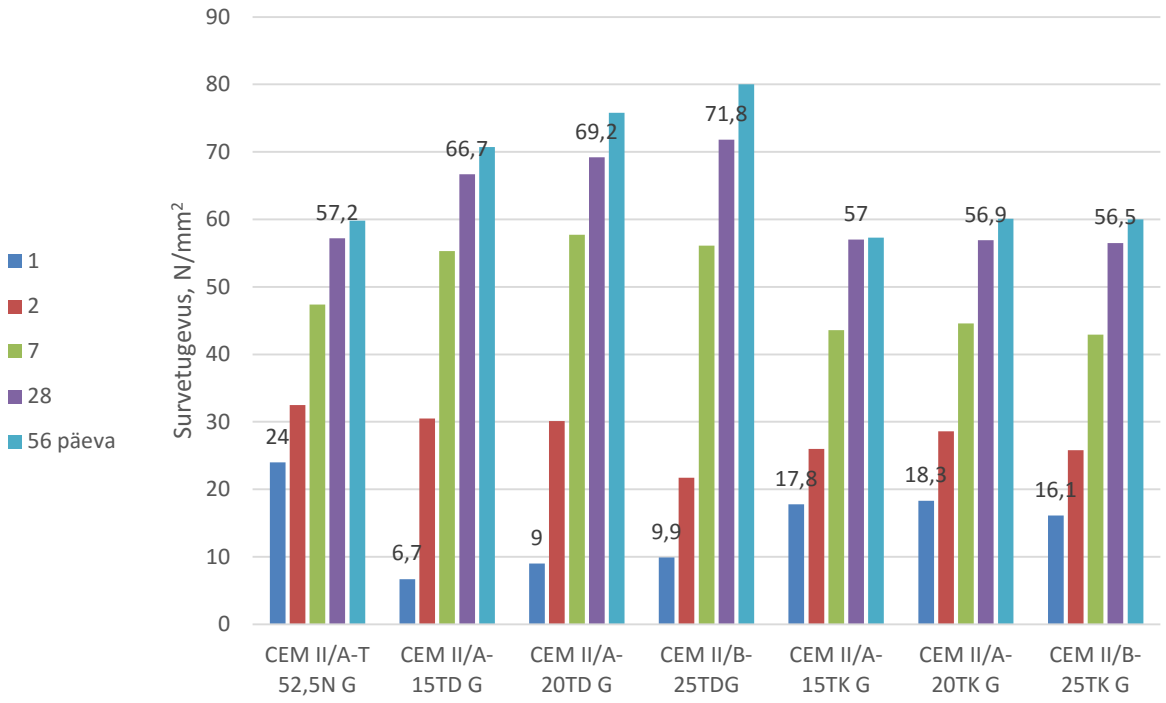
CEM II/A-15T_D ja graniitkillustik vastavalt σ_1=7 N/mm^2 ja σ_2=30 N/mm^2, paekivi-killustikuga aga σ_1 = 9 N/mm^2 ja σ_2 = 27 N/mm^2.

Esineb selge tendents: mida suurem on DeSOx tuha sisaldus (15 ja 25 %), seda madalam on paekivi sisaldava betooni varajane tugevus, langedes 1,5 kuni 2 korda.

Graniitkillustikku kasutades on see tendents ühe päevase kivinemise järgselt vastupidine: 15% DeSOx tuhka sisaldava tsemendi puhul on tugevus 7 N/mm^2, mis tõuseb 25% sisalduse juures 10 N/mm^2. Juba kahe päevase kivinemise järgselt selline erinevus kaob ja suurem DeSOx sisaldus põhjustab tugevuse vähenemist.

Samas ületavad DeSOx tuha ja graniitkillustikuga valmistatud betoonide tugevused 7, 28 ja 56 päeva kivinemise järgselt kõikidel nendel vanustel nii CFBEF kui ka PTEF sisaldusega tsementidega valmistatud betoonide näitajaid.

Joonis 6. Graniitkillustikuga valmistatud betoonide tugevus, N/mm^2

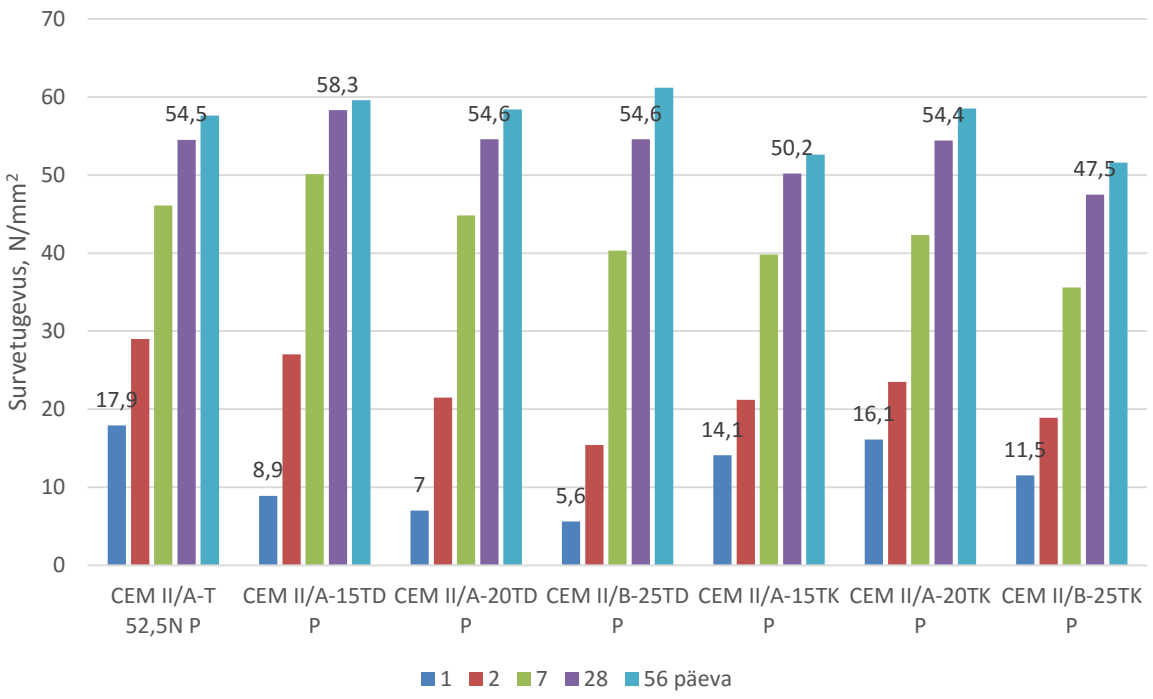


Keevkihituha sisaldusega tsementidest valmistatud graniitbetoonidel on varajased tugevused (1 ja 2 päeva) pisut madalamad kui PTEF puhul ja sõltuvus CFBEF tuha hulgast tsemendis ei ole selgelt väljendunud. Ühe päeva vanuse graniitkillustikuga valmistatud betooni puhul on näha, et keevkihituha suurem sisaldus viib betooni tugevuse alla. Sealjuures mörtide puhul seda nähtust normtugevuse puhul ei esinenud (vt joonis 6 ja võrdle joonis 5). 7, 28 ja 56 päevase kivinemise järgselt ei täheldata otsest seost survetugevuse ja keevkihituha sisalduse vahel.

Kõikidel vanustel katsetatud paekivikillustikuga betoonid olid madalama tugevusega kui vastava graniitkillustikuga valmistatud betoonid. Antud katsetulemuste puhul tuleb tõdeda, et graniit- ja paekivikillustikuga valmistatud betoonides kulgevad erinevaid tuhkasid sisaldavate tsementidega valmistatud betoonide kivinemisprotsessid erinevalt.

Paekivikillustikuga ja DeSOx tuha sisaldusega valmistatud betoonisegude varajased tugevused (joonis 7) on madalamad kui TPEF ja CFBEF tuhkade kasutamisel. Keevkihituha kasutamisel viib tuhasisalduse tõus 25%-ni betooni tugevuse languseni kõikidel kivinemise aegadel. 25% CFBEF lisamine põhjustab betooni normtugevuse langust antud juhul 8 N/mm^2 võrra (CEM II/B-25T$_K$). Kõrgeimate tugevusnäitajatega on keevkihituha 20%-lise sisaldusega betoonid (CEM II/A-20T$_K$). Samas graniitkillustikuga valmistatud betoonidel keevkihituha sisalduse muutmine 15 kuni 25% ei too kaasa olulist tugevuse muutust nagu see toimub PTEF ja isegi DeSO$_X$ tuhkade kasutamisel.

Joonis 7. Paekivikillustikuga valmistatud betoonide tugevus, N/mm^2



Paekivikillustikuga valmistatud betoonide puhul, milles tsemendisisaldus oli 350 kg/m^3, on kõikide betoonide normtugevus üle 50 N/mm^2, kusjuures kuni 20 % CFBEF sisalduse puhul on normtugevused ligilähedased 18 % PTEF sisaldusega CEM II/A-T 52,5N vastavate tulemustega. 25 % CBFEF sisaldusega tsemendist CEM II/B-25T$_K$ valmistatud betooni survetugevus langeb. Selle languse põhjust käesoleva uuringu tulemused ei võimalda välja selgitada.

CFBEF tuhaga valmistatud tsemendi puhul tuleks täpsustada järgnevate uurimistööde käigus, kas CFBEF tuha muutunud vabade oksiidide sisaldus, näiteks CFBEF 22,4 % SiO_2, PTEF vastavalt 13 % (vt tabel 11). Vaba SiO_2 sisaldus jääb kõrgeks ka CFBEF-ga valmistatud tsementides, tõustes CFBEF hulga suurenemisega tsemendis 5,9-7,8 %.

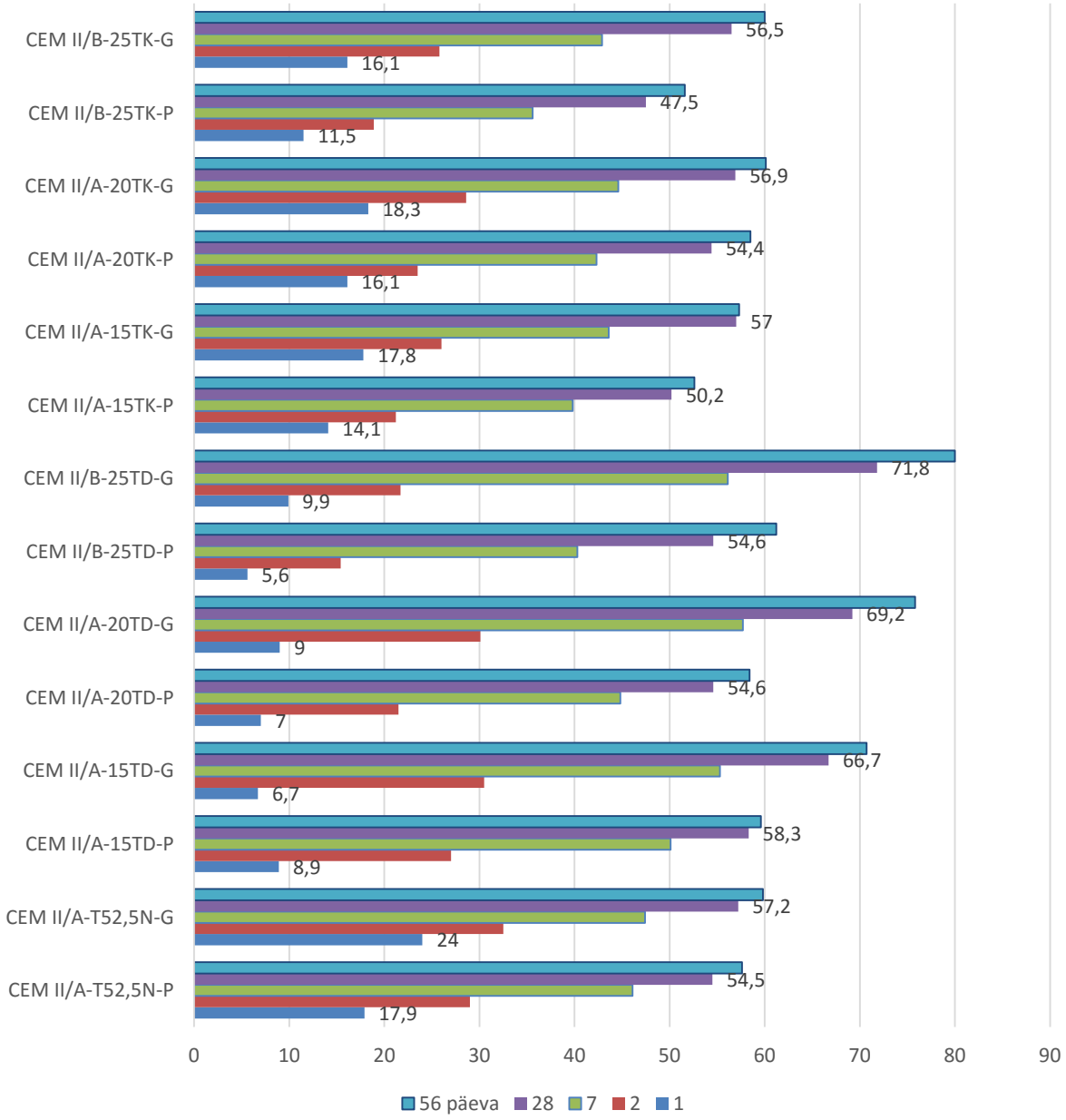
DeSOx tuha kasutamine viib betooni survetugevuse varajastel kivinemisaegadel alla võrreldes ülejäänud katsetatud portland-põlevkivitsementidega. Samas saavutatakse DeSOx tuha kasutamisel kõrged betooni normtugevused.

DeSOx tuha kasutamisel koos paekivikillustikuga toimub märkimisväärne muutus just eeltugevustes: mida suurem on DeSOx tuha sisaldus, seda aeglasemalt kivinemine toimub ja tugevus langeb. Kui 15 % DeSOx tuha sisalduse puhul on betooni σ_1 = 9 N/mm^2, siis 25 % DeSOx puhul on see vaid σ_1 = 5,6 N/mm^2. Sama nähtus on täheldatav 2 ja 7 päeva vanuses. Samas 56 päeva möödumisel ületab 25 % DeSOx sisaldusega betoon nii CFBEF kui ka PTEF vastavad tulemused.

Jooniselt 8 on näha, et vaatamata DeSOx tuhaga tsementidega saavutatud kõrgetele normtugevusnäitajatele, aeglustab DeSOx tuha kasutamine tunduvalt eelkivinemist: ühe päeva vanuste betoonide tugevus moodustab umbes 10-15 % normtugevusest, samal ajal kui CFBEF portlandtsementidel on see 28-31 % ja TPEF portlandtsementidel 33-42 %.

Võiks oletada, et väävliärastuse käigus DeSOx tuhaterakesed märguvad ja kleepuvad, mistõttu veega kokku puutudes hüdratatsiooniprotsessid aeglustuvad difusiooni tõttu läbi hüdrateerunud moodustiste. Seda oletust kinnitab ka asjaolu, et 20% DeSOx sisalduse puhul on paekivikillustikuga betoonide normtugevus 54,6 MPa ja graniitkillustikuga 69,2 MPa, samal ajal on CEM II/A-T 52,5N (18 % PTEF) valmistatud betoonidel vastavad tugevused madalamad, kuid ligilähedased - 57,2 ja 54,6 MPa. Samas aga üllatavad 25 % DeSOx tuhka kasutades kõrged 56 päevased tugevused, milleni CEM II/A-T52,5N betooniga ei jõua. Asjaolu vajab uurimist kui peaks olema vajadus aeglaselt kivinevaid betoone valmistada.

Joonis 8. Tuha ja killustiku liigi mõju betooni tugevusnäitajatele



Betoonide kivinemiskineetika analüüsi põhijäreldused:

- DeSOx tuhk aeglustab tardumist ning viib alla 1, 2 ja 7 päevase betooni tugevuse. Kivinemine aeglustub seda enam, mida rohkem DeSOx tuhka sisaldab tsement.
- Aeglaselt kivinevad DeSOx tuhktsementidega valmistatud betoonid on kõrge normtugevusega, ületades PTEF ja CFBEF tsementide kasutamisel saavutatavaid normtugevusi.
- CFBEF tsementidega valmistatud betoonide tugevused ühe ja kahe päeva kivinemise järgselt jäävad maha vastavast tsemendiga CEM II/A-T 52,5N (18 % PTEF) valmistatud betooni tugevusest. Normtugevused on mõlema tuha kasutamisel samad. 25 % CFBEF kasutamine viib betooni tugevused alla.

Betoonide külmakindlus

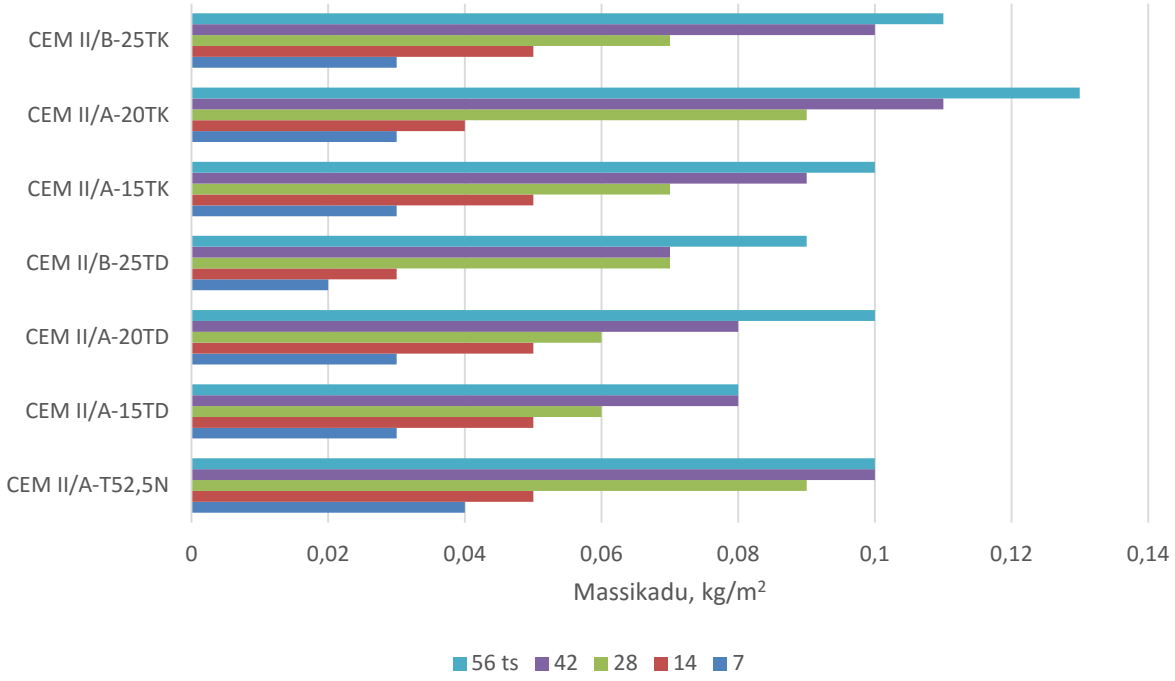
Külmakindlus määrati kõikidel nii paekivi- kui ka graniitkillustiku baasil valmistatud betoonidel. Tabelis 14 ja joonistel 9 ja 10 esitatakse betoonide külmakindluse määramisel saadud tulemused.

Tabel 14. Betoonide keskmine massikadu külmakindluse määramisel EVS 814 nõuete kohaselt destilleeritud vees ja 3% NaCl lahuses[4].

