



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**CaCl₂ LISANDI MÕJU TUHA
FÜÜSIKALIS-KEEMILISTELE OMADUSTELE
TUHAPÕHISTES MATERJALIDES
THE EFFECTS OF CaCl₂ AS AN ADDITIVE ON THE
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ASH BASED
MATERIALS
BAKALAUREUSETÖÖ**

Üliõpilane: Krevon Alet-Märtson

Üliõpilaskood: 206785

Juhendajad: Can Rüstü Yörük, Mai Uibu, Anorgaaniliste materjalide
teaduslabor, teadur

Tallinn, 2023

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud töö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 201.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: (nimi, üliõpilaskood)

Õppekava, peeriala: (kood ja nimetus)

Juhendaja(d): (amet, nimi, telefon)

Konsultant: (nimi, amet)

..... (ettevõtte,
telefon, e-post)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Pealkiri peab olema võimalikult lühike ja konkreetne, ent samas andma lugejale selge ettekujutuse uurimisprobleemi põhiolemusest

(inglise keeles)

.....

Lõputöö põhieesmärgid:

- 1.
- 2.
- 3.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.		
2.		
3.		

Töö keel: **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....201....a

Üliõpilane: ".....".....201....a
/allkiri/

Juhendaja: ".....".....201....a
/allkiri/

Konsultant: ".....".....201....a
/allkiri/

Programmijuht: ".....".....201....a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

SISUKORD	4
EESSÕNA	5
Lühendite ja tähiste loetelu	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE	8
1.1 Puutuhk	8
1.2 Puutuha utiliseerimine	10
1.3 CaCl ₂ lisand	11
1.4 Võimalikud reaktsioonid	13
2 METOODIKA	16
2.1 Proovide valmistamine	16
2.2 Sooritatud analüüsid	17
3 TULEMUSED JA ARUTELU	18
3.2 Puutuha osakeste suurusjaotus ja eripind	19
3.3 Puutuhast katsekehade tugevusnäitajad	20
3.4 Termiline analüüs	21
3.5 FTIR	25
3.6 Leostumiskatse	26
KOKKUVÕTE	27
ABSTRACT	28
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	30
LISAD	33

EESSÕNA

Käesolev uurimistöö koostati TalTechi Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris, kus viidi läbi enamus katsed, katsekehade survetugevuse määramine viidi läbi ehitusmaterjalide teaduslaboris. Töö eesmärk oli uurida kaltsiumkloriidi soola võimalikule mõjule tuhasegu füüsikalise-keemilistele omadustele tuha hüdratatsioonikäitumisele. Kasutati AS Utilitas soojusjaama puidu lendtuhka, mille keemiline koostis määrati XRF-ga (röntgen fluorestsents spektroskoopia), nii algsele segule, kui ka kivistunud katsekehade iseloomustamiseks kasutati termilist analüüsi, et tuvastada kaltsiumkloriidi mõju tuha omadustele. Katsekehad purustati pressiga, et määrata nende survetugevus, viidi läbi ka leostuskatsed, et määrata katsekehade keskkonnaohtlikust. Töö tulemused näitasid, et teatud kontsentratsioonidel annab kaltsiumkloriidi lisamine tuhasegust valmistatud katsekehadele suurema survetugevuse aktiveerides segus kloori- ja kaltsiumiühendeid, mis soodustas tugevust andvate ühendite moodustumist. Suuremad kontsentratsioonid kaltsiumkloriidi andsid vastupidise tulemuse, sest see suurendas kaltsiumiühendite leostumist katsekeha pinnale, vähendades survetugevust. Termiline analüüs (TGA) ja infrapuna spektroskoopia (FTIR) testid näitasid, et kaltsiumkloriid parandab tuhasegu hüdraatumisprotsessi ja kaltsiumsilikaathüdraadi, uute Cl-siduvad hüdraatfaaside, nagu kaltsiumoksükloriidi ja hüdrokalumiidi, teket. Töö põhjal saab öelda, et kaltsiumkloriidi kasutamine on üks võimalik meetod kuidas tuhajäätmeteid efektiivsemalt utiliseerida.

puutuhk, kaltsiumkloriid, AS Utilitas soojusjaam, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

XRF - röntgen fluorestsents spektroskoopia

TGA - termogravimeetriline analüüs

WFA - *wood fly ash* (puidu lendtuhk)

FTIR - Fourier-teisendus infrapuna spektroskoopia

PSD - *particle size distribution* (osakeste suurusjaotus)

BET - Brunauer–Emmett–Teller

SISSEJUHATUS

Maailma energiatarbimise märkimisväärne kasv on tekitanud mitmeid keskkonnaprobleeme. Eelkõige selleks, et tagada nõutav elektrivarustus, kasutatakse paljudes riikides laialdaselt elektrienergia tootmiseks mõeldud soojuselektrijaamu. Erinevate süsinikku sisaldavate lähteainete põletamisel soojuselektrijaamades ladestatakse aastas ülemaailmselt ära ülemäärane kogus kuni 1 miljard tonni lendtuha jäätmeid. Umbes pool tööstuslikult toodetud lendtuhast ladestatakse prügilatesse, põhjustades sellega pinnase ja vee saastumist. Sellegipoolest sisaldavad tuhad endiselt palju väärtuslikke komponente ja sellel need oma füüsikalise-keemilistelt omadustelt, nagu keemiline koostis ja osakeste suurus, sobivad taaskasutamiseks. Olulist huvi on tekitanud lendtuhajäätmete kasutamine lisandväärtusega toodete tootmiseks ehitusmaterjalide, maaparanduse ja väetiste näol. [1]

Tuhad on keemiliselt varieeruva koostisega, sõltuvalt põletatavatest materjalidest ja nende päritolust, mis raskendab spetsiifilise tuha kasutamist igal kasutusosalal. Oluline on uurida tuha koostist ja sobilike aplikatsioone igas regioonis. Selleks, et need konkureeriksid olemasolevate tehnoloogiatega saab kasutada mitmeid lisandeid, et parandada tuhkade omadusi ja laiendada nende kasutusvõimalusi. Käesolev töö uurib kaltsiumkloriidi lisandi mõju puutuha füüsikalistele ja keemilistele omadustele tuhapõhistes materjalides.