Tsement	Sisaldus, kg/m^3	Keskkond	Summaarne massikadu, peale tsüklit, kg/m^2				
			7	14	28	42	56
CEM II/A-T 52,5N	paekivi	3 % NaCl	0,14	0,19	0,28	0,32	0,35
		dest. vesi	0,04	0,05	0,09	0,10	0,10
CEM II/A-T 52,5N	graniit	3 % NaCl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/A-15T_D	paekivi	3 % NaCl	0,13	0,15	0,23	0,25	0,26
		dest. vesi	0,03	0,04	0,06	0,08	0,08
CEM II/A- 15T_D	graniit	3 % NaCl	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/A- 20T_D	paekivi	3 % NaCl	0,15	0,17	0,24	0,26	0,30
		dest. vesi	0,03	0,05	0,06	0,08	0,10
CEM II/A-20T_D	graniit	3 % NaCl	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/B-25T_D	paekivi	3 % NaCl	0,16	0,25	0,27	0,34	0,37
		dest. vesi	0,02	0,03	0,07	0,07	0,09
CEM II/B-25T_D	graniit	3 % NaCl	0,04	0,06	0,08	0,10	0,10
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/A-15T_K	paekivi	3 % NaCl	0,10	0,14	0,19	0,25	0,32
		dest. vesi	0,03	0,05	0,07	0,09	0,10
CEM II/A-15T_K	graniit	3 % NaCl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/A-20T_K	paekivi	3 % NaCl	0,15	0,18	0,22	0,28	0,33
		dest. vesi	0,03	0,04	0,09	0,11	0,13
CEM II/A-20T_K	graniit	3 % NaCl	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEM II/B-25T_K	paekivi	3 % NaCl	0,14	0,20	0,24	0,32	0,38
		dest. vesi	0,03	0,05	0,07	0,10	0,11
CEM II/B-25T_K	graniit	3 % NaCl	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12
		dest. vesi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

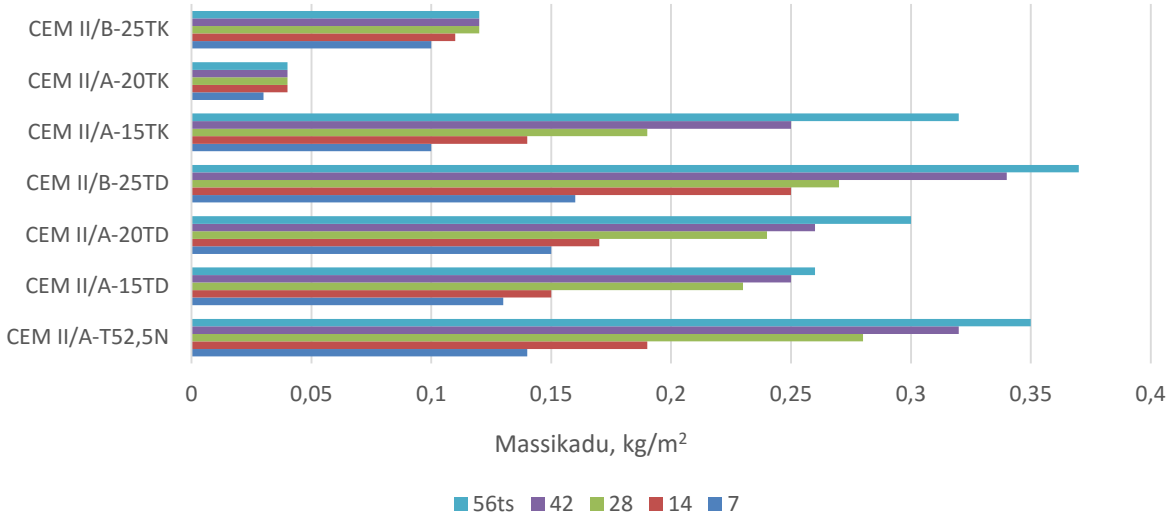
[4] Märkus: Kõigi katsekehade puhul võis visuaalselt täheldada, et massikadu on põhjustatud killustikuterade purunemisest, tsemendikivi kahjustusi ei esinenud.

Joonis 9. Paekivi tm-ga betooni külmakindlus vees



Kasutades paekivi betooni jämetäitematerjalina täheldatakse kõikide uuritavate tsementide puhul 56 vahelduva külmutamise-sulatamise tsükli järgselt massikadu alla 0,13 kg/m^2 (joonis 9). Järelikult vastavad katsetatud paekivikillustikuga valmistatud betoonid klassi KK3 nõuetele.

Joonis 10. Betooni paekivi tm-ga külmakindlus soolalahuses

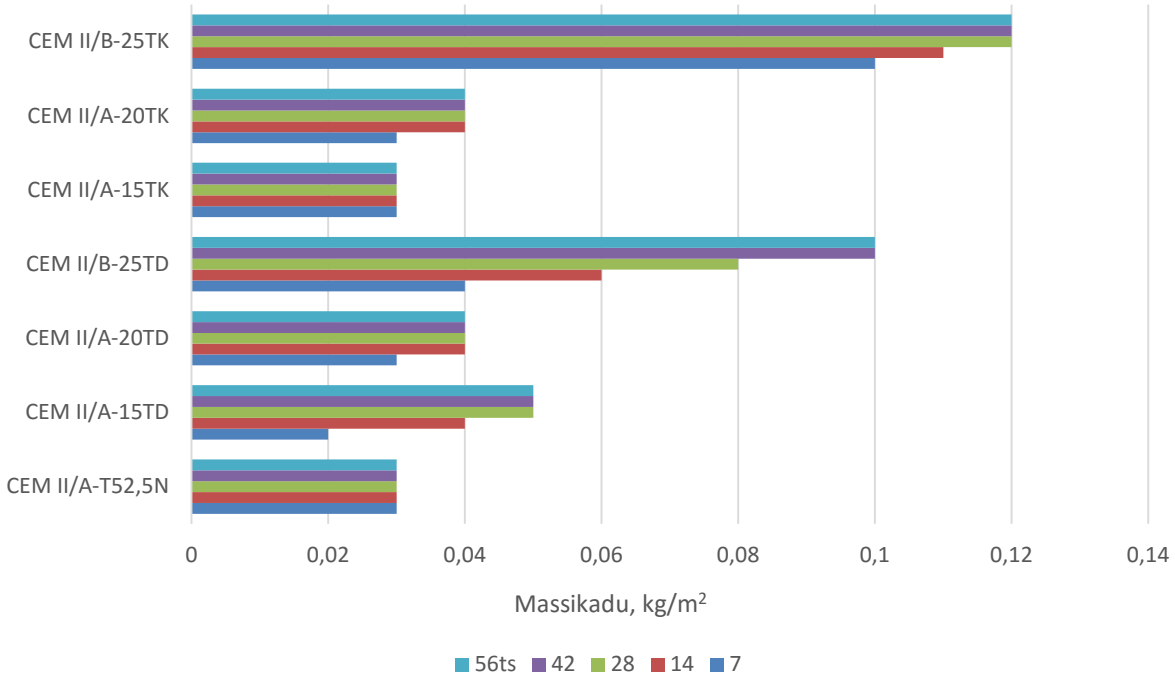


Kasutades paekivi täitematerjalina määrati betoonide külmakindlus 3% NaCl lahuses. Massikadu 56 tsükli järgselt ei ületa 0,38 kg/m^2 (joonis 10). Lähtudes katse visuaalsest tulemusest tuleb tõdeda, et see massikadu on suurel määral põhjustatud paekivikillustiku purunemisest, tsemendikivi kahjustusi ei esinenud. Võrreldes erinevate kasutatud tsementide

tulemusi võib siiski tõdeda, et madalaim massikadu on omane 20 % keevkihituhaga valmistatud betoonil, samas kui 15 % CFBEF tuhka sisaldaval betoonil oli massikadu sama suur kui CEM II/A-T52,5 ja DeSOx tuhkade kasutamisel. Standardi EVS 814 nõudeid klassile KK4 vastavad siinkohal vaid 15 % ja 20 % keevkihituha sisaldusega valmistatud tsementbetoonid CEM II/A-15T_K ja CEM II/A-20T_K .

Graniitkillustiku kasutamisel massikadu vee puhul ei esine. Seega rahuldavad kõikide kasutatud tuhaliikide puhul graniitkillustikku sisaldavad betoonid EVS 814 külmakindlusklassile KK3 esitatud nõudeid.

Joonis 11. Graniitkillustikuga betoonide külmakindlus soolalahuses



Kasutades graniiti täitematerjalina ei täheldatud ka 3 % soolalahuses massikadu üle 0,12 kg/m^2. Seega rahuldavad kõikide kasutatud tuhaliikide puhul graniitkillustikku sisaldavad betoonid EVS 814 külmakindlusklassile KK4 esitatud nõudeid. Vaadates joonisel 11 esitatud andmeid, võib siiski märgata nii 20 % (CEM II/A-20T_K) kui ka 25 % keevkihituhaga (CEM II/B-25T_K) tsementide ning 25 % DeSOx tuhaga CEM II/B-25T_D puhul koorumise tendentsi. Tabelis 15 esitatud tulemuste järgi olulist vee sissetungimissügavuse suurenemist rõhu 500 kPa juures neil betoonidel ei täheldatud, kuigi CEM II/B-25T_K graniitkillustikuga valmistatud betooni puhul on see suhteliselt kõrge. Samas graniitkillustikuga CEM II/A-T 52,5N puhul veekindlus on sama, aga külmakindluse näitaja 56 tsükli järel 3% NaCl lahuses ei muutu katse vältel.

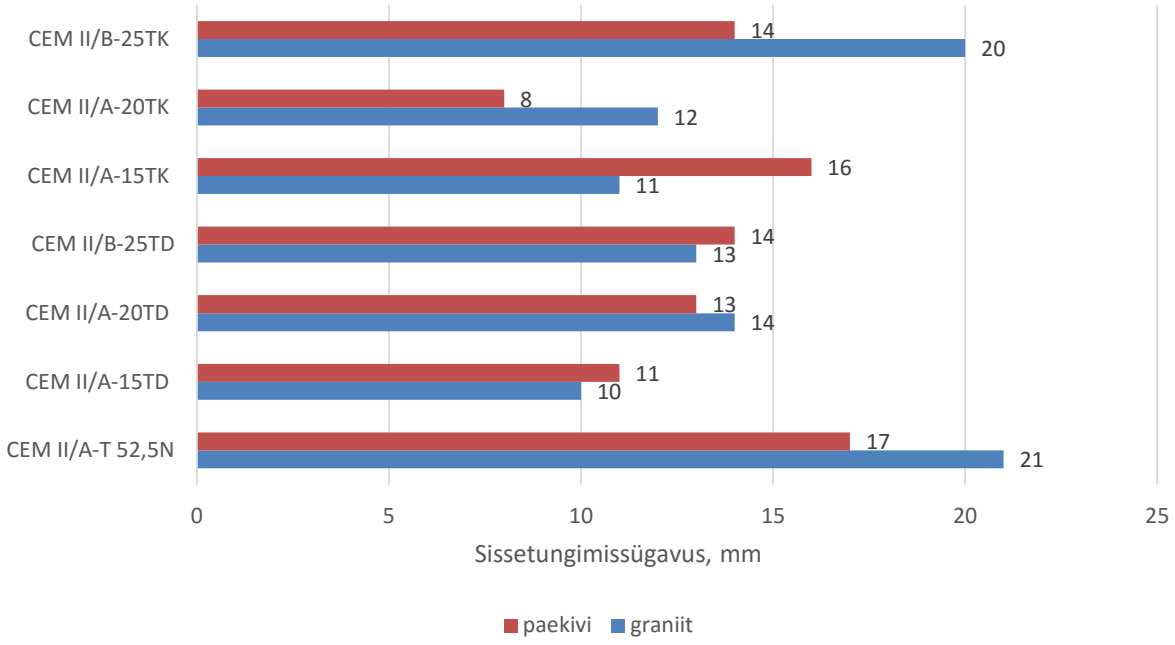
Betoonide veekindlus

Betoonide veekindlus määrati EVS-EN 12390-8 kohaselt surve all oleva vee sissetungimissügavuse määramisega.

Tabel 15. Vee sissetungimissügavus EVS-EN 12390-8. Rõhk (500±50) kPa

Tsement	Täitematerjal	Vee sissetungimissügavus, mm				
		1	2	3	4	Max
CEM II/A-T 52,5N	paekivi	17	16	16	15	**17**
	graniit	20	18	18	21	**21**
CEM II/A-15T_D	paekivi	11	11	10	11	**11**
	graniit	10	9	10	10	**10**
CEM II/A-20T_D	paekivi	12	13	13	11	**13**
	graniit	14	13	14	14	**14**
CEM II/B-25T_D	paekivi	13	14	14	13	**14**
	graniit	13	13	13	12	**13**
CEM II/A-15T_K	paekivi	15	16	16	15	**16**
	graniit	11	11	11	10	**11**
CEM II/A-20T_K	paekivi	5	8	8	7	**8**
	graniit	11	12	12	12	**12**
CEM II/B-25T_K	paekivi	13	14	13	14	**14**
	graniit	20	20	17	18	**20**

Joonis 12. Vee sissetungimissügavus olenevalt betoonis kasutatud tsemendist



Standardse metoodikaga katsetatud betoonidel lubatud vee sissetungimissügavus on väiksem kui 100 mm. Ühelgi katsetatud betoonil ei ületa vee sissetungimissügavus 21 mm. Seega saab kõikide katsetatud betoonide veekindlust lugeda vastavaks standardi nõuetele. Tuleb tõdeda, et standardne katsemetoodika ei võimalda määrata betoonide veekindlust vastavalt mõjuvale veesurvele. Võrdluse saamiseks oleks vaja katsetada betoonide veekindlust erinevate veesurvete all. Probleemne on vee sissetungimissügavus graniitkillustikuga valmistatud betoonides. Enamikul tehtud katsetest on graniitkillustikku kasutades vee sissetungimissügavus suurem kui vastaval paekillustikuga betoonil.

XRD analüüsi tulemused tuhaliikide keemilise koostise muutumisest

Teostatud XRD analüüsi tulemused ei saa olla üldistavad kõikide samaliigiliste tuhkade kohta. Väävliärastusprotsessil jäävad selleks kasutatud materjalid (lubi jms) tuha hulka suurendades tuha kogust vastavalt lisatava materjali hulgale, mis moonutab ka koostise arvutust. Väävliärastuseks lisatava materjali hulk sõltub katelagregaadi koormusest jt põletusprotsessi näitajatest.

Tabel 16. XRD analüüsi kokkuvõtlik tabel

Valem	**Analüüsitav materjal, %**									
	PTEF	CFBEF	DeSOx	CEM II/A-T 52.5N	CEM II-A-15T_D	CEM II-A-20T_D	CEM II-B-25T_D	CEM II-A-15T_K	CEM II-A-20T_K	CEM II-B-25T_K
$Ca(CO_3)$	2,8	5,7	6,3	1,1	1,6	1,4	3,0	1,6	4,5	1,4
$Ca(OH)_2$	0,3		6,4		4,5	2,5	3,0			
$Ca(SO_4)$	11,7	6,7	10,7	1,9	1,8	1,4	2,6	1,1	1,3	1,1
CaO	13,3	9,8	7,6	3,6	2,1	2,3	2,8	1,9	3,1	3,8
SiO_2	13,2	22,4	9,4	5,4	3,6	4,1	4,5	5,9	7,2	7,8
$Ca_2Mg(Si_2O_7)$	3,0	3,4	7,6	0,3		0,4		0,4		
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	1,0	0,4		0,6			1,0	0,5		
K_2SO_4	2,4			2,6	1,4	2,8	3,9	3,5	3,1	1,5
MgO	2,6	4,9	3,6	3,1	4,5	3,9	3,3	3,3	3,3	4,7
Na_2SO_4	4,5	3,6							4,7	1,9
$3CaO\ Al_2O_3$	4,9	2,8	3,8	3,5	6,2	3,8	3,8	4,9	3,3	3,5

DeSOx tuhk võrreldes tolmkütte-elektrifiltrituhaga PTEF sisaldab:

- Enam lagunemata ja /või karboniseerunud $CaCO_3$.
- Väävliärastustuhkades jääb anhüdriidi sisaldus samaks, samas esineb anhüdriidi kõrval ka poole veega kipsi $CaSO_4.0,5H_2O$.
- Suureneb portlandiidi $Ca(OH)_2$ sisaldus ja väheneb CaO sisaldus.
- $DeSO_X$ tuhkades moodustuvad juurde mõned raua- ja kaltsiumsulfitid $CaSO_3.H_2O$ ning kaaliumnitraadi hulk kahekordistub.
- Vaba SiO_2 sisaldus on madalam või võrdne PTEF-ga.

DeSOx tuhaga valmistatud tsemendid sisaldavad $CaCO_3$ seda enam, mida rohkem DeSOx tuhka lisatakse. Neis esineb $Ca(OH)_2$, mida ei esine teistes uuritud tsementides. Teisi põhimõttelisi suuri erinevusi XRD analüüsil võrreldes CEM II/A-T52,5N koostisega ei leitud.

Keevkihi-elektrifiltri tuha CFBEF ja tolmpõletus-elektrifiltrituha PTEF koostise erinevused:

- Põhierinevuseks on vaba SiO_2 sisalduse suurenemine CFBEF tuhas, mida on märgatud ka eelmistes katsetustes. Nii ületab vaba SiO_2 sisaldus EF1 puhul 20% ja väheneb järgnevates elektrifiltriväljades.
- Suureneb lagunemata $CaCO_3$ sisaldus.
- Vähenenud vaba CaO ja dikaltsiumsilikaadi sisaldus.
- Suurenenud põldpagude, kaalium- ja naatriumalumosilikaatide ($K_{0,65}\ Na_{0,35}\ AlSi_3O_8$ ning $KAlSi_3O_8$ sisaldus) ja ka kaaliumsulfaadi sisaldus.
- $CaSO_4$ anhüdriidi sisaldus väheneb ja suureneb mingi osaliselt dehüdreerunud kipsi, valemiga $Ca_3(SO_4)_3(H_2O)_{1,8}$, sisaldus

Kõikides CFBEF sisaldavates tsementides, mis valmistati, võib näha korrapärast ja usutavat vaba SiO_2 tõusu:

- Kui SiO_2 sisaldus TPEF-ga valmistatud CEM II/A-T52,5 on 5,4 %, siis tõuseb see 15-25 %, keevkihituhaga tsementides 5,9 kuni 7,8 %.
- Märgatav on MgO sisalduse tõus vastavalt CFBEF sisalduse kasvule tsemendis.
- Mõningaid analüüsi tulemusi ei ole võimalik seletada CFBEF sisaldusega:
    - tsemendi CEM II/A-20T_K ja CEM II/B-25T_K analüüsi tulemused ei ole näiteks $CaCO_3$ ja kaltsiumsilikaatide sisalduse seisukohalt loogiliselt põhjendatavad
    - näiteks hüdroksülapatiidi $Ca_5(PO_4)_3$ (OH) sisalduse tõus CEM II/B-25Tk ei ole seletatav keevkihituha koostisega.

Kokkuvõttes võib tõdeda, et keevkihis põletamine madalamal põletustemperatuuril suurendab lagunemata mineraalide nagu $CaCO_3$ ja vähendab moodustuvate tsemendi-mineraalide osatähtsust, mistõttu tõuseb vabade oksiidide nagu SiO_2 sisaldus. Samas tuleb tõdeda, et suurt osa analüüsi tulemustest ei ole võimalik üheselt tõlgendada.

Järeldused

1. DeSOx tuha kasutamisel portlandtsemendi koostisosana

- DeSOx tuhkade keemilises koostises on muutusi, mis viitavad teatud hüdratatsiooni-protsesside toimumisele väävliärastusprotsessis. Koostises on:

- rohkem kloriide,
- vaba lubi esineb portlandiidina $Ca(OH)_2$ (antud juhul 6,4 %), mis keevkihi ja tolmpõletuse EF tuhkades reeglina esineb vaid kaltsiumoksiidina,
- tõuseb $CaCO_3$ sisaldus,
- suureneb poole kristallveega kipsi ja mõnede teiste hüdratiseerunud mineraalide osatähtsus,
- antud tuha puhul suurenes kaaliumnitraadi sisaldus, moodustades 7,5 % võrreldes TP EF, mis oli 4,4 %.

- Tardumise algus viibib, olles 15-25 % DeSOx tuhka sisaldavatel tsementidel üle 460 minuti ja tardumise lõpp saabub alles 580-640 minuti möödumisel.

- DeSOx tuhkade veevajadus tõuseb vähesel määral võrreldes PTEF tuhkadega, samuti ka tuhktsementide veevajadus.

- DeSOx tuhapastade paisumine aga väheneb oluliselt, sama nähtus on täheldatav ka DeSOx sisaldusega tsementidel.

- DeSOx tuhktsementide varajane tugevus on madal ja langeb koos tuhasisalduse tõusuga. Norm- ja 56 päevane tugevus on kõikide tuhaliikide puhul kõrge, kusjuures eriti kõrgeks muudab selles vanuses tugevusnäitaja 15 % DeSOx sisaldus tsemendis. DeSOx tuha sisalduse tõusul 20 ja 25 %-ni on märgatav normsurvetugevuse langus.

- DeSOx tuha jahvatamine võiks mõnevõrra tõsta tugevust varasemetel kivinemisaegadel. Loodetavasti eemaldab see terade pinnalt reaktsiooniprodukte, mis takistavad esialgseid reaktsioone veega.

- Esialgse arvamuse kohaselt, millele osutab alla 32 µm osakeste vähenemine, põhjustab väävlieralduse protsess peenimate tuhaterade kleepumist ja võib-olla isegi tuhaterade kattumist esialgsete hüdratatsiooniproduktide kihiga, mis takistab veega segamisel vee juurdepääsu, mis on ka põhjuseks algtugevuste langusele võrreldes tavalise TP tuhaga.

- Aeglustuvad hüdratatsioonireaktsioonid, millega koos langevad varajased so. 1 ja 2 päeva tugevused.

- Betoonid, millised valmistati DeSOx tuhktsementidega 350 kg/m^3, kus tuha hulk oli 15-25% saavutavad paekivikillustiku kasutamisel CEM II/A-T 52,5N betooniga sama normtugevuse 54-58 MPa, kuid tuhasisalduse suurendamisel esineb betooni tugevuse langemise tendents.

- Graniitkillustikuga saavutatakse kõrge betooni normtugevus 67-71 MPa, mis ületab nii CFBEF kui ka TPEF tuha sisaldustega tsementidest valmistatud betoonide vastavaid näitajaid.

- Betooni tugevus ühe päeva kivinemise järgselt ei ületa 10 MPa (CEM II/A-T52,5N vastavalt 18 ja 24 MPa). Saadud tulemuste põhjal võib tõdeda, et DeSOx tuha hulga suurendamine tsemendis viib alla betooni varase ühe ja kahe päevase, paekivikillustiku korral ka 7 päevase tugevuse. DeSOx tuha sisalduse tõus põhjustab graniitkillustiku kasutamisel (vastupidiselt pekivikillustiku kasutamisele) 28 ja 56 päevase kivinemise järgsete survetugevuste tõusu.

Nähtus on vastuoluline. Seda enam, et mörtidega tehtud tugevuskatsed näitasid ka DeSOx tuha sisalduse kasvamisel tugevuse langemist.

2. Keevkihi elektrifiltrituhk CFBEF

CFBEF tuhkade puhul tingib põletamine madalamal põletustemperatuuril lagunemata mineraalide nagu $CaCO_3$ sisalduse tõusu ja vähendab moodustuvate tsemendimineraalide osatähtsust, mistõttu tõuseb vabade oksiidide nagu SiO_2 sisaldus. Kõikides CFBEF sisaldavates tsementides, mis valmistati, võib näha korrapärast ja usutavat vaba SiO_2 tõusu. Kui SiO_2 sisaldus TPEF-ga valmistatud CEM II/A-T52,5 on 5,4 %, siis tõuseb see 15-25% keevkihituhka sisaldavates tsementides 5,9 kuni 7,8 %. Sellise vaba SiO_2 tõusuga suureneb eeldatavasti tsemendi putsolaanse kivinemise osatähtsus reaktsioonil veega.

- CFBEF tuhad sisaldavad enam kloriide.
- Keevkihituhad jahvatuvad paremini kui tolmpõletustuhad.
- Keevkihituhkade veevajadus on suurem kui tolmpõletustuhkadel. Vastavate tsementide veevajadus tõuseb koos tuhasisaldusega.
- CFBEF tuha sisalduse suurendamine tsemendis ei mõjuta tardumise alguse ja lõpu saabumist.
- CFBEF tuhktsementide varajane tugevus on pisut madalam kui vastav TPEF tuha kasutamisega saavutatav tulemus, kuid tema sõltuvus tuhasisaldusest ei ole antud katsetulemuste põhjal väga otsene, kuigi teatud mõju on tuvastatav. Kõikide CFBEF sisalduste korral on keevkihituhaga valmistatud tsementide mörtide normsurve-tugevused praktiliselt võrdsed omavahel ja võrdsed ka 18 % TPEF tuhaga valmistatud CEM II/A-T 52,5N vastavate näitajatega. Olulist mõju keevkihituha CFBEF hulga suurendamine 15-25 % survetugevuse näitajatele ei oma.

3. Betoonid CFBEF tuhktsementide baasil:

- Valmistatud betoonide tugevused ühe ja kahe päeva kivinemise järgselt jäävad maha vastavast tsemendiga CEM II/A-T52,5N (18 % PTEF) valmistatud betooni tugevusest.
- Betoonide normtugevused on mõlema tuha kasutamisel samad.
- 25 % CFBEF tuha sisaldus tsemendis viib betooni tugevused alla.

4. Betoonide veekindlus

Kõikide uuritud tuhktsementidega valmistatud betoonide veekindlus vastab standardi EVS-EN 12390-8 nõuetele. Erinevusi katsetatud betoonide vee sissetungivussügavuses praktiliselt ei olnud.

5. Betoonide külmakindlus

Kõik katsetatud 0,4 % Remei REBAlit LP lisandiga 350 kg/m^3 tsementi sisaldavad betoonid

- vee keskkonnas:
  - Paekivikillustikuga betoonid vastasid katsetamisel vee keskkonnas klassile KK3. Nende massikadu 56 vahelduva külmutamise-sulatamise tsükli järgselt oli alla 0,13 kg/m^2;
  - Graniitkillustikuga betoonid vastasid katsetamisel vee keskkonnas klassile KK3.
- 3% keedusoola lahuses:
  - Paekivikillustiku kasutamisel ei ületa massikadu 56 tsükli järgselt 0,38 kg/m^2. Lähtudes katse visuaalsest tulemusest tuleb tõdeda, et see massikadu on suurel määral põhjustatud paekivikillustiku purunemisest, tsemendikivi kahjustusi ei esinenud. Madalaim massikadu on 20% keevkihituhaga valmistatud betoonil CEM II/A-20T$_K$.
    15% CFBEF tuhka sisaldaval betoonil oli massikadu võrdne CEM II/A-T52,5 ja DeSOx tuhktsementbetoonidega. Standardi EVS 814 nõudeid klassile KK4 rahuldavad vaid 15 ja 20 % keevkihituha sisaldusega valmistatud tsement-betoonid CEM II/A-15T$_K$ ja CEM II/A-20T$_K$.
  - Graniitkillustikuga valmistatud betoonide massikadu 3% soolalahuses ei ületa 0,12 kg/m^2. Seega rahuldavad kõikide kasutatud tuhaliikide puhul graniit-killustikku sisaldavad betoonid EVS 814 külmakindlusklassile KK4 esitatud nõudeid.

Kokkuvõte

DeSOx tuhkade kasutamine portlandtsemendi koostisosana viib mõnevõrra üles kloriidide ja $CaCO_3$ sisalduse tsemendis, suurendab mõnevõrra veevajadust ja **aeglustab oluliselt tardumise algamist, viib alla tsemendi eeltugevuse.** Betooni normtugevus ja 56 päevane tugevus seevastu on samas suurusjärgus või graniitkillustiku kasutamisel ületab CEM II/A-T52,5N tsemendiga betooni vastavaid näitajaid. Tuhk sisaldab mõnevõrra hüdrateerunud koostisosi, võib olla kleepunud. Graniitkillustikuga valmistatud betoonide 28 ja 56 päeva kivinemisejärgsed ülikõrged survetugevused ei ole tulemuste analüüsil leidnud mõistlikku põhjendust ja paekivikillustikku kasutades toimub DeSOx tuha sisalduse juures pigem langus. Võib oletada, et DeSOx tuhas sisalduv inertne $CaCO_3$ mängib suuremate tuhasisalduste juures tugevust langetavat rolli koos paekivikillustikuga.

Et antud uurimistöös saadud tsementide survetugevuse näitajad enamasti langevad koos DeSOx tuha sisalduse suurenemisega, siis üle 15 % DeSOx tuhka tsemendile lisada ei saa soovitada.

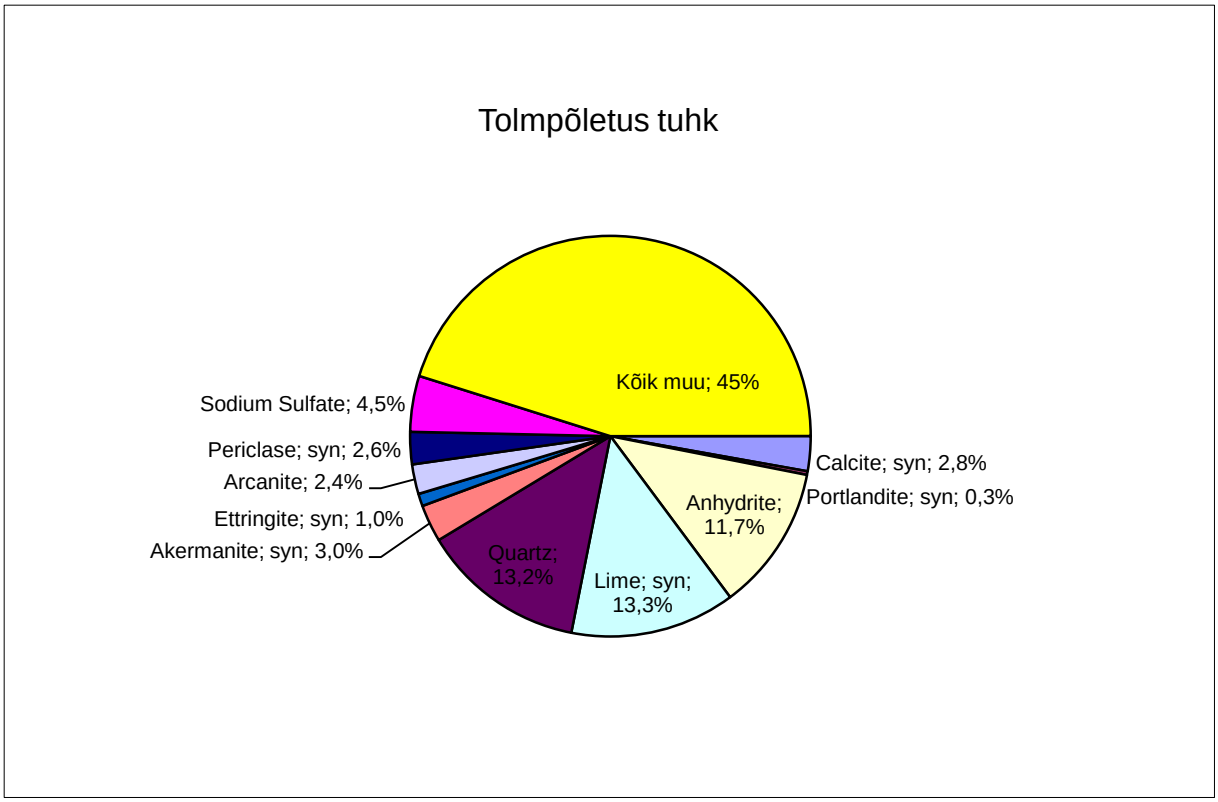
Keevkihituha kasutamine portlandtsemendi koostisosana viib lagunemata $CaCO_3$ ja vaba SiO_2 osatähtsuse suurenemiseni tsemendis, suureneb tsemendi veevajadus. Tardumise algus saabub samaaegselt CEM II/A-T52,5N tsemendiga või mõnevõrra varem. Varajased tugevused on võrdsed vastavate CEM II/A-T52,5N näitajatega. Betoonides on täheldatav 1 ja 2 päevaste tugevuste langus võrreldes CEM II/A-T52,5N. Täheldati 25 % CFBEF sisaldusega paekivi-killustikuga valmistatud betoonide tugevuse langust. Keevkihituhaga valmistatud betoonide veepidavuse ja külmakindluse näitajad on 15 ja 20 % sisalduse korral katsetatud tsementidest parimad.

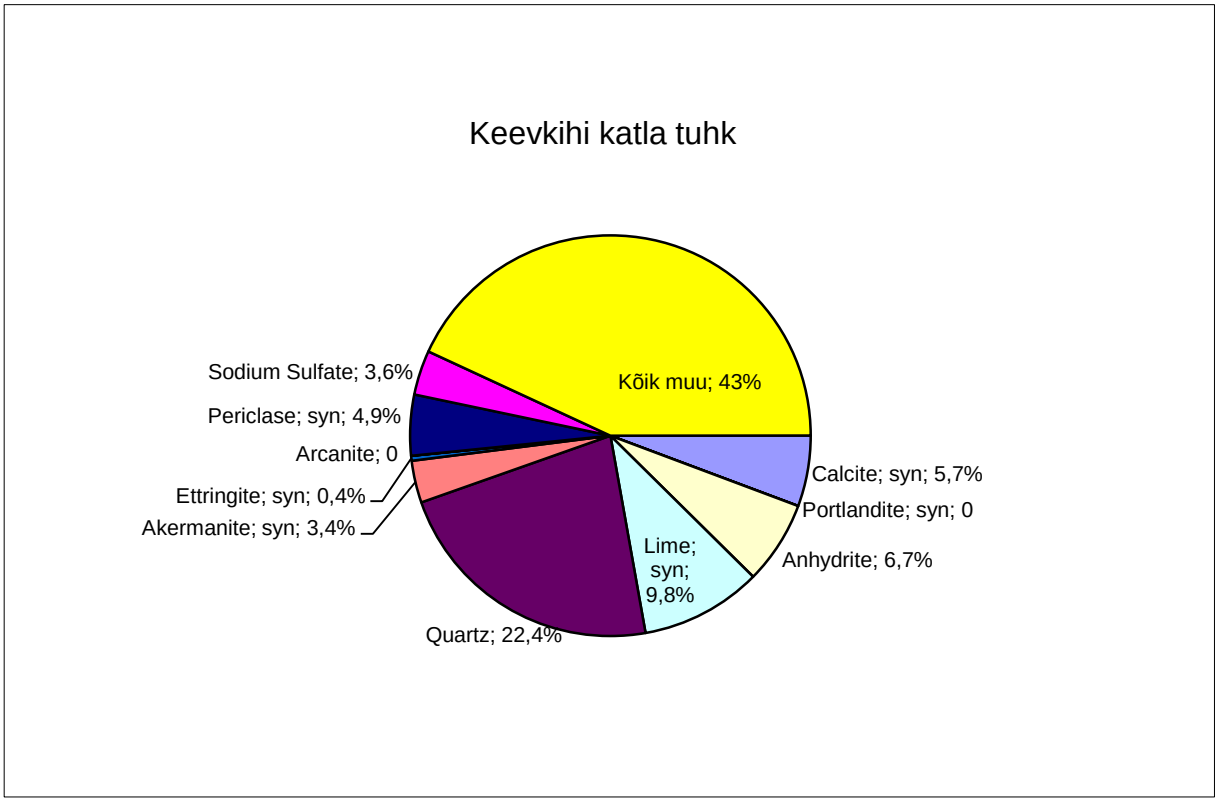
Keevkihituha positiivseks omaduseks võib pidada ka paremat jahvatatavust võrreldes tolmpõletustuhaga.

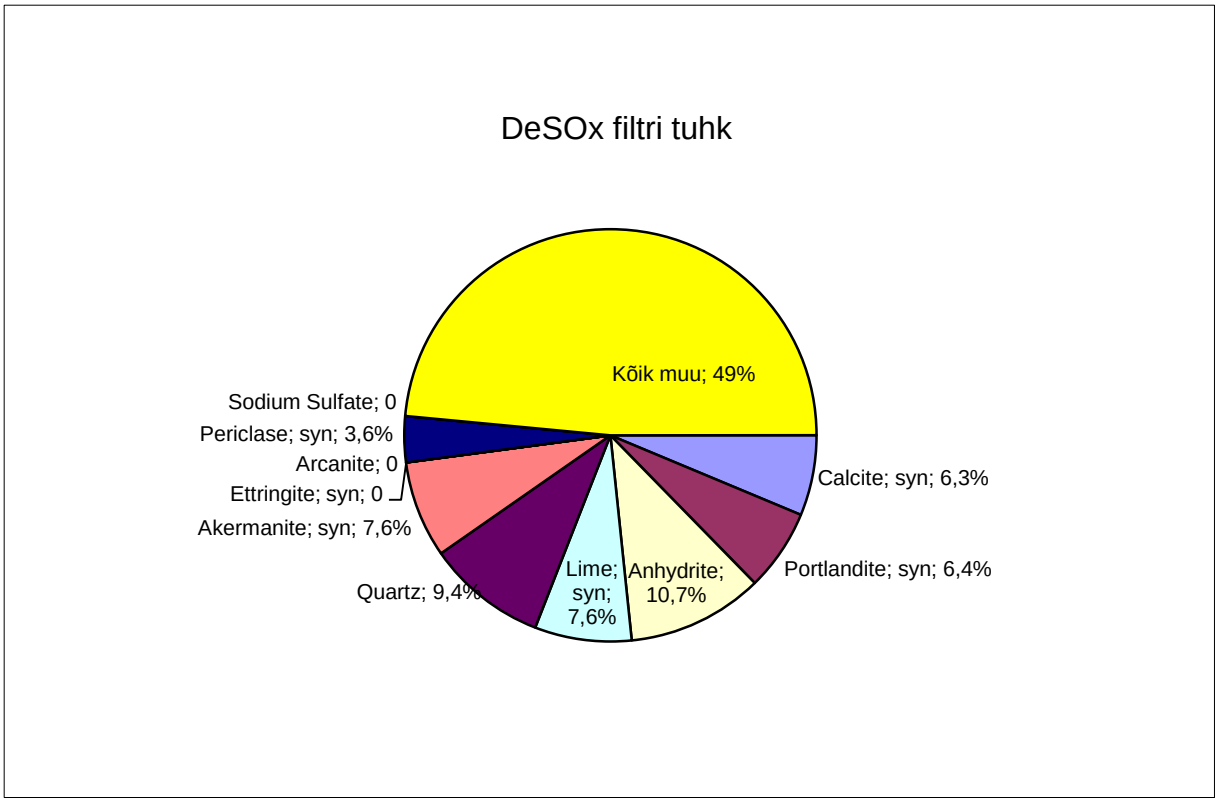
Keevkihituhka võiks kasutada käesoleva uurimistöö tulemuste põhjal kuni 20 % tsemendi massist, sealjuures arvestades veevajaduse suurenemist.