1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

1.1 Puutuhk

Energia tootmiseks kasutatava puidu analüüs näitab, et 2015. aastal toodeti EL-28 riikides biomassist ligikaudu 7,3 miljonit tonni puutuhka. Ülemaailmselt andis tahke biomass 2018. aastal 47 260 PJ primaarenergiat, Euroopa liidus 5704 PJ. Need arvud näitavad, et kogu maailmas tekkis ligikaudu 95 miljonit tonni puutuhka, ainuüksi Euroopa liidu riigid moodustavad umbes 11 miljonit tonni puidu biomassi tuhka. Eestis tekib märkimisväärne hulk puutuhka soojuse ja elektri tootmisel. Kiireloomuline vajadus vähendada kasvuhoonegaaside heitkoguseid on kiirendanud üleminekut taastuvatele energiaallikatele. Otseselt või kaudselt metsadest hangitud biomass annab Euroopa Liidus suurima taastuenergia panuse, moodustades 60% koguenergiast. Biomassi põletamine on levinud energiatootmisviis, mille tulemuseks on tuhajääk, mis moodustab ligikaudu 2,7–3,5% puidu biomassi esialgsest massist. [2]

Puutuhk, tuntud ka kui biomassi tuhk, on puidu või puidupõhiste materjalide põletamisel või põletamisel tekkiv kõrvalsaadus. Puidujäätmete tuha omadused võivad varieeruda sõltuvalt sellistest teguritest nagu puiduliik, põlemistingimused ja põlemisjärgsed protsessid [3]. Siin on mõned puidujäätmete tuhaga seotud tavalised omadused:

Keemiline koostis: Puidujäätmete tuhk sisaldab tavaliselt erinevaid puidus leiduvaid elemente ja ühendeid. See koosneb peamiselt selliste elementide oksiididest nagu kaltsium (Ca), kaalium (K), magneesium (Mg), räni (Si) ja alumiinium (Al). Täpne koostis võib sõltuvalt puidu liigist ja põlemistingimustest erineda.[3, 4]

Tabel 1. Erinevate biomasside keskmine keemiline koostis

Ühend	Massi %
SiO_2	18,97
CaO	46,13
K_2O	9,17
P_2O_5	2,73
Al_2O_3	4,63
MgO	5,17
Fe_2O_3	3,27
SO_3	2,27
Na_2O	2,18
TiO_2	0,29

Osakeste suurus ja tekstuur: Puidujäätmete tuhaosakesed võivad olla väga erineva suurusega, alates peentest osakestest kuni suuremate fragmentideni. Osakeste suuruse jaotus võib mõjutada tuha reaktsioonivõimet ja putsolaani omadusi. Puidujäätmete tuha tekstuur on üldiselt pulbriline või granuleeritud. Eristatakse boileri jämedateralist põhjatuhka, ning tsüklonitest ja filtritest kogutud peeneteralist lendtuhka. [5]

Potsolaani aktiivsus: Puidujäätmete tuhal on sageli putsolaani omadused, mis tähendab, et see võib vee juuresolekul reageerida kaltsiumhüdroksiidiga, moodustades tsemendiühendeid. Puidujäätmete tuha putsolaaniline aktiivsus sõltub sellistest teguritest nagu selle koostis, peenus ja spetsiifilised mineraloogilised omadused. Eristatakse klass F- ja klass C tuhkasid, F-klassi tuhk on rikas SiO_2 sisalduselt, ning C-klassi tuhk on rikas CaO sisalduselt, seega potsolaani reaktsioonid toimuvad peamiselt F-klassi tuhkades. [3, 5, 6]

Värvus: puidujäätmete tuha värvus võib varieeruda, kuid tavaliselt on see helehall kuni punakaspruun või valkjass. Täpne värvus sõltub puidu tüübist ja põlemistingimustest.[3]

Imavus: Puidujäätmete tuhk on üldiselt poorne ja hea veeimavusvõimega. See omadus võib olla kasulik teatud rakendustes, näiteks selle kasutamisel pinnase parandamiseks.[3]

Aluselisus: Puidujäätmete tuhk on kaltsiumi- ja kaaliumiühendite tõttu tavaliselt aluseline. See aluselisus võib mõjutada materjalide pH-d või keskkonda, milles tuhka kasutatakse. [7]

Leostuvus: teatud elementide leostuvus puidujäätmete tuhast võib olla murettekitav, eriti võimalike keskkonnamõjude osas. Leostumiskäitumine sõltub tuha spetsiifilisest koostisest ja selle kokkupuutest vee või muude leostuslahustega. [7, 8]

Oluline on märkida, et puidujäätmete tuha omadused võivad eri allikatest ja konkreetsetest põlemis- või põlemisjärgsetest protsessidest erineda. Seetõttu on puidujäätmete tuha täpsete omaduste kindlaksmääramiseks antud kontekstis soovitatav läbi viia kohaspetsiifilised katsed ja analüüsid. [3, 6, 7]

1.2 Puutuha utiliseerimine

Lendtuha osakesi peetakse väga saastavateks, kuna need on sisaldavad potentsiaalselt toksilisi mikroelemente, mis suitsugaasidest kondenseeruvad. Nende jäätmete võimalike rakenduste uurimisel on lisaks tööstuslikule huvile ka keskkonnaalane tähtsus. Suurem osa tekkivast lendtuhast ladestatakse prügilasse. Lendtuha ladustamine võib peagi osutada liiga kulukaks või keelatakse see seaduslikult. Ülemaailmselt viiakse läbi märkimisväärseid uuringuid jäätmematerjalide kasutamise kohta, et vältida kasvavat mürgist ohtu keskkonnale või tõhustada olemasolevaid jäätmekäitlustehnikaid, muutes need taskukohasemaks. Sellest järeldub, et selle probleemi majanduslikult elujõuline lahendus peaks hõlmama jäätmematerjalide kasutamist uute toodete jaoks, mitte maapinnale ladustamiseks. [9]

Tänapäeval on kiire rahvastiku kasv ja industrialiseerumine suurendanud nõudlust betooni järele ehituses. Kuna täitematerjalid moodustavad 60–70% betooni mahust, on paratamatu, et maailmas kulub tohutul hulgal looduslikke täitematerjale. Seetõttu võib jäätmete kasutamine kergeteks jämedaks täitematerjaliks olla probleemile paljutõotav lahendus. [5] Tsemendi- ja betoonitööstusel hinnanguliselt suurim potentsiaal puutuha kasutamiseks. Söe või biomassi lendtuha kasutamine betoonis vähendab loodusvarade tarbimist ja CO₂ heitkoguseid, mis on põhjustatud eelkõige portlandtsemendi sisalduse vähendamisest betoonis. Lisaks betoonitööstusele on näidatud, et lendtuhk leiab rakendust erinevates ehitusvaldkondades. Tuhajäätmed on üks võimalik viis asenda

praeguseid saastavaid tehnoloogiaid. Tuhka saab kasutada geopolümeeride tootmisel koos muude jäätmematerjalidega. [2, 11]