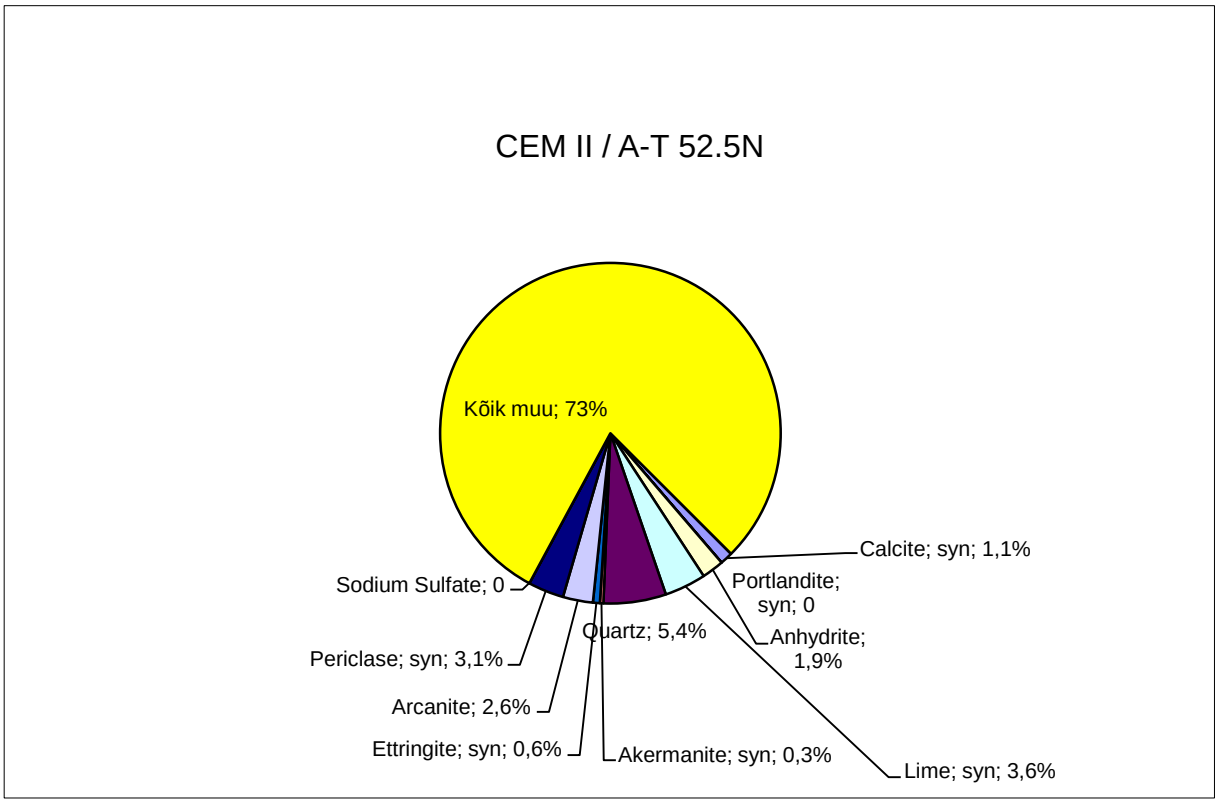
Lisa 1.

2016 KNC aruanne XRD analüüsi tulemused. Leitud faasid

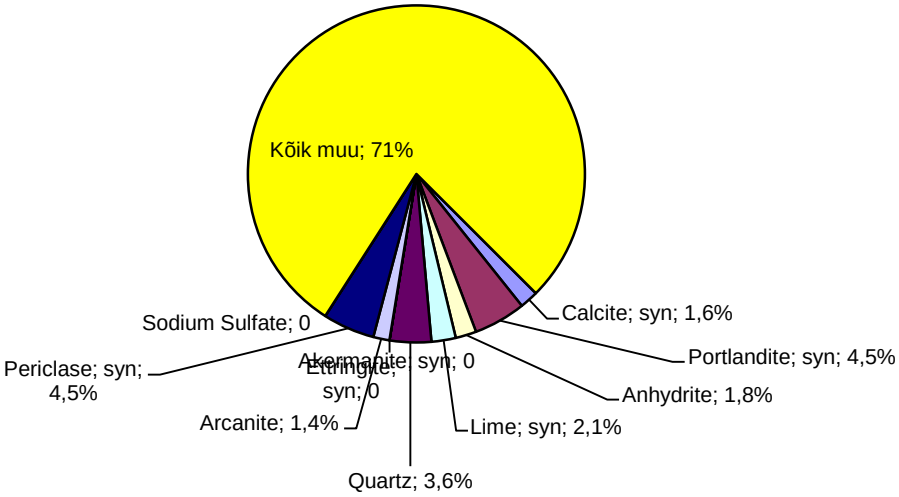




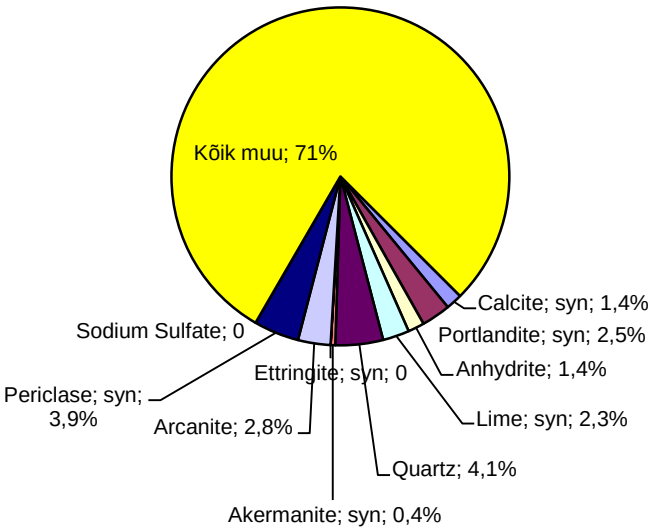

DeSOx filtri tuhk
Kõik muu; 49%
Sodium Sulfate; 0
Periclase; syn; 3,6%
Arcanite; 0
Ettringite; syn; 0
Akermanite; syn; 7,6%
Quartz; 9,4%
Lime; syn; 7,6%
Anhydrite; 10,7%
Portlandite; syn; 6,4%
Calcite; syn; 6,3%


CEM II / A-T 52.5N
Kõik muu; 73%
Calcite; syn; 1,1%
Sodium Sulfate; 0
Portlandite; syn; 0
Quartz; 5,4%
Anhydrite; 1,9%
Periclase; syn; 3,1%
Arcanite; 2,6%
Ettringite; syn; 0,6%
Akermanite; syn; 0,3%
Lime; syn; 3,6%

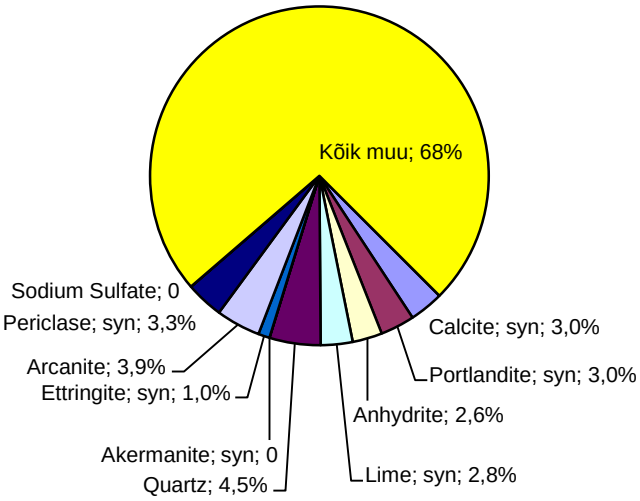
CEM II / A-T_D 15%



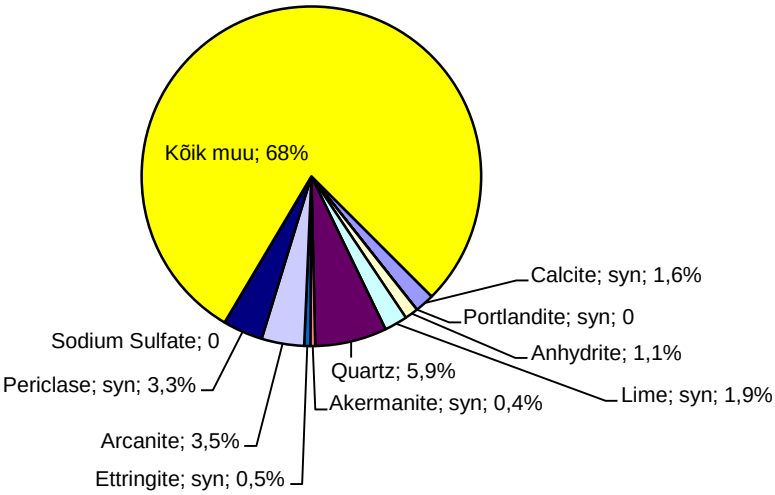
CEM II / A-T_D 20%



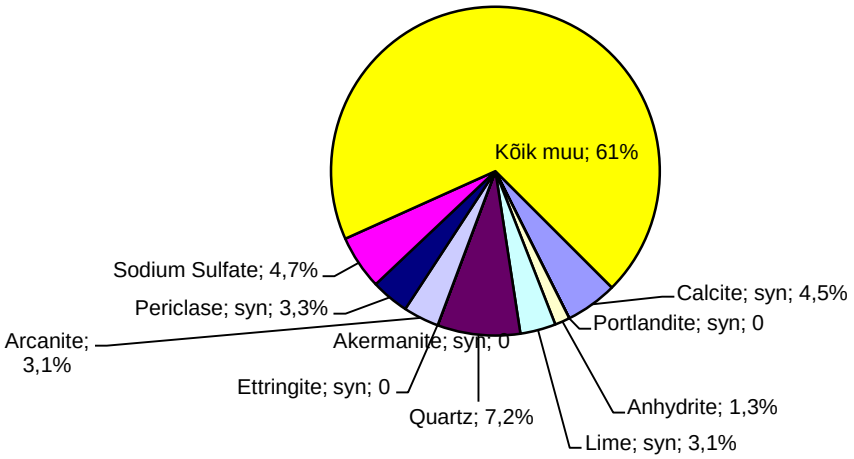
CEM II / A-T_D 25%



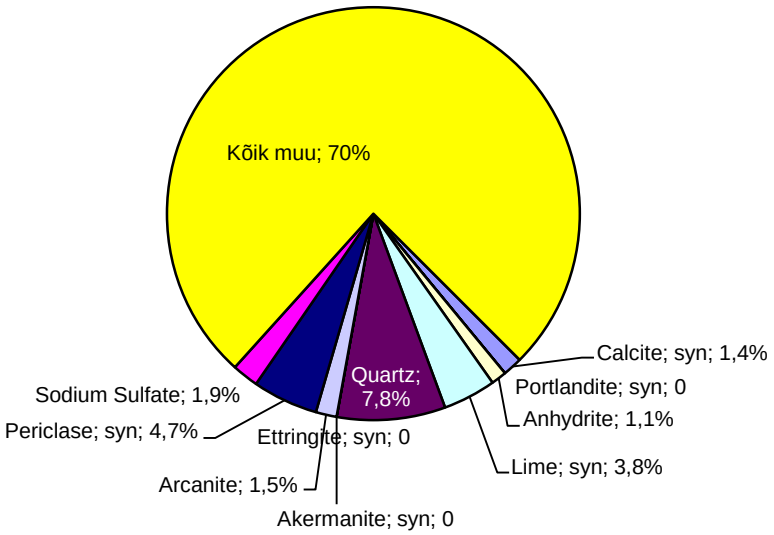
CEM II / A-T_K 15%



CEM II / A-T_K 20%



CEM II / A-T_K 25%



Tabel 11. XRD analüüsi kokkuvõtlik tabel

Ühend	Valem	Analüüsitav materjal, %									
		PTEF	CFBEF	DeSOx	CEM II / A-T 52.5N	CEM II/ A-15T_D	CEM II/ A-20T_D	CEM II/ B-25T_D	CEM II/ A-15T_K	CEM II/ A-20T_K	CEM II/ B-25T_K
Calcite; syn	$Ca(CO_3)$	2,8	5,7	6,3	1,1	1,6	1,4	3,0	1,6	4,5	1,4
Portlandite; syn	$Ca(OH)_2$	0,3		6,4		4,5	2,5	3,0			
anhydrite	$Ca(SO_4)$	11,7	6,7	10,7	1,9	1,8	1,4	2,6	1,1	1,3	1,1
Lime; syn	CaO	13,3	9,8	7,6	3,6	2,1	2,3	2,8	1,9	3,1	3,8
Quartz	SiO_2	13,2	22,4	9,4	5,4	3,6	4,1	4,5	5,9	7,2	7,8
akermanite; syn	$Ca_2Mg(Si_2O_7)$	3,0	3,4	7,6	0,3		0,4		0,4		
Ettringite; syn	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	1,0	0,4		0,6			1,0	0,5		
Arcanite	K_2SO_4	2,4			2,6	1,4	2,8	3,9	3,5	3,1	1,5
periclase; syn	MgO	2,6	4,9	3,6	3,1	4,5	3,9	3,3	3,3	3,3	4,7
Sodium Sulfate	Na_2SO_4	4,5	3,6							4,7	1,9
Tricalcium aluminate	$3CaO\ Al_2O_3$	4,9	2,8	3,8	3,5	6,2	3,8	3,8	4,9	3,3	3,5
	Kõik muu,%	45	43	49	73	71	71	68	68	61	70

2016 KNC XRD leitud otsitavad faasid MUK

Proovide kristallilisuse hindamine

Proovid	Materjali liik									
	Tolmpõletus tuhk	Keevkihi katla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
Crystalline area	1376	1172	1246	1189	1278	1207	1365	1226	1006	1176
Amorphous area	78	67	191	177	405	200	217	155	116	7
Degree of crystallinity (%)	95	95	87	87	76	86	86	89	90	99

PDF -no.	Compound name	Formula	Analüüsitud materjal									
			Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
04-012-8072	Calcite; syn	$Ca(CO_3)$	2,8%	5,7%	6,3%	1,1%	1,6%	1,4%	3,0%	1,6%	4,5%	1,4%
04-006-9147	Portlandite; syn	$Ca(OH)_2$	0,3%		6,4%		4,5%	2,5%	3,0%			
04-007-9727	anhydrite	$Ca(SO_4)$	11,7%	6,7%	10,7%	1,9%	1,8%	1,4%	2,6%	1,1%	1,3%	1,1%
01-082-1690	Lime; syn	CaO	13,3%	9,8%	7,6%	3,6%	2,1%	2,3%	2,8%	1,9%	3,1%	3,8%
04-014-9801	Hatrurite; syn	$Ca_3(SiO_4)O$	1,7%		0,5%	8,5%	11,5%	9,9%	8,9%	5,3%	8,8%	5,7%
04-011-5940	Brownmillerite; syn	$Ca_2Mg_{0.05}Fe_{0.95}A_{l0.95}Si_{0.05}O_5$				1,0%	9,1%	5,8%		7,2%	11,9%	3,2%
01-070-3755	Quartz	SiO_2	13,2%	22,4%	9,4%	5,4%	3,6%	4,1%	4,5%	5,9%	7,2%	7,8%
00-031-0795	Forsterite; ferroan	$(Mg;Fe)_2SiO_4$		0,5%						2,0%		
01-089-0886	Kyanite	$Al_2(SiO_4)O$				0,8%						
04-007-7376	Sillimanite	$Al_2(SiO_4)O$					2,2%	0,3%				

Järg 1

PDF -no.	Compound name	Formula	Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
00-002-0434	Sillimanite	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$				0,8%					0,9%	0,3%
04-013-5992	Enstatite; syn	$Ca_{0.035}Mg_{0.965}SiO_3$	5,2%									1,6%
04-012-3724	Jasmundite	$Ca_{10.5}Mg_{0.5}Si_4SO_{18}$	2,0%		2,1%							
01-089-5360	Vesuvianite	$Ca_{18}Ca(Fe_{0.48}Al_{0.52)}Al_8$ $Al_{4(}SiO_4)_{10}$ $(Si_2O_7)_4((OH)_{7.48}O_{2.52})$					3,9%	3,7%	2,1%	2,3%	0,4%	
01-089-5356	Vesuvianite	$Ca_{18}Ca(Fe_{0.81}Al_{0.19})(Al_{7.72}Fe_{0.28})$ $A_{l4}(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4(OH)_2((OH)$		4,2%		12,5%						16,0%
04-007-2687	Larnite; syn	$Ca_2(SiO_4)$	2,2%	1,5%	3,3%							
01-083-0460	Larnite; syn	$Ca_2(SiO_4)$			2,8%	3,6%	3,6%	5,3%	3,8%	0,3%		
04-012-6734	Calcio-olivine; syn	$Ca_{2(}SiO_4)$	2,1%		2,3%	13,7%	13,9%	12,3%	11,0%	10,4%	11,7%	9,8%
01-083-0465	Larnite; syn	$Ca_{2(}SiO_4)$					4,4%	4,0%	2,3%	4,4%		1,5%
04-012-8485	Hannebachite; syn	$Ca_{2(}SO_3)_2(H_2O)$			4,1%				0,7%			

Järg 2

PDF -no.	Compound name	Formula	Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
04-014-6638	Srebrodolskite aluminian; syn	$Ca_2Fe_{1.091}A_{l0.909}O_5$	1,6%	0,4%		7,0%	1,7%	3,7%	9,0%	3,7%	1,5%	1,7%
04-007-2756	Srebrodolskit; syn	$Ca_2Fe_2O_5$			1,9%							
04-014-4689	akermanite; syn	$Ca_2Mg(Si_2O_7)$	3,0%	3,4%	7,6%	0,3%		0,4%		0,4%		
04-011-1767	Bassanite; syn	$Ca_3(SO_4)_3(H_2O)_{1.8}$		3,0%		3,5%	3,6%	7,0%	2,4%	6,0%	3,2%	0,8%
04-007-4797	Calcium Aluminum Oxide	$Ca_3Al_2O_6$	4,9%	2,8%	3,8%	3,5%	6,2%	3,8%	3,8%	4,9%	3,3%	3,5%
04-003-6755	Calcium Nitride	Ca_3N_2	1,2%	0,7%	1,2%		0,5%		1,4%		0,4%	0,3%
04-011-2231	Calcium Aluminum Oxide Sulfide	$Ca_4A_{l6}SO_{12}$		0,8%								
04-016-2958	Hydroxylapatite; syn	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$		3,9%		1,8%			2,5%			7,9%
04-013-3691	Ettringite; syn	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	1,0%	0,4%		0,6%			1,0%	0,5%		
04-015-6716	Siderite	$Fe(CO_3)$	0,2%		0,3%	0,5%			0,5%			

Järg 3

PDF -no.	Compound name	Formula	Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
04-014-9807	szomolnokite; syn	$Fe(SO_4)(H_2O)$	1,5%		5,7%							
04-006-9058	Hematite; syn	Fe_2O_3	0,4%									
04-007-6009	Hematite; syn	Fe_2O_3		1,5%								
04-004-6671	Barringerite; syn	Fe_2P	0,1%	0,2%						0,3%		
01-070-6187	Microcline	$K(AlSi_3O_8)$					0,5%					1,2%
04-012-4420	Potassium Nitrate	$K(NO_3)$	4,4%	1,7%	7,5%	1,3%	3,2%	4,1%	2,1%	2,9%	1,5%	3,1%
04-011-6767	Sanidine	$K_{0.65}Na_{0.35}AlSi_3O_8$		6,7%						1,8%		
04-015-6747	Potassium Oxide Sulfide	$K_2(S_2O_8)$	7,6%	4,6%		0,4%	0,8%	0,6%	4,3%	3,9%	4,2%	3,9%
04-006-8317	Arcanite	$K_2(SO_4)$	2,4%			2,6%	1,4%	2,8%	3,9%	3,5%	3,1%	1,5%
04-009-3700	orthoclase	KAlSi3O8	2,9%	5,5%	1,1%							

Järg 4

PDF -no.	Compound name	Formula	Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
04-012-3360	Sylvite; syn	KCl	0,7%	0,5%	1,8%	1,9%	0,4%	0,8%	0,3%	0,3%		
01-072-7263	Spinel; syn	$Mg(Al_2O_4)$				2,8%	0,1%	2,5%			0,4%	1,7%
04-014-7788	Wadsleyite; ferroan; syn	$Mg_{1.50}Fe_{0.50}(SiO_4)$							1,2%	4,4%	2,0%	
01-082-3771	Wadsleyite (anhydrous)	Mg_2SiO4		1,0%								
01-072-0296	Forsterite	Mg_2SiO_4										2,4%
04-008-8613	spinel; syn	$MgAl2O_4$							0,2%			
01-070-2748	Magnesium Chloride	$MgCl_2$				1,7%	2,1%	1,6%	1,7%	0,9%		1,0%
04-002-3054	Magnesio ferrite; syn	$MgFe_2O_4$		0,5%		1,4%	1,1%	1,7%	1,4%	0,3%	0,5%	0,8%
04-008-8219	periclase; syn	MgO	2,6%	4,9%	3,6%	3,1%	4,5%	3,9%	3,3%	3,3%	3,3%	4,7%
04-014-4773	Armalcolite ; syn	$MgTi_2O_5$	1,8%	1,0%	1,7%	2,3%	2,0%	1,9%	3,2%	1,1%	0,8%	1,7%

Järg 5

PDF -no.	Compound name	Formula	Tolm-põletus tuhk	Keev-kihikatla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
04-013-2125	Jadeite; magnesian; calcian	$Na_{0.55}Ca_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.1}Al_{0.55}Si_2O_6$	0,6%	2,1%	1,2%							
04-013-3325	Sodium Hydrogen Phosphate Hydrate	$Na_2(PHO_3)(H_2O)_5$	2,8%		6,8%	2,2%			3,6%	4,3%	7,2%	
00-042-1484	Sodium Calcium Magnesium Silicate	$Na_2Ca_4Mg_2Si_4O_{15}$				1,4%		2,3%	1,6%	1,6%	2,5%	1,5%
00-027-0791	Sodium Sulfate	Na_2SO_4	4,5%	3,6%							4,7%	1,9%
04-007-8795	Halite; syn	NaCl	1,2%		0,5%							

Difraktogrammide kaudu arvutatud elementkoostis

Element	Tolmpõletus tuhk	Keevkihi-katla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
H	0,2%	0,1%	0,6%	0,2%	0,2%	0,1%	0,4%	0,3%	0,4%	0,0%
C	0,4%	0,7%	0,8%	0,2%	0,2%	0,2%	0,4%	0,2%	0,5%	0,2%
N	0,8%	0,4%	1,3%	0,2%	0,5%	0,6%	0,6%	0,4%	0,3%	0,5%
O	41,8%	42,1%	42,3%	33,2%	37,6%	38,3%	38,8%	40,0%	40,8%	33,5%
Na	2,5%	1,5%	1,7%	0,6%		0,2%	0,9%	1,1%	3,2%	0,7%
Mg	3,3%	4,0%	3,1%	3,4%	3,7%	3,9%	3,4%	3,9%	2,9%	5,0%
Al	1,5%	2,2%	0,9%	3,1%	3,7%	3,2%	2,0%	2,6%	2,6%	2,1%
Si	10,5%	16,0%	8,3%	8,1%	9,1%	9,1%	7,9%	10,0%	8,9%	8,8%
P	0,4%	0,8%	1,0%	0,6%			1,0%	0,7%	1,0%	1,5%
S	6,4%	4,2%	4,7%	1,8%	1,7%	2,5%	3,1%	3,2%	3,6%	2,1%
Cl	1,0%	0,2%	1,1%	2,1%	1,7%	1,6%	1,4%	0,8%		0,8%
K	5,8%	3,6%	4,0%	2,8%	2,4%	3,4%	4,0%	4,1%	3,2%	3,2%
Ca	23,1%	17,7%	26,6%	27,2%	35,2%	32,9%	31,2%	27,9%	28,5%	23,2%
Ti	0,8%	0,5%	0,8%	1,1%	1,0%	0,9%	1,5%	0,5%	0,4%	0,8%
Fe	1,4%	1,8%	2,8%	3,0%	3,1%	3,2%	3,4%	4,3%	3,6%	1,6%

Faasikoostiste ümberarvutus oksiidideks

Oksiid	Tolmpõletus tuhk	Keevkihi-katla tuhk	DeSOx filtri tuhk	CEM II/ A-T 52.5N	CEM II/A-15T_D	CEM II/A-20T_D	CEM II/B-25T_D	CEM II/A-15T_K	CEM II/A-20T_K	CEM II/B-25T_K
H_2O	2,0%	0,5%	5,6%	1,6%	1,5%	1,2%	3,1%	2,7%	3,6%	0,2%
CO_2	1,3%	2,5%	2,9%	0,7%	0,7%	0,6%	1,5%	0,7%	2,0%	0,6%
Excess	1,0%	0,4%	0,8%	-0,1%	0,7%	1,3%		0,5%	0,1%	1,2%
Na_2O	3,4%	2,0%	2,3%	0,8%		0,2%	1,2%	1,5%	4,4%	1,0%
MgO	5,5%	6,6%	5,2%	5,6%	6,1%	6,4%	5,7%	6,5%	4,9%	8,3%
Al_2O_3	2,9%	4,1%	1,8%	5,9%	6,9%	6,1%	3,8%	4,9%	4,8%	4,0%
SiO_2	22,4%	34,2%	17,8%	17,2%	19,6%	19,5%	16,8%	21,5%	19,1%	18,9%
P_2O_5	1,0%	1,7%	2,2%	1,5%			2,2%	1,5%	2,4%	3,4%
SO_3	16,1%	10,5%	11,7%	4,6%	4,2%	6,3%	7,8%	7,9%	9,0%	5,2%
K_2O	6,9%	4,4%	4,8%	3,4%	2,9%	4,1%	4,8%	5,0%	3,8%	3,9%
CaO	32,3%	24,8%	37,2%	38,0%	49,2%	46,0%	43,7%	39,1%	39,8%	32,5%
TiO_2	1,4%	0,8%	1,3%	1,8%	1,6%	1,5%	2,6%	0,9%	0,6%	1,3%
Fe_2O_3	2,0%	2,6%	4,0%	4,3%	4,4%	4,5%	4,9%	6,2%	5,2%	2,3%

Lisa 2. Tsementmörtide ja betoonide tugevuste katseandmed

Tabel 7. Tsementmörtide paindetugevused

Tsement	Paindetugevus, N/mm^2											
	1 päev		2 päeva		3 päeva		7 päeva		28 päeva		56 päeva	
	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm
CEM II/A-T 52,5N	5,24	5,2	5,76	5,8	6,71	6,6	7,40	7,5	8,37	8,3	8,97	9,0
	5,14		5,88		6,48		7,68		8,28		9,00	
	5,16		5,90		6,68		7,52		8,30		8,95	
CEM II/A-15T_D	2,25	2,2	5,50	5,5	6,77	7,0	8,02	8,1	8,37	8,4	8,88	8,6
	2,30		5,61		7,35		8,23		8,51		8,28	
	2,14		5,45		6,84		8,15		8,46		8,53	
CEM II/A-20T_D	1,95	2,1	4,77	5,0	6,04	6,0	7,65	7,5	8,22	8,2	8,63	8,8
	2,08		5,21		5,80		7,42		8,31		8,86	
	2,12		5,15		6,11		7,56		8,20		8,95	
CEM II/B-25T_D	1,78	1,9	3,70	3,7	4,39	4,9	6,63	6,7	8,12	8,1	8,24	8,3
	1,86		3,82		5,31		6,70		8,23		8,17	
	1,92		3,55		4,86		6,65		7,96		8,53	
CEM II/A-15T_K	4,06	4,2	5,83	5,8	5,98	6,0	7,82	7,6	8,37	8,2	7,69	8,2
	4,27		5,86		6,00		7,31		8,00		8,46	
	4,15		5,80		6,12		7,55		8,21		8,40	
CEM II/A-20T_K	4,82	4,5	5,01	5,3	6,43	6,6	7,81	7,7	7,92	7,9	7,90	7,9
	4,09		5,63		6,66		7,65		7,81		7,86	
	4,53		5,25		6,57		7,73		7,85		7,95	
CEM II/B-25T_K	4,40	4,5	6,11	6,1	5,97	6,3	8,00	7,9	8,22	8,1	8,64	8,7
	4,51		6,04		6,57		7,80		7,98		8,91	
	4,45		6,10		6,32		7,85		8,07		8,53	

Tabel 8. Tsementmörtide survetugevused

Tsement	Survetugevus, N/mm²																	
	1 päev			2 päeva			3 päeva			7 päeva			28 päeva			56 päeva		
	üksik		keskm	üksik		keskm	üksik		keskm	üksik		keskm	üksik		keskm	üksik		keskm
CEM II/A-T 52,5N	22,6	22,8	23,4	33,2	33,1	33,5	42,7	42,0	41,9	50,5	50,7	50,3	58,4	58,9	59,0	64,9	64,5	64,8
	23,7	23,5		33,8	33,5		41,5	41,6		49,5	50,0		59,1	59,0		65,5	65,0	
	23,9	23,7		33,5	33,7		41,6	41,8		50,7	50,3		59,4	59,1		64,4	64,2	
CEM II/A-15T_D	10,8	10,5	10,2	31,9	31,7	31,5	41,6	41,5	41,8	56,6	56,4	56,1	66,0	66,4	66,9	72,9	72,5	72,4
	10,5	9,9		32,2	31,8		41,9	42,1		56,0	56,2		68,2	68,1		72,1	72,1	
	9,7	9,8		30,9	30,2		41,7	41,8		55,2	55,9		66,1	66,3		72,3	72,2	
CEM II/A-20T_D	8,2	8,6	8,8	28,1	29,2	29,4	37,9	38,2	38,0	53,0	52,9	53,1	60,4	60,8	60,8	69,3	69,8	69,0
	8,7	8,8		29,9	29,5		37,4	37,5		53,8	53,5		60,3	60,5		68,9	69,0	
	9,4	9,0		29,9	29,6		38,7	38,5		52,8	52,7		61,6	61,2		68,3	68,7	
CEM II/B-25T_D	5,6	5,5	5,7	18,5	18,8	19,1	28,5	29,1	30,3	46,1	46,3	46,0	60,2	60,2	60,6	68,1	68,0	68,0
	5,2	5,9		18,9	19,2		31,1	30,9		46,0	45,9		61,2	60,9		68,9	68,3	
	6,0	5,8		19,3	19,6		31,1	30,8		45,8	45,6		60,5	60,8		67,7	67,2	
CEM II/A-15T_K	22,1	20,4	21,7	34,0	33,5	33,8	43,1	42,7	43,0	50,3	48,9	50,0	59,0	58,0	59,3	61,4	60,4	61,0
	21,9	21,5		34,3	34,2		43,7	42,8		50,0	49,8		58,3	58,8		60,7	60,8	
	22,4	21,8		33,2	33,8		42,6	43,0		51,1	50,0		61,2	60,2		61,3	61,1	
CEM II/A-20T_K	23,2	22,8	22,9	32,7	32,0	32,4	43,0	43,8	43,1	50,7	50,8	50,6	58,7	58,0	58,6	61,4	60,7	60,8
	23,3	22,8		32,6	32,5		43,5	43,0		50,1	50,3		58,0	59,0		60,4	60,5	
	22,1	23,0		32,1	32,3		42,4	42,8		50,9	50,5		59,3	58,5		60,8	60,9	
CEM II/B-25T_K	22,3	21,9	21,9	32,6	32,1	32,6	42,4	41,4	41,9	51,2	51,6	50,3	60,2	60,2	59,3	63,0	63,4	63,4
	21,8	22,0		32,8	32,5		42,3	42,0		49,5	48,5		58,5	58,3		63,4	63,5	
	21,8	21,8		32,7	32,6		41,2	41,8		50,5	50,7		59,5	59,3		63,9	63,3	

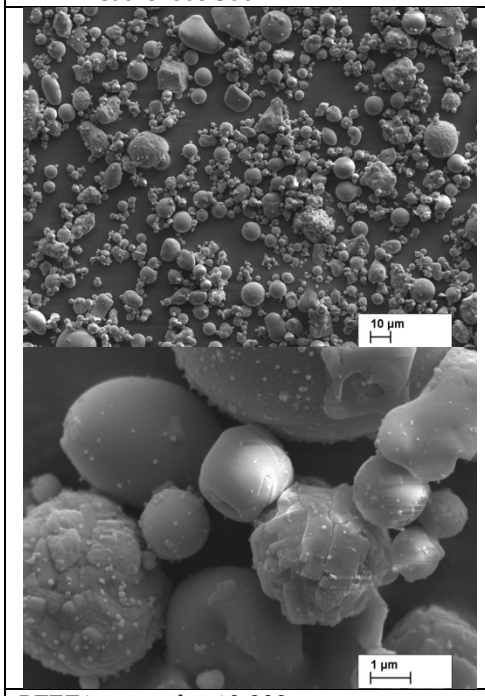
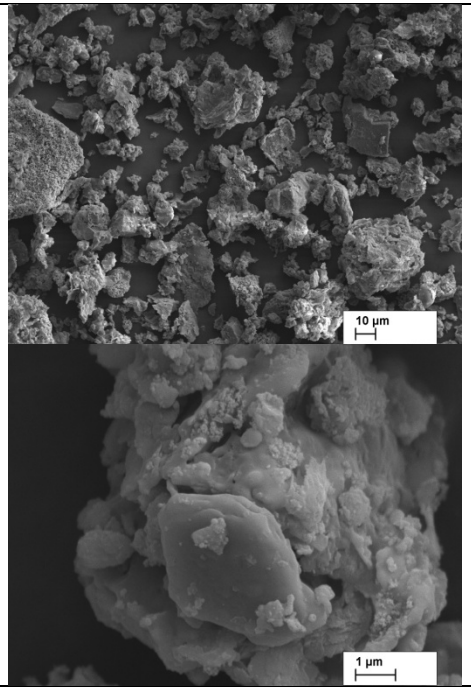
Tabel 12. Betoonide kivinemise kineetika. Betoonid valmistatud graniitkillustikuga

Tsement	Survetugevus, N/mm^2									
	1 päev		2 päeva		7 päeva		28 päeva		56 päeva	
	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm
CEM II/A-T 52,5N	23,9	24,0	32,4	32,5	47,4	47,4	56,6	57,2	59,7	59,8
	24,1		32,3		48,1		57,7		59,4	
	24,0		32,8		46,7		57,2		60,3	
CEM II/A-15T_D	6,5	6,7	30,4	30,5	54,9	55,3	66,3	66,7	70,0	70,7
	6,6		30,2		55,0		66,5		70,8	
	7,0		30,8		56,0		67,4		71,4	
CEM II/A-20T_D	9,4	9,0	29,5	30,1	58,3	57,7	69,4	69,2	76,0	75,8
	8,7		30,1		57,8		69,6		75,7	
	8,8		30,6		57,0		68,7		75,8	
CEM II/B-25T_D	9,9	9,9	22,0	21,7	56,2	56,1	71,7	71,8	80,0	80,0
	9,7		21,6		56,5		71,3		79,3	
	10,2		21,5		55,6		72,4		80,7	
CEM II/A-15T_K	17,6	17,8	25,5	26,0	43,8	43,6	57,7	57,0	57,7	57,3
	17,3		26,2		43,1		56,9		57,2	
	18,6		26,3		43,8		56,3		57,0	
CEM II/A-20T_K	18,1	18,3	28,9	28,6	45,1	44,6	56,1	56,9	60,3	60,1
	19,0		28,8		44,7		57,6		60,4	
	17,9		28,1		43,9		57,1		59,5	
CEM II/B- 25T_K	16,6	16,1	25,3	25,8	43,4	42,9	56,2	56,5	59,2	60,0
	15,7		25,9		42,5		58,1		61,3	
	15,9		26,1		42,8		55,3		59,5	

Tabel 13. Betoonide kivinemise kineetika. Betoonid valmistatud paekivikillustikuga

Tsement	Survetugevus, N/mm^2									
	1 päev		2 päeva		7 päeva		28 päeva		56 päeva	
	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm	üksik	keskm
CEM II/A-T 52,5N	17,7	17,9	28,9	29,0	45,7	46,1	55,0	54,5	57,0	57,6
	17,6		29,5		46,5		54,7		58,2	
	18,3		28,7		46,2		53,9		57,7	
CEM II/A-15T_D	8,9	8,9	27,3	27,0	51,1	50,1	58,5	58,3	59,3	59,6
	8,9		26,6		49,7		58,1		60,1	
	8,9		27,0		49,5		58,4		59,3	
CEM II/A-20T_D	7,2	7,0	21,2	21,5	44,9	44,8	54,3	54,6	58,1	58,4
	6,8		21,7		44,5		54,9		57,9	
	6,9		21,5		45,1		54,6		59,2	
CEM II/B-25T_D	5,5	5,6	15,4	15,4	40,7	40,3	54,2	54,6	61,1	61,2
	5,6		15,1		39,7		55,0		61,8	
	5,7		15,6		40,6		54,7		60,8	
CEM II/A-15T_K	14,2	14,1	21,3	21,2	39,7	39,8	49,8	50,2	52,3	52,6
	14,1		20,4		39,3		50,1		52,1	
	14,0		21,8		40,4		50,6		53,5	
CEM II/A-20T_K	16,2	16,1	23,0	23,5	42,0	42,3	54,2	54,4	57,9	58,5
	16,1		23,9		41,9		54,4		58,3	
	16,0		23,7		43,0		54,6		59,3	
CEM II/B- 25T_K	11,0	11,5	19,1	18,9	36,5	35,6	47,4	47,5	50,9	51,6
	11,4		19,0		34,5		47,9		52,1	
	12,1		18,5		35,7		47,1		51,9	

Lisa[5] Kõrgel (PFEF1) ja madalal (CFBEF1) temperatuuril põletatud põlevkivi esimeses elektrifiltri väljas kogutud tuha SEM pildid 500 ja 10000 kordse suurendusega (*TÜ, Kirsimäe, Somelar*)

PFEF1 suurendus 500x	CFBEF1 suurendus 500x
	
PFEF1 suurendus 10 000x	CFBEF1 suurendus 10 000x

[5] Raado, Kuusik, Hain, Uibu,Somelar, Oil Shale Ash based Stone Formation: Hydration, hardening Dynamics and Phase Transformations, *Oil Shale,2014, Vol 31, no.1,pp 91-101*