Puutuha keemilistest ja füüsilistest omadustest lähtuvalt saab puidu lendtuhka kasutada madalama tasemega teede ehituseks. Puutuhka saab kasutada nii ehitusmaterjalina, kui ka sideainena pehmete muldade stabiliseerimisel. Metsateed, millel puuduvad tehnilised ja keskkonnanõuded, võivad olla potentsiaalsed kohad, kus puidutuhka suures mahus tee-ehitusmaterjalina kasutada. Siiski puuduvad andmed selle kohta, kas nende mikroelemendid on teerajatised leostuvad ja transporditakse sügavamale metsa tee kihtide profiilis. Seega selge vajadus on uurida, kas seda tüüpi teerajatised sisaldavad keskkonnaniske, mida tuleks arvestada puutuha keskkonnasobivuse ja vastuvõetavuse hindamisel kui tee-ehitusmaterjalina. [12]

Peamised bioenergia tootmiseks kasutatavate biomassi põletamise termokeemiliste protsesside käigus tekkivad jäätmed on tuhk ja biosüsi, mida saab kasutada väetisena metsanduses ja põllumajanduses. Mullaviljakuse korrigeerimiseks ja põllukultuuride tootlikkuse suurendamiseks lisatakse sõnnikut ja anorgaanilisi väetisi, mis suurendavad kasvuhoonegaaside heitkoguste riski. Et vähendada sõltuvust sünteetilisest pinnaseparandustest, kasutades samal ajal ära kohalikult olulisi tööstuslikke kõrvalsaadusi, on mitmesuguste pinnasetüüpide jaoks pakutud puutuhka, mis parandab mulla tervise parameetreid ja boreaalsete muldade viljakust. Energiatootmisjäätmete granuleerimine on mõnel juhul osutunud kuluefektiivseks ja keskkonnasõbralikuks meetodiks. Puidutuhast ja biosöest graanulite tootmine parandab jäätmete ringlussevõttu ja logistikat ning aitab ohjata ja vältida soovimatuid keskkonnamõjusid, nagu toitainete liigne leostumine. [13, 14, 15]

1.3 CaCl₂ lisand

CaCl₂ (kaltsiumkloriid) kasutatakse tavaliselt tsemendi ja betooni tootmisel lisandina. Selle lisamine võib avaldada erinevat mõju hüdratatsioonile ja putsolaani reaktsioonidele, mis mängivad olulist rolli tsemendimaterjalide tardumisel ja kõvenemisel. [16, 23]

Tardumisaja kiirendamine: CaCl₂ kiirendab teadaolevalt tsemendi esialgset tardumisaega. Segule lisatuna suurendab see hüdratatsioonireaktsioonide kiirust, mille tulemuseks on kiirem kõvenemine ja varase tugevuse areng. See võib olla kasulik olukordades, kus soovitakse kiiret tugevuse suurendamist, näiteks külma ilmaga betoneerimine või raketise varajane eemaldamine. [16, 23]

Suurenenud hüdratatsioonisoojus: CaCl_2 lisamine tsemendile võib suurendada hüdratatsiooniprotsessi käigus eralduvat soojust. See eksotermiline efekt võib olla kasulik külma ilmaga, aidates säilitada tsemendi õigeks hüdratatsiooniks soodsaid temperatuuritingimusi. Kuid liigne kuumenemine võib põhjustada ka termilist pragunemist või muid soovimatuid mõjusid, mistõttu tuleb CaCl_2 annust hoolikalt kontrollida. [17, 18]

Võimalik kokkutõmbumise ja korrosiooni oht: CaCl_2 on hügrokoopne, mis tähendab, et see tõmbab ligi ja hoiab niiskust. Liigne kogus CaCl_2 võib suurendada betooni kuivamise kokkutõmbumist, mis võib põhjustada pragunemist. Lisaks, kui kloriidisisaldus betoonis ületab teatud künniseid ja puutub kokku sisseehitatud terasarmatuuriga, võib see kiirendada korrosiooniprotsessi, mis viib konstruktsiooni halvenemiseni. [17]

Putsolaanseid materjale, nagu lendtuhk, ränidioksiidi auru või räbu, kasutatakse sageli betooni omaduste parandamiseks tsemendi asendamiseks või lisamiseks. Kui CaCl_2 lisatakse, võib see potentsiaalselt mõjutada neid putsolaanseid reaktsioone. Kloriidioonid võivad häirida puidutuha ja kaltsiumhüdroksiidi vaheliste putsolaani reaktsioonide kineetikat või muuta nende kineetikat. [16,18]

Putsolaani aktiivsus: CaCl_2 olemasolu võib suurendada teatud putsolaansete materjalide reaktsioonivõimet, soodustades täiendavate reaktsiooniproductide moodustumist. See võib kaasa aidata betooni tugevuse paranemisele, läbilaskvuse vähenemisele ja vastupidavuse paranemisele. [16, 18]

Võimalik reaktsiooni viivitus: mõnel juhul võib CaCl_2 lisamine viivitada putsolaani reaktsiooni, eriti teatud tüüpi putsolaanide puhul. Selle viivituse täpne mehhanism ja põhjused ei ole veel täielikult teada, kuid seda on oluline kaaluda, kui kasutate CaCl_2 koos putsolaansete materjalidega. [19]

Oluline on märkida, et CaCl_2 mõju hüdratatsioonile ja putsolaani reaktsioonidele võib varieeruda sõltuvalt mitmest tegurist, sealhulgas tsemendi koostisest, CaCl_2 annusest, vee ja tsemendi vahekorra, kõvenemise tingimustest ja konkreetsest kasutatavast putsolaanset materjalist. Soovitav on läbi viia laboratoorsed testid ja katsed, et hinnata CaCl_2 mõju konkreetsele tsemendisüsteemile ja selle kavandatud kasutamisele. [16, 19]

1.4 Võimalikud reaktsioonid

Hüdratsioonireaktsioonid: kaltsiumoksiid reageerib veega, moodustades kaltsiumhüdroksiidi, mis omakorda laguneb segus ioonideks. [6]



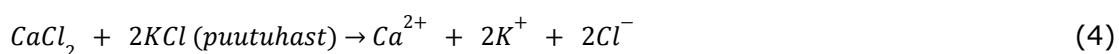
Kaltsiumkloriidi (CaCl₂) lisamisel puutuhale võib ühendite keemiliste vastasmõjude tõttu tekkida mitmeid võimalikke reaktsioone. [6, 20, 21, 22, 23] Võimalikud reaktsioonid, mis võivad aset leida:

CaCl₂ lahustumine: CaCl₂ on vees lahustuv sool, nii et kui seda lisada puutuhale vee või niiskuse juuresolekul, siis see lahustub, vabastades lahusesse kaltsiumi (Ca 2+) ja kloriidi (Cl-) ioonid.