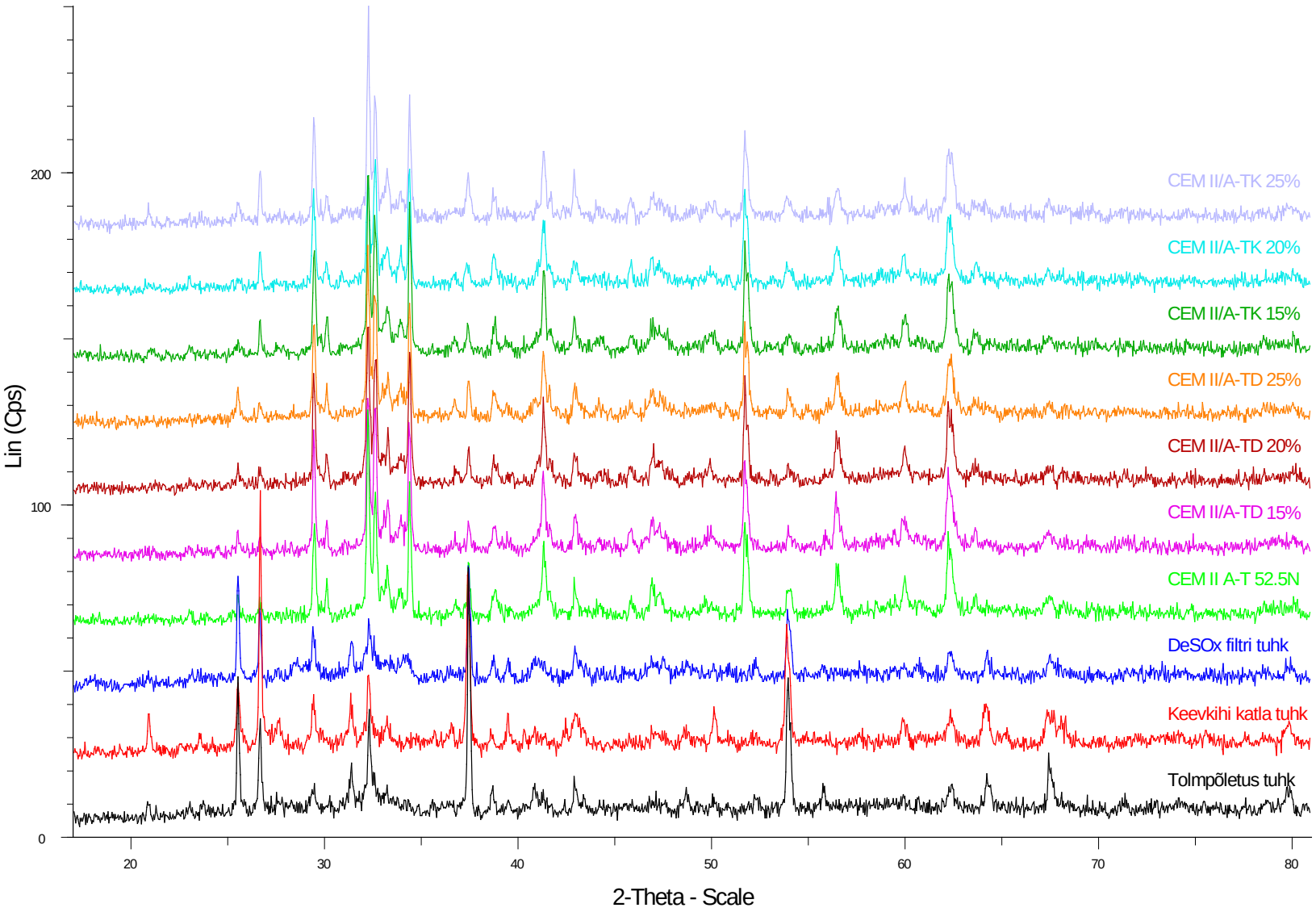
Lisa. Tuhkbetoonide võrdlevad mahumuutused[6]:

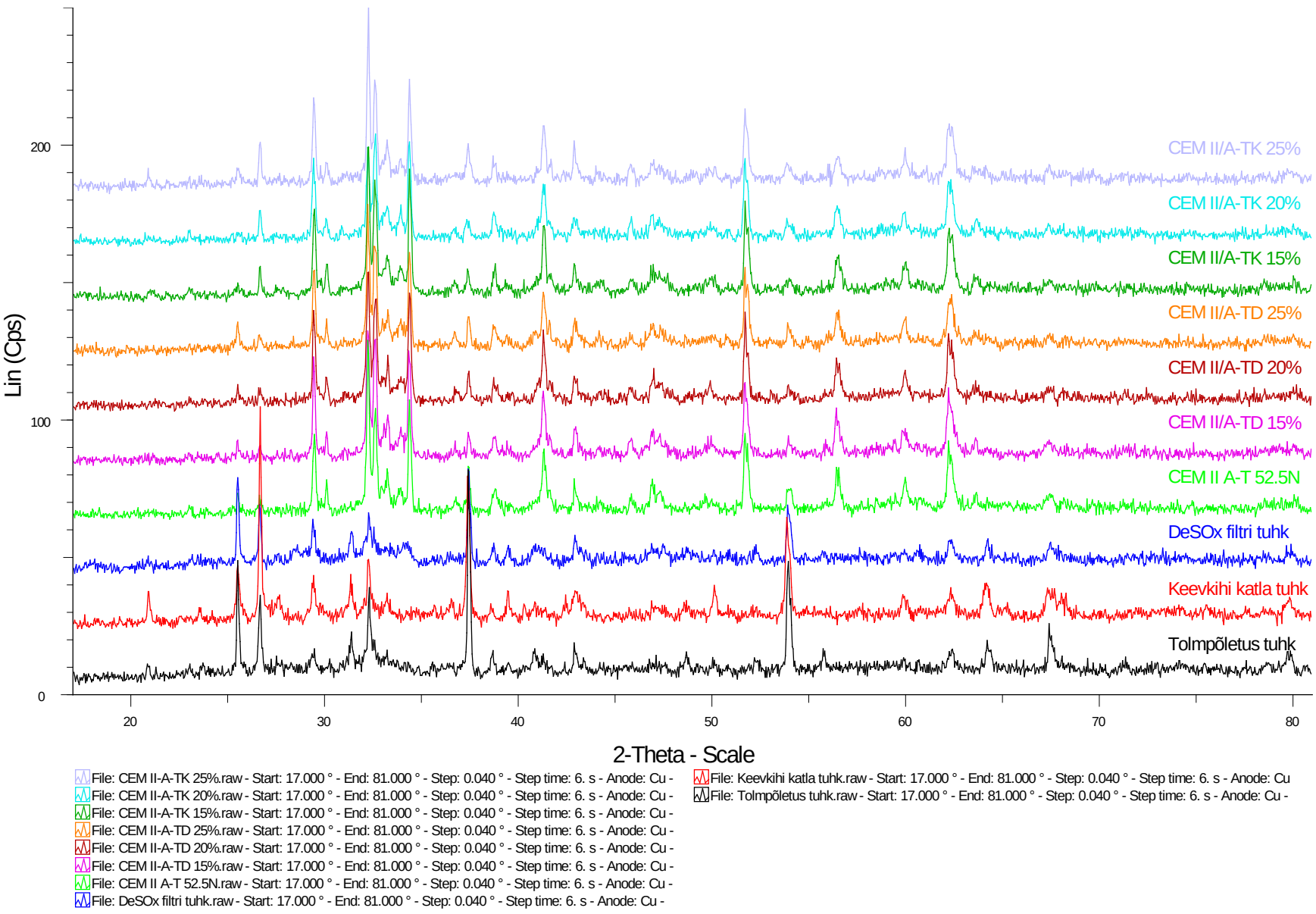
Vasakul Tolmpõletus-elektrifiltrituhk –täitematerjal seguvahekorras 50:50

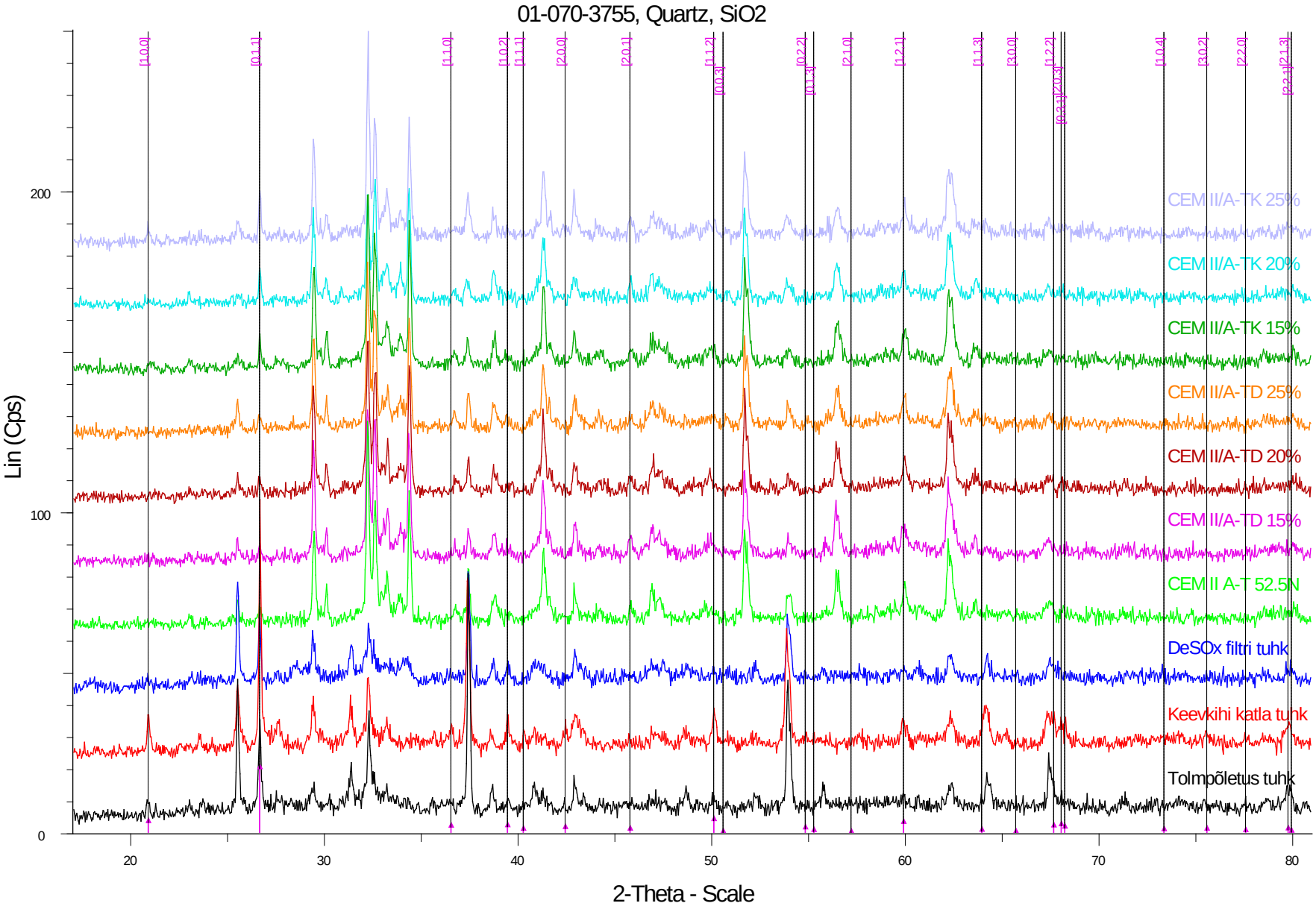
Paremal keevkihi-elektrifiltrituhk –täitematerjal seguvahekorras 50:50

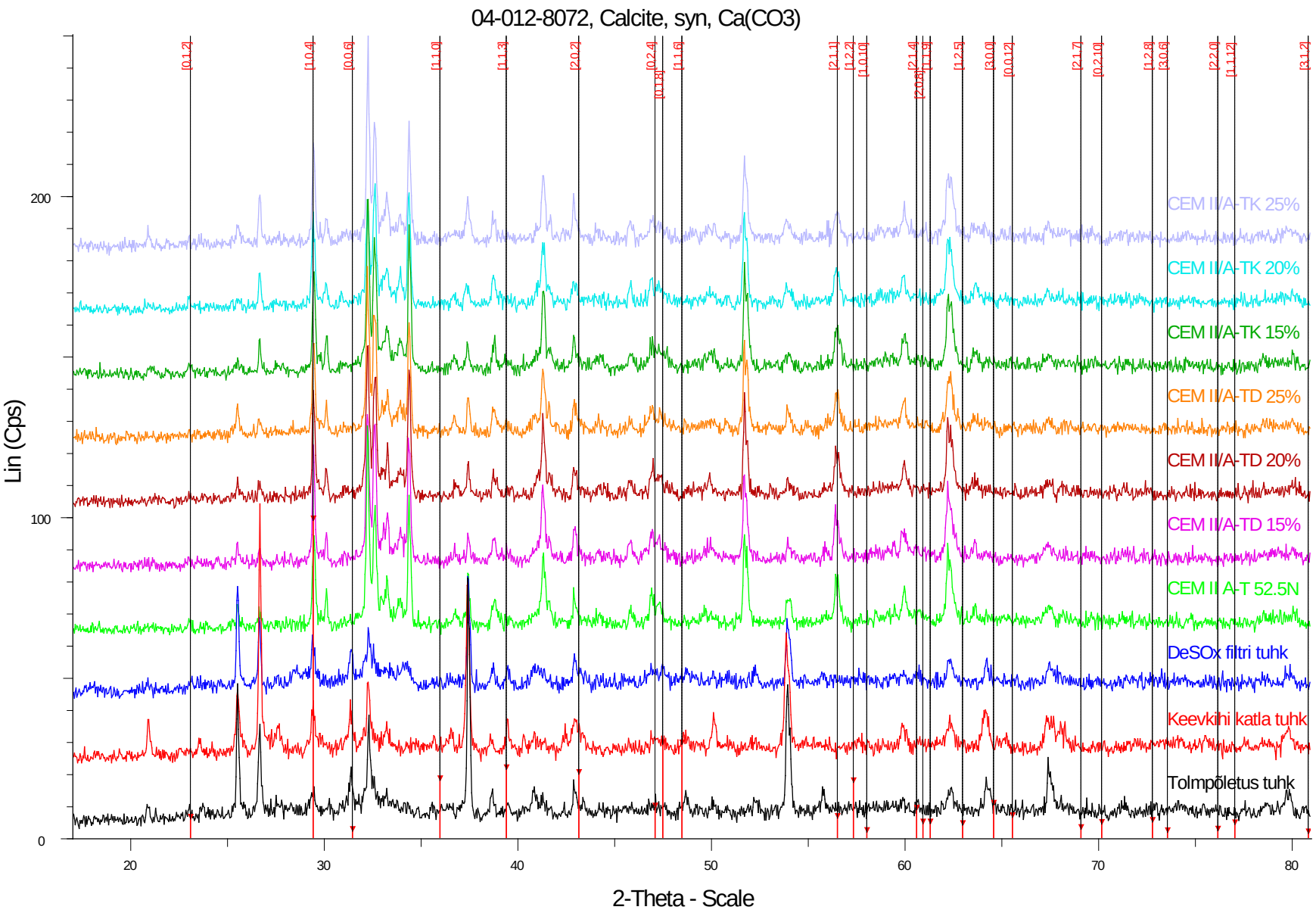
[6]L-M.Raado, T.Hain, E.Liisma, R. Kuusik, Composition and Properties of Oil Shale Ash Concrete, Oil Shale, 2014, Vol 32, No.2,pp.147-160

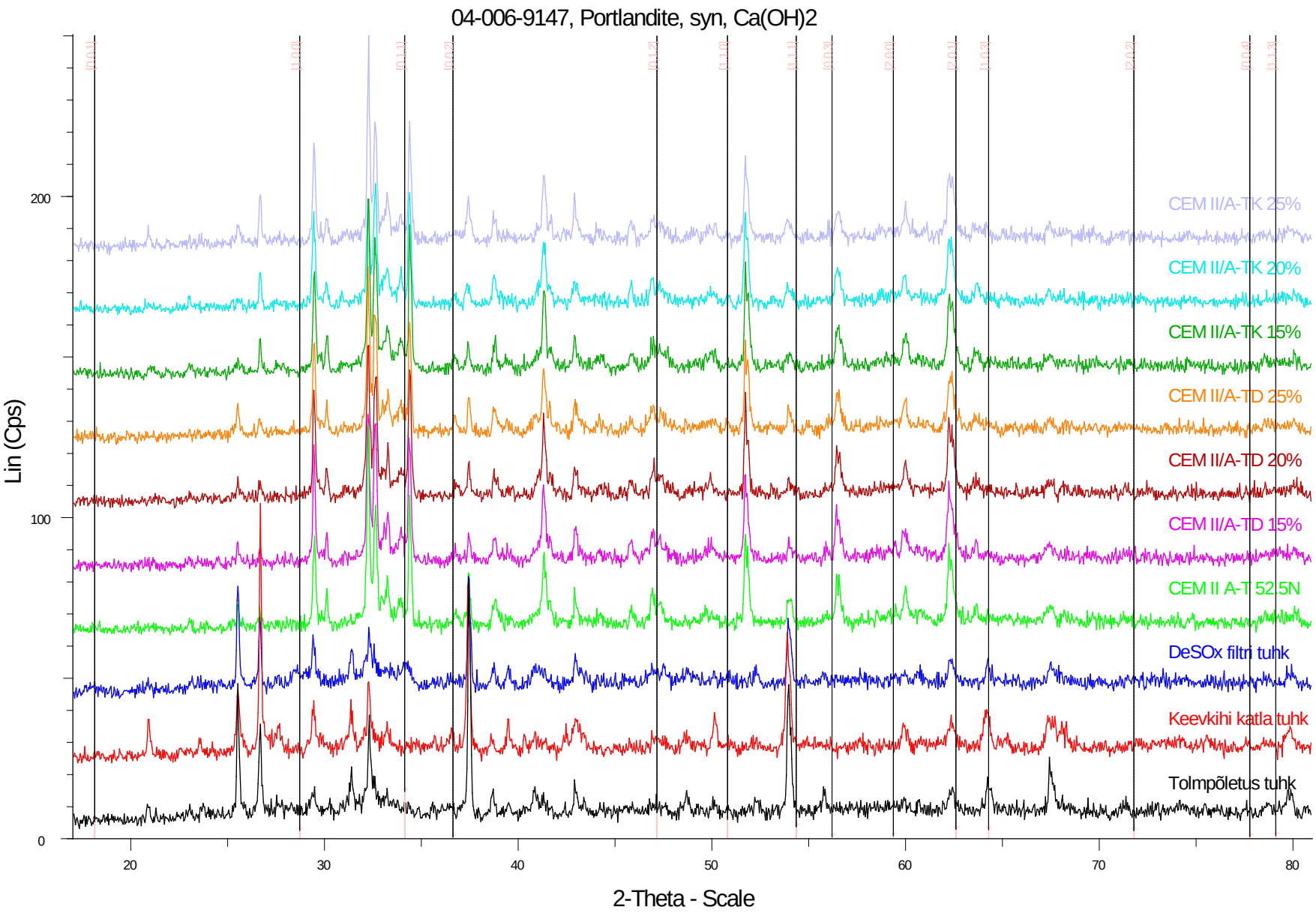
Lisa XRD difraktogrammid

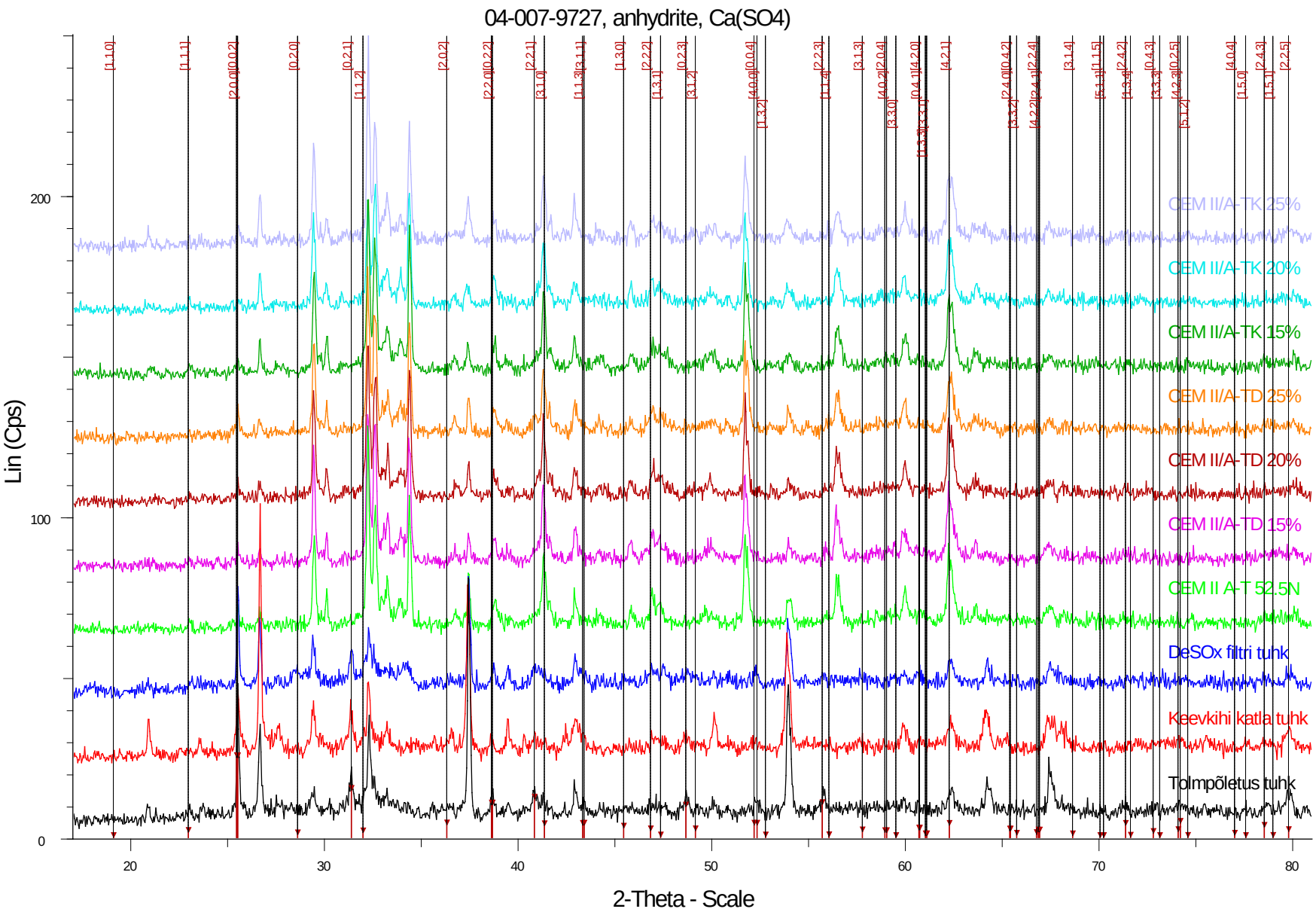


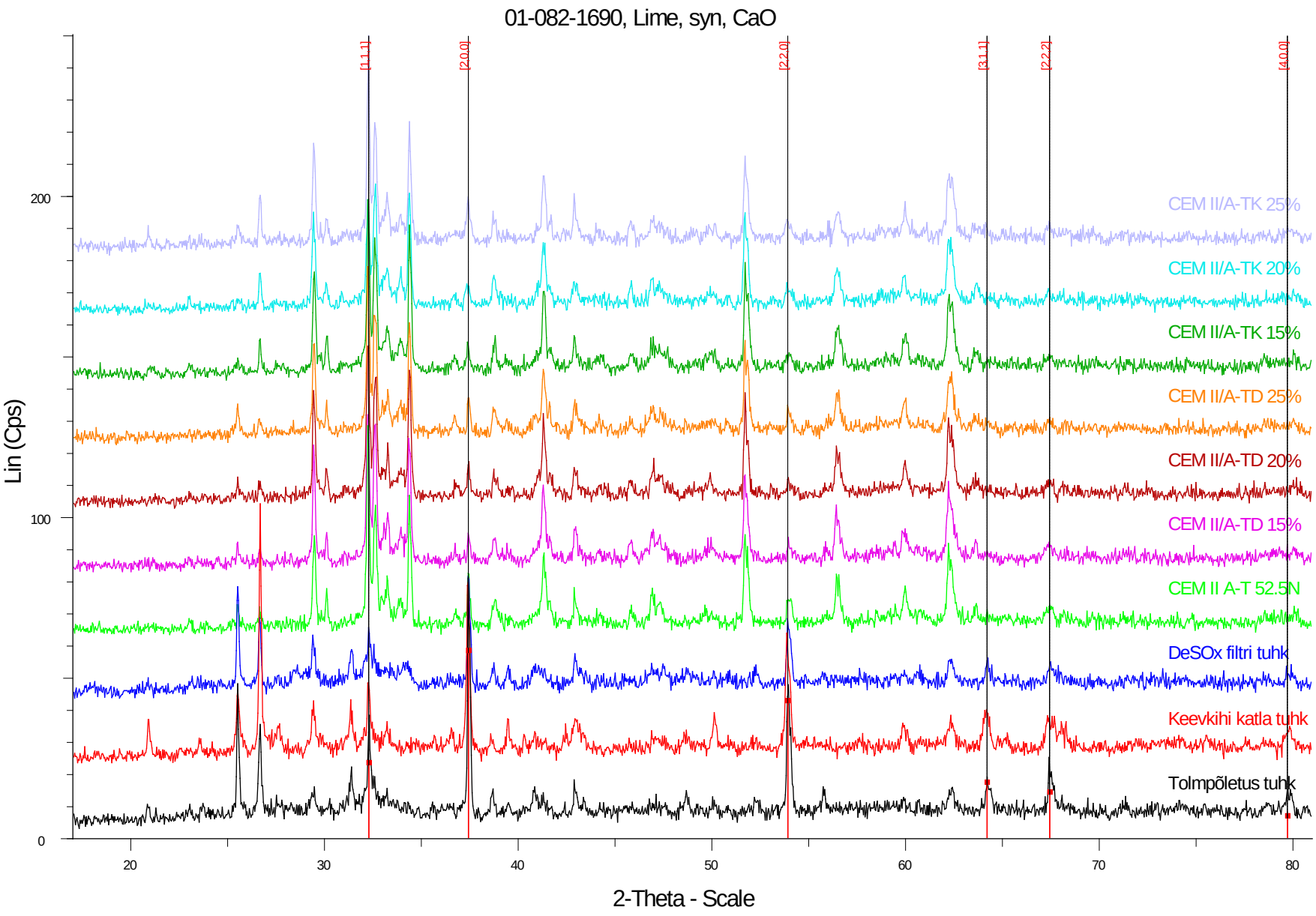

Lin (Cps)
200
100
0
20
30
40
50
60
70
80
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk
File: CEM II-A-TK 25%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II-A-TK 20%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II-A-TK 15%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II-A-TD 25%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II-A-TD 20%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II-A-TD 15%.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: CEM II A-T 52.5N.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: DeSOx filtri tuhk.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -
File: Keevkihi katla tuhk.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu
File: Tolmpõletus tuhk.raw - Start: 17.000 ° - End: 81.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 6. s - Anode: Cu -

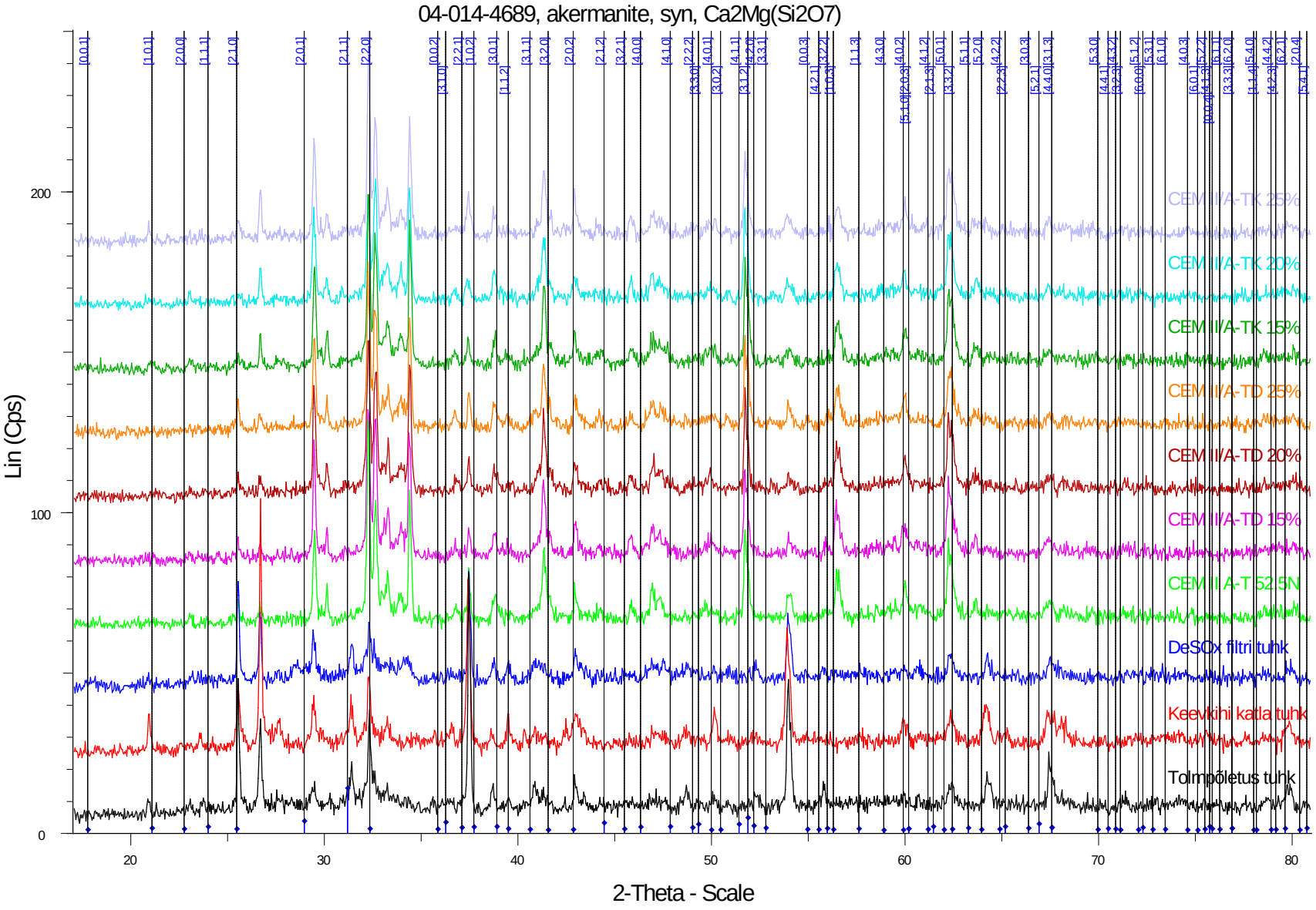

01-070-3755, Quartz, SiO2
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

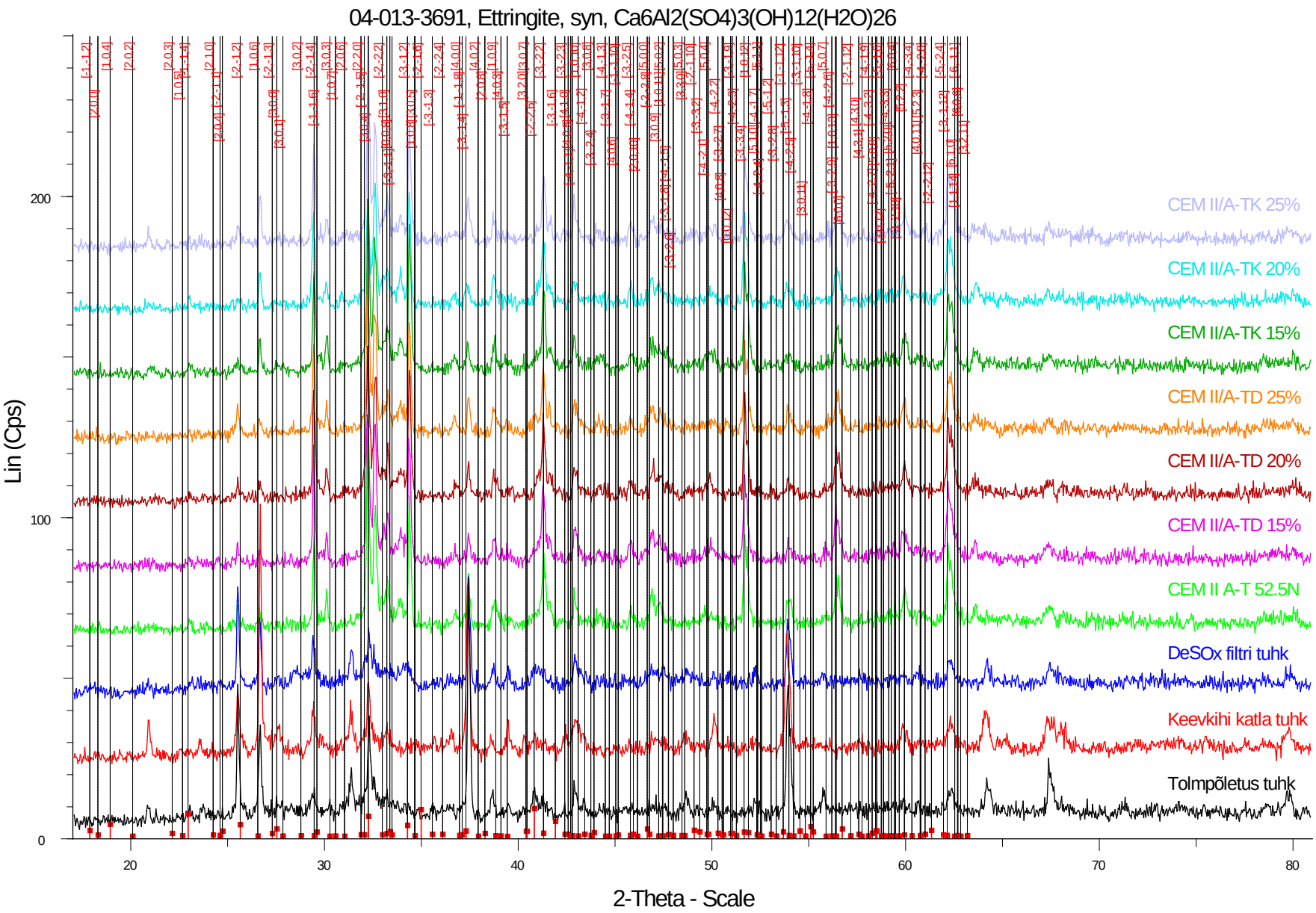

04-012-8072, Calcite, syn, Ca(CO3)
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

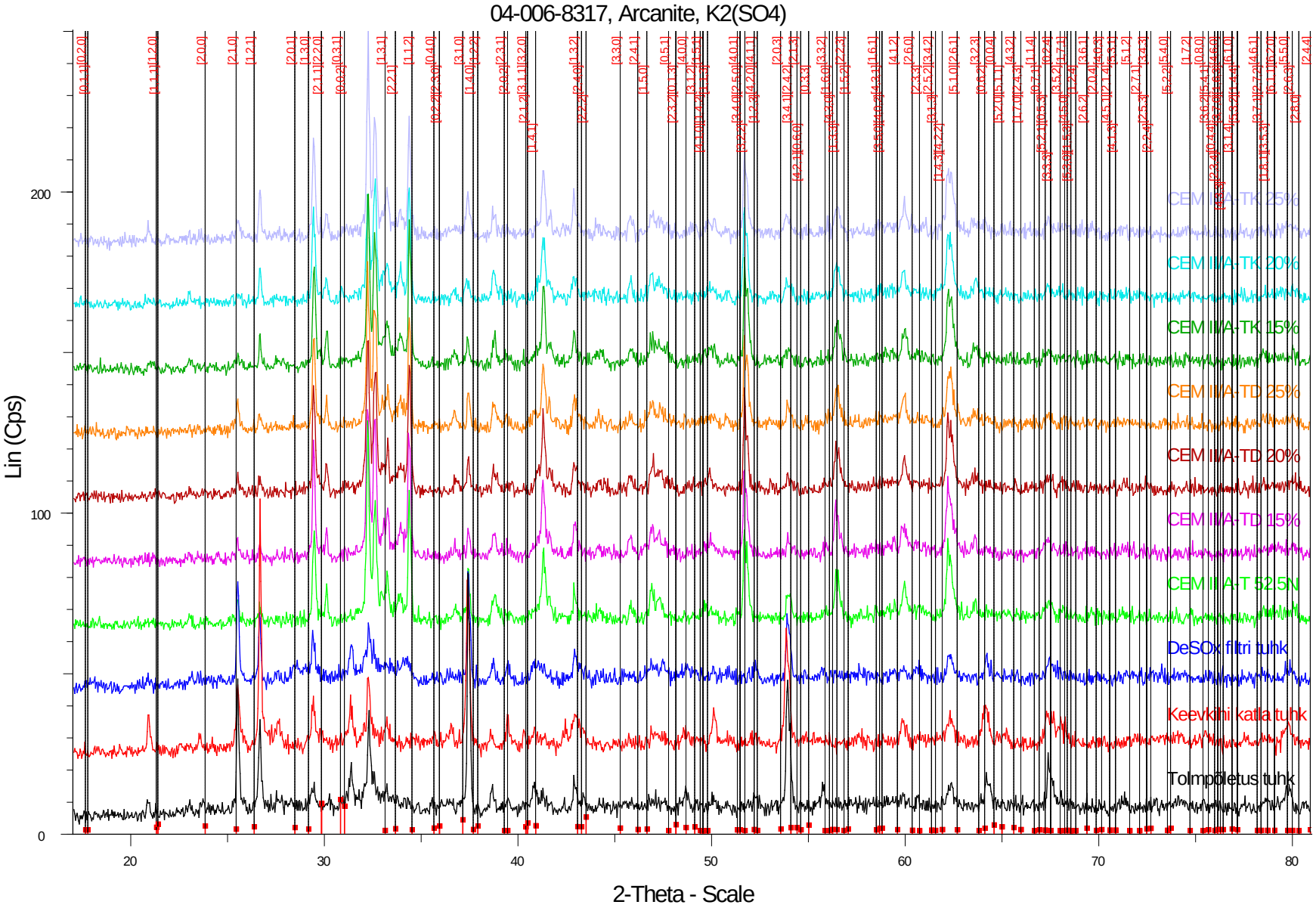

04-006-9147, Portlandite, syn, Ca(OH)2
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