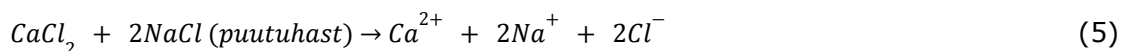
Ioonivahetus: puutuhk sisaldab sageli leelismetalliioone, nagu kaaliumi (K+) ja naatriumi (Na+). CaCl₂ lisamisel võib tekkida ioonivahetusreaktsioon, kus CaCl₂ kaltsiumiioonid asendavad puidutuhas leelismetalli ioonid, mille tulemusena moodustub kaaliumkloriid (KCl) või naatriumkloriid (NaCl).

Ioonivahetusreaktsioon kaaliumiga (K+):



Reaktsioonis reageerib kaltsiumkloriid puidutuhas sisalduva kaaliumkloriidiga (KCl), mille tulemuseks on kaltsiumiioonide (Ca 2+) vahetus kaaliumiioonide (K+) vastu. Selle reaktsiooni produktid on kaltsiumiioonid, kaaliumiioonid ja kloriidioonid.

Ioonivahetusreaktsioon naatriumiga (Na+):



Puutahas oleva naatriumkloriidi (NaCl) juuresolekul võib kaltsiumkloriid läbida ionivahetusreaktsiooni, asendades naatriumioonid (Na⁺) kaltsiumiioonidega (Ca²⁺). Selle reaktsiooni produktid on kaltsiumiioonid, naatriumiioonid ja kloriidioonid.

Sademed: Sõltuvalt kaltsiumiioonide ja muude lahustunud ainete kontsentratsioonist lahuses võivad teatud ühendid sadestuda. Näiteks kui lahus on aluseline ja sisaldab piisavalt kaltsiumioone, võib kaltsiumhüdroksiid (Ca(OH)₂) või kaltsiumkarbonaat (CaCO₃) sadestuda.

Kaltsiumhüdroksiidi sadestumine:



Aluselises lahuses, kus on liigne hüdroksiidioone (OH⁻), võivad kaltsiumiioonid (Ca²⁺) reageerida hüdroksiidioonidega, moodustades tahke kaltsiumhüdroksiidi (Ca(OH)₂) sade.

Kaltsiumkarbonaadi sadestumine:



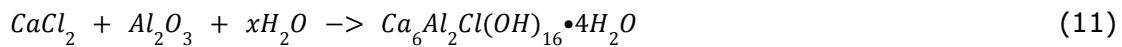
Karbonaatioone (CO₃²⁻) sisaldavas lahuses võivad kaltsiumiioonid (Ca²⁺) reageerida karbonaadiioonidega, moodustades tahke kaltsiumkarbonaadi (CaCO₃) sade.

Potsolaanreaktsioonid: Puidutahal on sageli potsolaansed omadused, mis tähendab, et see võib reageerida tsemendi hüdratatsiooni käigus tekkiva kaltsiumhüdroksiidiga (Ca(OH)₂). Kui CaCl₂ lisatakse, võib see potentsiaalselt mõjutada neid pozzolaanseid reaktsioone. Kloriidioonid võivad häirida puidutuha ja kaltsiumhüdroksiidi vaheliste putsolaani reaktsioonide kineetikat või muuta nende kineetikat.



Hüdrokalumiidi moodustumine: Hüdrokalumiit, tuntud ka kui kaltsiumalumiinaatkloriidhüdraat või kaltsiumkloroalumiinaathüdraat, on hüdraatunud kaltsiumalumiiniumkloriidi ühend. Alumiiniumi (Al) olemasolu puidu lendtuhas võib

reageerida kaltsiumkloriidiga (CaCl₂), moodustades hüdrokalumiiti. Reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:



Selles reaktsioonis reageerib kaltsiumkloriid alumiiniumoksiidiga (esineb puidu lendtuhas) ja veega, moodustades hüdrokalumiiti.

Kaltsiumoksükloriidi moodustumine: Kaltsiumoksükloriid, tuntud ka kui Friedeli sool, on ühend, mis moodustub kaltsiumkloriidi reaktsioonil kaltsiumhüdroksiidiga. Kaltsiumhüdroksiidi (Ca(OH)₂) olemasolu puidu lendtuhas võib reageerida kaltsiumkloriidiga, tekitades kaltsiumoksükloriidi. Reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:



Selles reaktsioonis reageerib kaltsiumkloriid kaltsiumhüdroksiidiga, moodustades kaltsiumoksükloriidi.

Oluline on märkida, et spetsiifilised reaktsioonid CaCl₂ ja puutuha vahel võivad varieeruda sõltuvalt sellistest teguritest nagu puutuha koostis, CaCl₂ kontsentratsioon, lahuse pH ja muud keskkonnatingimused. Lisaks võib esinevaid reaktsioone mõjutada ka segu sihtotstarve või kasutusala. [6, 20, 21, 22, 23]

2 METOODIKA

2.1 Proovide valmistamine

Töös kasutati lähteainetena AS Utilitas puidu lendtuhka. Kuna tegu oli lendtuhaga, mis on enamasti peeneteraline, ei osutunud vajalikuks tuhka eelnevalt jahvatada. Kasutati 200 mikromeetriliste avasuurustega sõela, et tagada suurim terasuurus. Lisa 1.

Vormisegu valmistati puidu lendtuhast ilma lisandita, ning 1%, 2% ja 4% massiprotsendi CaCl_2 lisandiga. Kuna tuhk oli hüdreerimata tuli sellele lisada destilleeritud vett, et see aktiveerida ja tõsta niiskussisaldus vahemikku 8-10 %, vett lisati tuha massi järgi 20% tuhamassist, ehk tahke/vedeliku suhe oli 0,2. Segu pandi suletavasse plastikkotti seisma 24 tunniks, et tuhk jõuaks hüdreeruda. Lisandina kasutati Sigma Aldrichi margi CaCl_2 , mis tuhale lisamiseks lahustati destilleeritud vees, et tagada kaltsiumkloriidi ühtlane jaotumine pressitavas segus. Segamiseks kasutati masinat EIRICH Laboratory EL1 laboratoorset mikserit, esimesena valati tuhk segamisanumasse, ning käivitati masin, seejärel valati keeduklaasist lahustatud CaCl_2 tuhaga anumasse, segamisprotsess kestis 10 minutit. Järgnes katsekehade pressimine, valmistati 16 kompakti, 20mm kõrgust ja 20mm-se diameetriga silindrikujulist katsekeha. Seejärel jäti katsekehad seitsmeks päevaks eksikaatorisse toatemperatuuril seisma, et nendes toimuksid vajalikud keemilised protsessid. Seitsme päeva möödudes sai hakata katsekehi testima. Lisad 1-5, 7.

Tabel 2. Valmistatud kompaktide koostised.

Ilma lisandita	1% CaCl_2	2% CaCl_2	4% CaCl_2
100g tuhka	99g tuhka	98g tuhka	96g tuhka
20ml dest. vett	20ml dest. vett	20 ml dest. vett	20ml dest. vett
	1g CaCl_2	2g CaCl_2	4g CaCl_2

Täiendavaks uurimiseks valmistati pastad termilise analüüsi tarbeks ja et näha suurendatud destilleeritud vee mõju segule. Pastad valmistati 1%, 2% ja 3% massiprotsendi CaCl_2 lisandiga ja ilma lisandita. Protsess oli sarnane kompaktide segamisele, kuid vee osakaal oli 2 korda suurem, lisati 40% destilleeritud vett tuha massi järgi, tahke/vedeliku suhe oli 0,4.

Tabel 3. Valmistatud pastade koostised.

Ilma lisandita	1% $CaCl_2$	2% $CaCl_2$	3% $CaCl_2$
100g tuhka	99g tuhka	98g tuhka	97g tuhka
40ml dest. vett	40ml dest. vett	40ml dest. vett	40ml dest. vett
	1% $CaCl_2$	2% $CaCl_2$	3% $CaCl_2$

2.2 Sooritatud analüüsid

XRF- analüüsiga määrati kasutatava tuha keemiline koostis, kasutati Rigaku WD-XRF 4 kW spektromeetrit.

Osakeste suurusjaotuse mõõtmiseks kasutati Horiba Laser Scattering instrumenti (LA-950V2).

128 (dispergeeriva ainenä kasutati etanooli).

Survetugevusanalüüsid viidi läbi kõikidele kompaktildele, ilma lisandita, 4-, 2-, ja 1 % $CaCl_2$ lisandiga kompaktildele, et hinnata $CaCl_2$ lisandi koguse mõju katsekehade survetugevuse muutumisele.

Termogravimeetrisel analüüsiga (TGA) uuriti tuhasegus esinevaid massikao etappe, kasutati Setaram LabSys 1600 termoanalüsaatorit. Katsed toimusid dünaamiliselt konstantse temperatuuri tõusul 10 K/min kuni 1000°C plaatinatiiglis, 21% O_2 /79% Ar keskkonnas, kuhu sisestati ~20 mg proovi.

FTIR analüüsid viidi läbi ilma lisandita kompaktildele ja 1- ning 2 % $CaCl_2$ lisandiga kompaktildele, et tuvastada erinevusi moodustunud keemiliste ühendite mahus, kasutati Bruker Alpha seadet. (Lisa 6)

Kloori leostumise katse sooritati standardi EN 12457-2 järgi, algse tuha ja 1% $CaCl_2$ lisandiga proovidele, pH määramiseks kasutati SevenGo Duo Pro pH/Cond mõõtur SG23. Cl^- - ioonid määrati läbi Lovibond Spectro otsespektromeetri.

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Puutuha koostis

Röntgenfluoresents analüüsi abil määrati tuha algne mineraalne koostis, analüüs viidi läbi seadmel Bruker D8 Advanced. XRF näitab ära tahkes segus esinevad elemendid ja nende massiprotsendid, uurides moodustunud kristallstruktuuri tahkes faasis. Tuha koostis määrab tuha omadused, mille põhjal saab edasisi katseid ja protseduure kavandada. Kollasega on välja toodud suurema massi %-ga esinenud ühendid oksiidide kujul.

Tabel 4. AS Utilitas WFA keemiline koostis

Ühend	Utilitas lendtuhk <200µm Tulemus, massi %
CO_2	21.87
Na_2O	0.23
MgO	5.50
Al_2O_3	1.01
SiO_2	3.38
P_2O_5	5.40
SO_3	7.85
Cl	0.87
K_2O	7.66
CaO	44.89
TiO_2	0.078
MnO	0.200
Fe_2O_3	0.634
CuO	0.022
ZnO	0.230
Br	0.004
Rb_2O	0.011
SrO	0.053
ZrO_2	0.005
BaO	0.089

3.2 Puutuha osakeste suurusjaotus ja eripind

Osakeste BET eripind mõõdeti 9,78.

Tabel 5. Osakeste suurusjaotus. D. kumulatiivne protsent %

Keskmine suurus	26.858 μ m
1)5.00%	7.76 μ m
2)10.00%	9.65 μ m
3)20.00%	12.86 μ m
4)30.00%	16.30 μ m
5)50.00%	26.85 μ m
6)60.00%	34.54 μ m
7)70.00%	43.06 μ m
8)80.00%	52.63 μ m
9)90.00%	65.68 μ m
10)95.00%	76.21 μ m

Tegemist on peeneteralise tuhaga.

3.3 Puutuhast katsekehade tugevusnäitajad

Survetugevusanalüüs näitab nelja erineva CaCl₂ lisandi kogusega katsekehade survetugevust. Tabelist on näha, et ilma lisandita katsekehade survetugevus on keskmiselt 9,84 MPa, see võeti baasväärtuseks, mida võrrelda CaCl₂ lisandiga katsekehade tulemusi. 4% lisandiga survetugevus vähenes, võimalikuks põhjuseks on liiga intensiivne Ca²⁺ ionide teke ja nende leostumine katsekehade pinnale. 2% lisandiga paranes survetugevus vähesel määral, kuid kõige parem tulemus tuli 1% lisandiga, kus survetugevuseks sain keskmiselt 12,19 MPa.