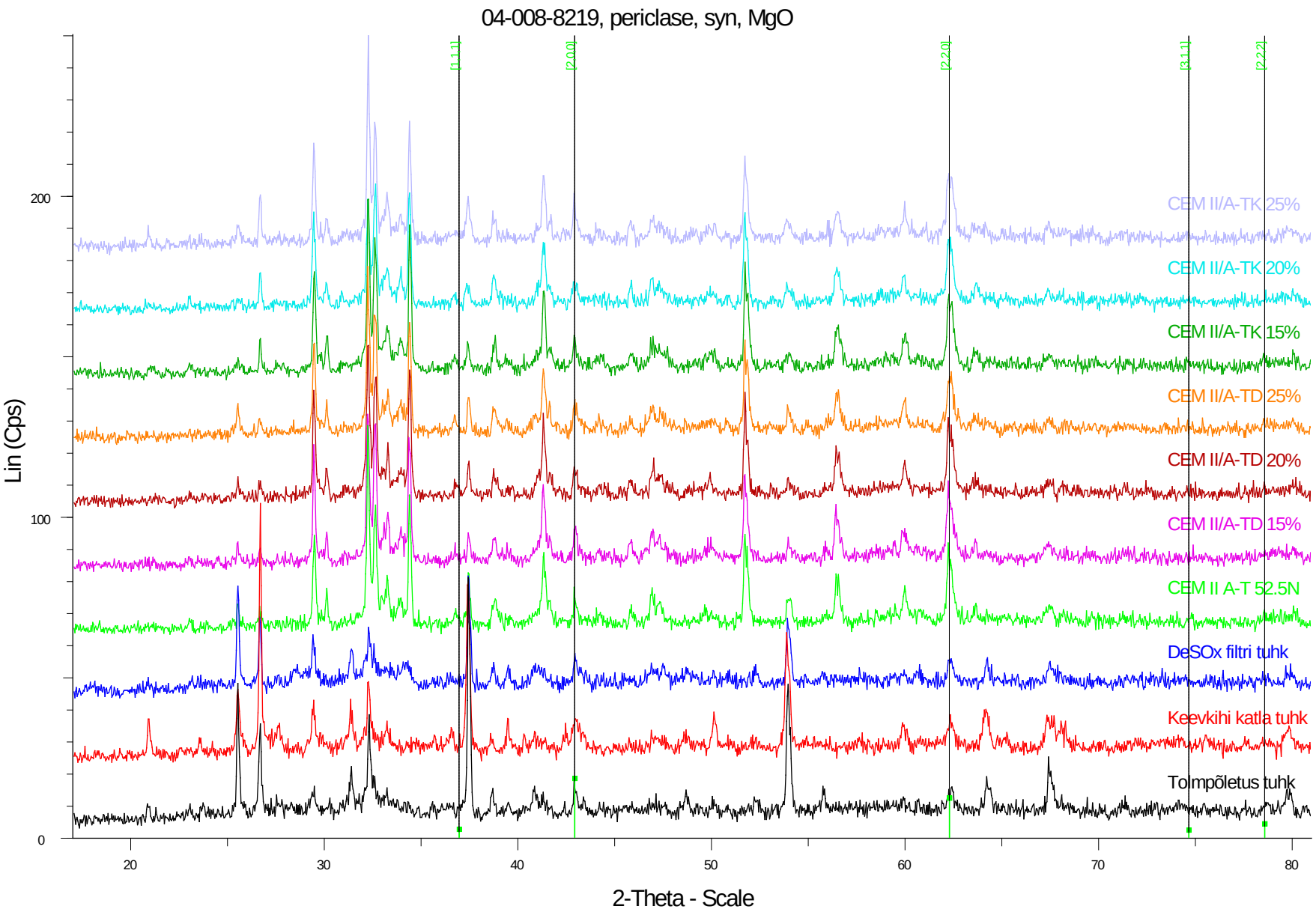

04-007-9727, anhydrite, Ca(SO4)
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

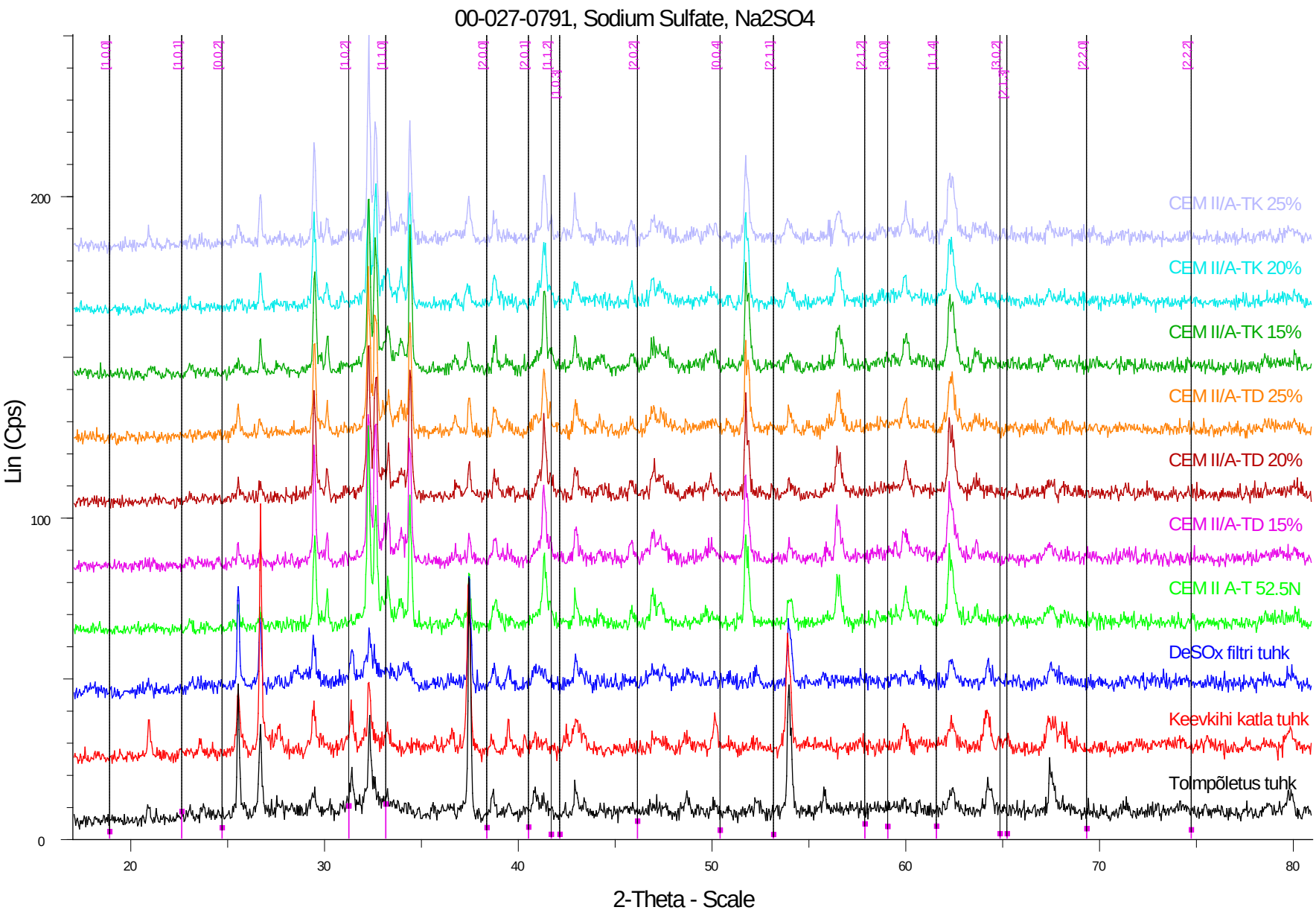

01-082-1690, Lime, syn, CaO
[1,1,1]
[2,0,0]
[2,2,0]
[3,1,1]
[2,2,2]
[4,0,0]
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk
Lin (Cps)
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
2-Theta - Scale

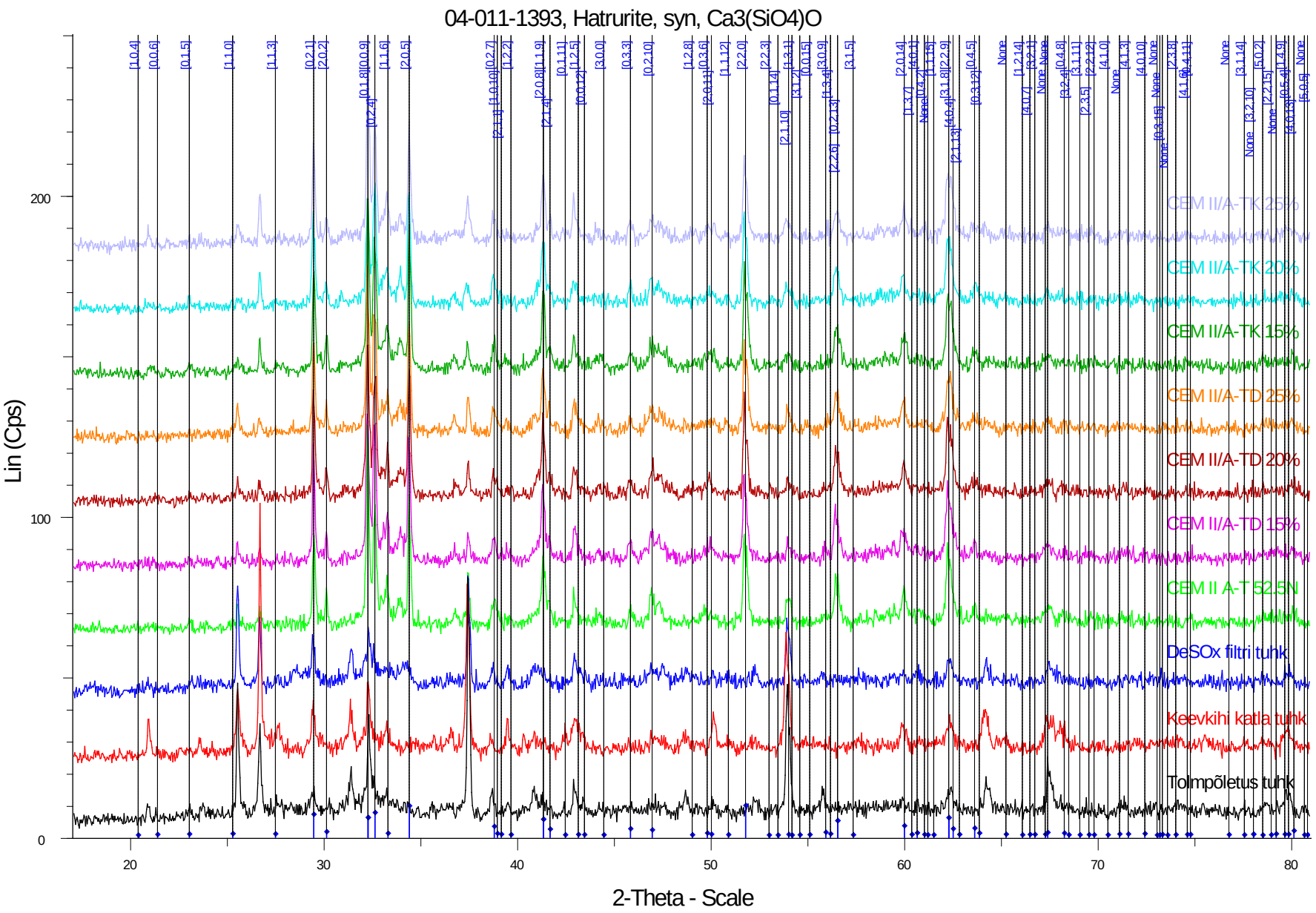

04-014-4689, akermanite, syn, Ca2Mg(Si2O7)
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

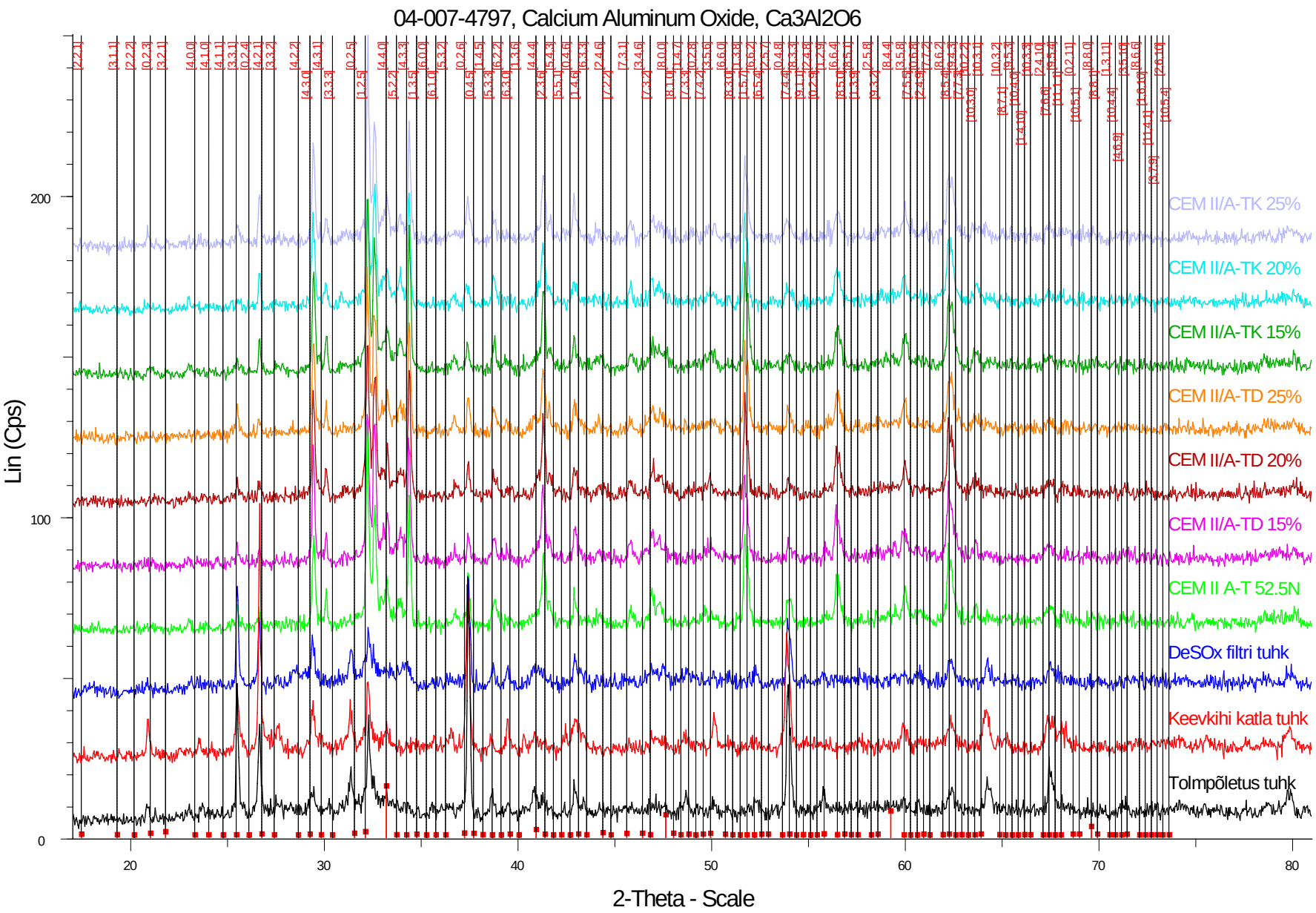

04-013-3691, Ettringite, syn, Ca6Al2(SO4)3(OH)12(H2O)26
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk

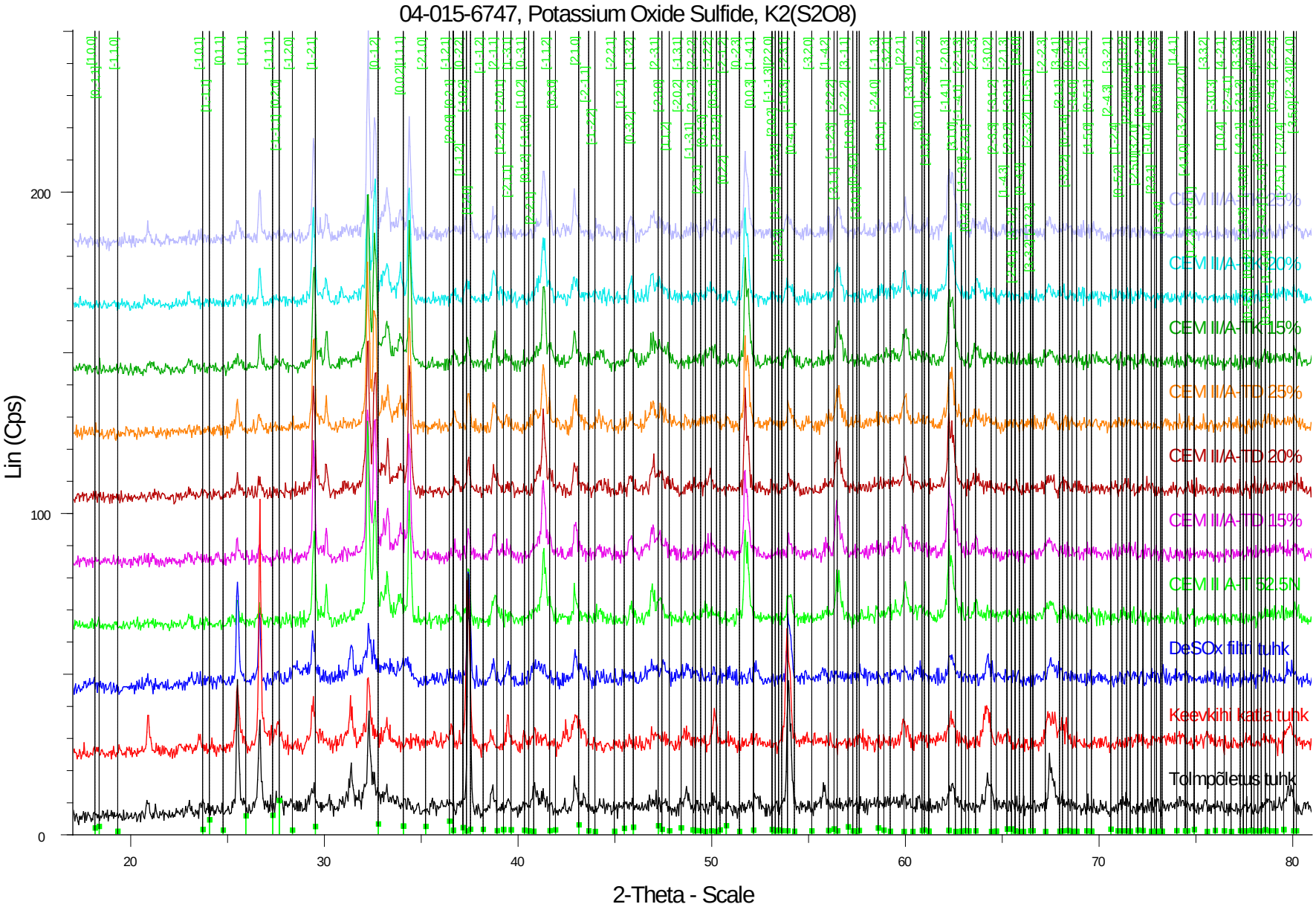

04-006-8317, Arcanite, K2(SO4)
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II/A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk


04-008-8219, periclase, syn, MgO
[1,1,1]
[2,0,0]
[2,2,0]
[3,1,1]
[2,2,2]
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk
Lin (Cps)
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
2-Theta - Scale


00-027-0791, Sodium Sulfate, Na2SO4
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk


04-011-1393, Hatrurite, syn, Ca3(SiO4)O
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk


04-007-4797, Calcium Aluminum Oxide, Ca3Al2O6
Lin (Cps)
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
2-Theta - Scale
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk


04-015-6747, Potassium Oxide Sulfide, K2(S2O8)
Lin (Cps)
2-Theta - Scale
0
100
200
20
30
40
50
60
70
80
CEM II/A-TK 25%
CEM II/A-TK 20%
CEM II/A-TK 15%
CEM II/A-TD 25%
CEM II/A-TD 20%
CEM II/A-TD 15%
CEM II A-T 52.5N
DeSOx filtri tuhk
Keevkihi katla tuhk
Tolmpõletus tuhk