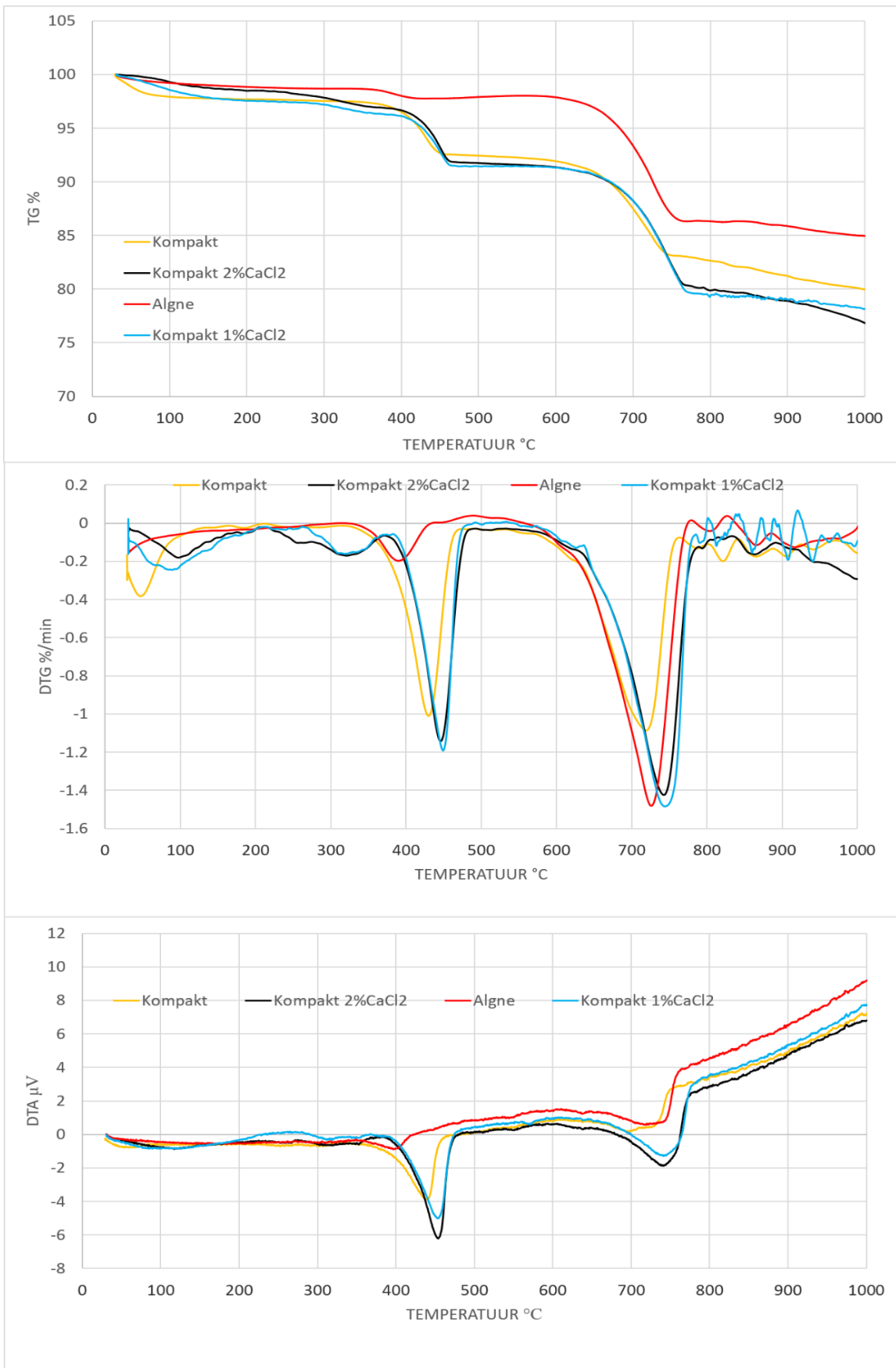
Tabel 6. Survetugevusanalüüsi tulemused

7 päeva vanad Ø 20 mm	F. kN	Rs. N/mm ²	Keskmine. MPa
WFA	3.22	10.25	9.84
	3.05	9.71	
	2.95	9.39	
	3.14	10.00	
WFA 4%,CaCl ₂	2.97	9.46	9.42
	2.76	8.79	
	2.85	9.08	
	3.25	10.35	
WFA 2%,CaCl ₂	3.49	11.11	10.27
	3.37	10.73	
	3.08	9.81	
	2.96	9.43	
WFA 1%,CaCl ₂	4.06	12.93	12.19
	3.49	11.11	
	3.78	12.04	
	3.98	12.68	

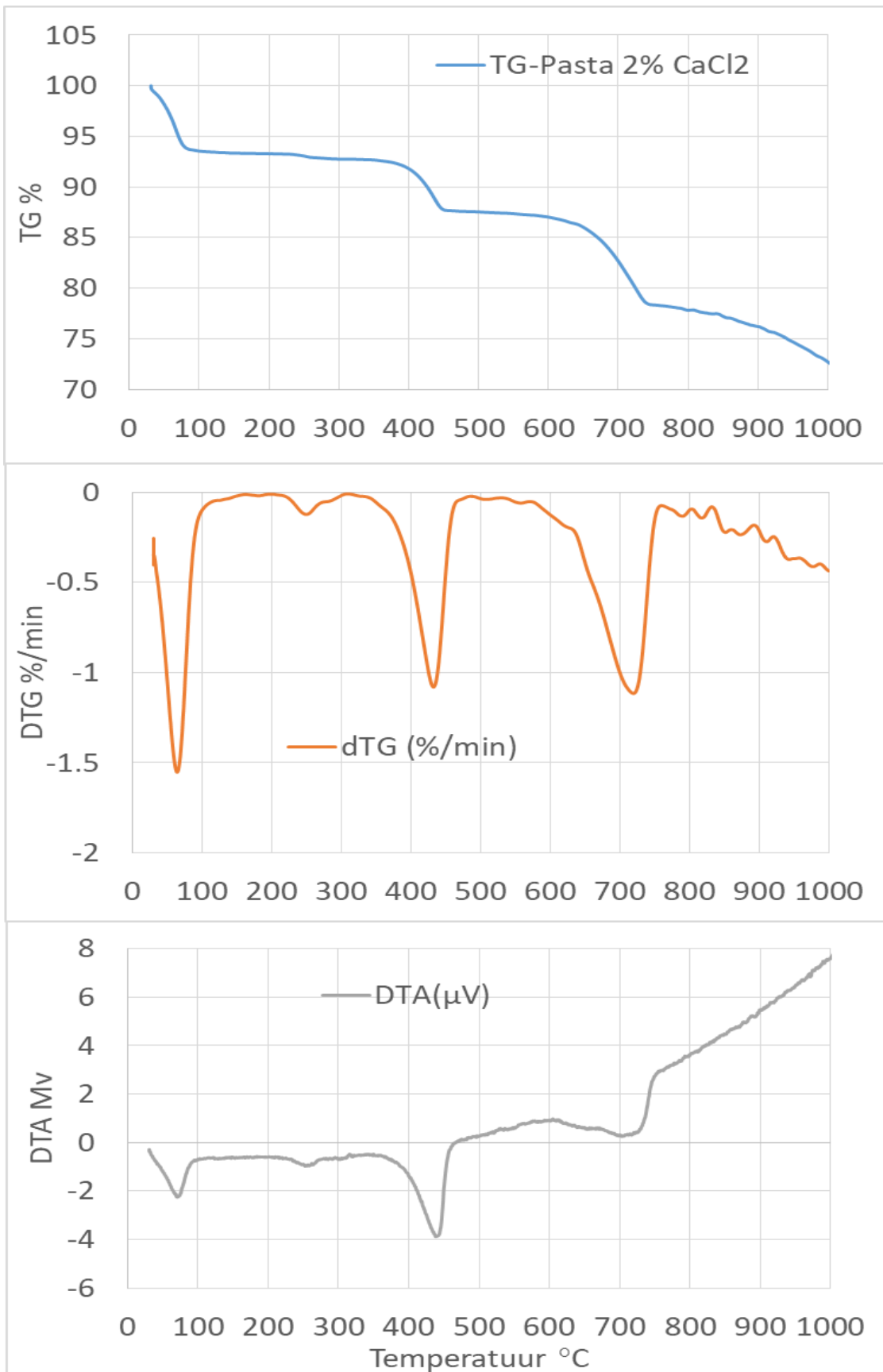
3.4 Termiline analüüs

Termiline analüüs sooritati kaheksale proovile: algne tuhk, hüdreeritud kompaktile, kompaktid 1%, 2% CaCl₂ lisandiga ja pastadele ilma lisandita, ning 1%, 2% ja 3% CaCl₂ lisandiga. Siin on välja toodud kõige paremini CaCl₂ lisandi mõju illustreerivad graafikud.

Graafik 1. Termiline analüüs. Kompaktid ja algne tuhk.



Graafik 2. Termiline analüüs. Pasta 2% CaCl₂ lisandiga.



Graafik 1-te vaadates on näha, et hüdraatunud faaside moodustumine on kõigis hüdreeritud proovides suurenenud. Põhifaasid, mis seovad vett, võivad olla vabad CaO, Ca-Mg silikaadid.

Füüsiliselt seotud vee aurustumine ja CSH lagunemine kattuvad vahemikus 60-150°C. CaCl₂ sisaldavatel proovidel ilmnesid DTG piigid umbes 300 ° C juures ja termiline lagunemine umbes 300 ° C juures võib olla hüdrokalumiidi ($Ca_6Al_2Cl(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) dehüdroksüülimine. [25]

Suurt massikao etappi ja DTG piiki umbes 450 ° C juures võib vaadelda ka hüdratatsiooni tulemusena, mis on seotud Ca(OH)₂ lagunemisega. Viimane massikao etapp on CaCO₃ termiline lagunemine, kuna proovid sisaldavad juba algstaadiumis kaltsiiti.

Kaltsiumhüdroksiidi (Ca(OH)₂) ja kaltsiumkarbonaadi (CaCO₃) termilist lagunemist saab esitada järgmiste keemiliste võrranditega:

Kaltsiumhüdroksiidi (Ca(OH)₂) termiline lagunemine:



Võrrand (13) näitab, et kaltsiumhüdroksiidi kuumutamisel laguneb see kaltsiumoksiidiks (kiirlubjaks) ja veeauruks.

Kaltsiumkarbonaadi (CaCO₃) termiline lagunemine:



Võrrand (14) kujutab kaltsiumkarbonaadi termilist lagunemist, mida tavaliselt tuntakse lubjakivi või kriidina. See näitab, et kuumutamisel laguneb kaltsiumkarbonaat kaltsiumoksiidiks (kiirlubjaks) ja gaasiliseks süsinikdioksiidiks.

Tabel 6. Massikadu.

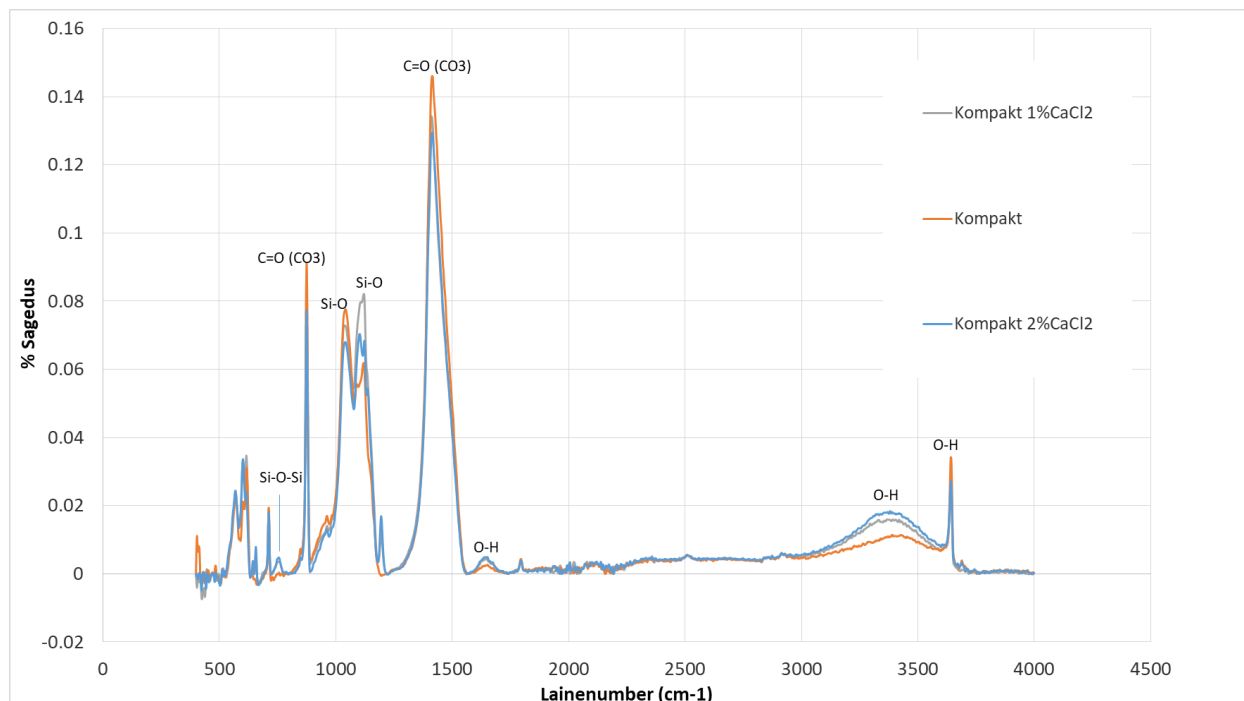
Massikadu	50-150 °C	250-350°C	400-500°C	500-700°C
Algne	1%	0,2%	0,03%	4,76%
Kompakt	1%	0,4%	4,7%	4,7%
Kompakt 1%CaCl ₂	1,5%	1%	4,8%	3,4%
Kompakt 2%CaCl ₂	0,7%	2,3%	4,7%	3,7%

Tabelist on näha, et CaCl₂ lisandiga proovidel on suurem massikadu, seda saab selgitada paranenud CSH moodustumisega (50-150 °C), hüdrokalmiidi moodustumisega (250-350 °C), kaltsiumhüdrosiidi moodustumisega (400-500 °C). Viimane etap (500-700 °C) näitab, et lisandiga proovides on vähenenud kaltsiidi (CaCO₃) kogus tuhasegus.

3.5 FTIR

Graafikul (3) on esitatud ilma lisandita, 1,- ja 2% CaCl₂ lisandiga katsekehade FTIR analüüs.

Graafik 3. FTIR analüüs.



2% CaCl₂ juuresolekul on O-H ribade intensiivsus palju suurem, mis võib olla tingitud suuremast hüdratatsioonistmest. Lairiba vahemikus 3300–3640 cm⁻¹ kitsas nõrk tipp

1650 cm^{-1} juures näitab O-H venitust. Si-O paindevibratsioone on näha vahemikus 1000-1200 cm^{-1} , intensiivsused on suuremad 1115 cm^{-1} juures CaCl₂ lisatud proovide puhul, mida võib seostada CSH uute moodustistega.

3.6 Leostumiskatse

Leostumiskatsed viid läbi vastavalt standardile EN 12457-2. Esialgu kõvastunud proovidest võeti purustatud tükid ja neid hoiti suletud tsentrifuugituubides destilleeritud veega.

24±0,5 tundi ülemise loksutis (GFL 3025) pöörlemiskiirusega 34 p/min toatemperatuuril (20±2 °C). Vedeliku ja tahke aine suhe (L/S) oli 10 l/kg ja purustatud monoliitide tera suurus oli vahemikus 0-4 mm. Hiljem suspensioon läbi vaakumfiltriti (standardne filterpaber, poorid läbimõõt 0,45 µm) ja määrati vedelfaasi pH ning (Cl⁻) -ioonide sisaldus.

Tabel 7. Valmistatud paralleelid.

Hüdreeritud algne tuhk	1% CaCl ₂ lisandiga kompakt
+ 40 ml dest. vett	+ 40 ml dest. vett

Tabel 8. Kloori leostumine

Paralleelid	20% W 1	20% W 2	1% CaCl ₂ 1	1% CaCl ₂ 2
pH	1. 12.873 2. 12.871	1. 12.855 2. 12.874	1. 12.846 2. 12.858	1. 12.878 2. 12.865
Cl kontsentratsiooni leovees	7,5 mg/l Cl	6,7 mg/l Cl	14,7 mg/l Cl	18,0 mg/l Cl
Keskmine mg/kg	7100		16350	

Katsed näitasid, et pH tase ei muutunud, Cl leostumine kasvas, kuid jääb lubatud piiridesse (Tabel 8).

KOKKUVÕTE

Töös uuriti kaltsiumkloriidi lisandi mõju C-klassi puidu lendtuha füüsikalise-keemilistele omadustele.

$CaCl_2$ lisamisel puutuha segule oli katsekehade survetugevusele erinev mõju. Tugevus vähenes 4% lisamisega, mis võib olla tingitud liigsest Ca^{2+} ionide tekkest ja leostumisest pinnale. Vähest paranemist täheldati 2% lisamisega, kuid parimad tulemused saadi 1% lisamisega, mille keskmine survetugevus oli 12,19 MPa. Need tulemused kehtivad siiski ainult töös kasutatud tuhale.

Termiline analüüs näitas kõigis lisandiga proovides suurenenud hüdraatfaaside moodustumist. Peamised vee sidumise eest vastutavad faasid võivad olla vabad CaO ja $Ca - Mg$ silikaadid. Vee aurustumine ja CSH lagunemine kattusid temperatuurivahemikus 60-150°C. $CaCl_2$ sisaldavate proovide DTG piigid olid umbes 300 °C, mis võib viidata hüdrokalmiidi ($Ca_6Al_2Cl(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) dehüdroksüümisele. Märkimisväärne massikadu ja DTG tipp umbes 450 °C juures võivad viidata hüdratatsioonile, mis on seotud $Ca(OH)_2$ lagunemisega. Lõplik massikadu etapp vastab $CaCO_3$ termilisele lagunemisele, kuna proovid sisaldasid juba varajases staadiumis kaltsiiti.

FTIR analüüs näitas, et $CaCl_2$ -ga proovidel oli $O - H$ piirkonnas suurem intensiivsus ja kitsamad nõrgad piigid umbes 1650 cm^{-1} , mis näitab suurenenud hüdratatsiooni. $Si - O$ paindevibratsiooni täheldati vahemikus $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, suurema intensiivsusega 1115 cm^{-1} juures $CaCl_2$ -lisandiga proovides, mida võiks seostada uute CSH ühendite moodustumisega.

Standardi EN 12457-2 kohaselt läbiviidud leostumiskatse näitas, et ilma lisandita proovide kloori leostumine oli 7100 mg/kg, 1% $CaCl_2$ lisandiga proovidel ulatus see 16350 mg/kg- ni. 1% $CaCl_2$ lisamine tõstis kloori leostumist üle kahe korra, kuid siiski jääb see lubatud piiridesse.

$CaCl_2$ lisamine mõjutas puutuha segule proovide füüsikalisi ja keemilisi omadusi survetugevuse ja termilise käitumise näol. $CaCl_2$ olemasolu viis hüdraatunud faaside moodustumiseni ja mõjutas kaltsiumhüdrosiidi ja kaltsiumkarbonaadi lagunemist.

ABSTRACT

The significant increase in global energy consumption has led to various environmental challenges. To ensure the required electricity supply, many countries extensively rely on thermal power plants for electricity generation. The combustion of different carbon-containing feedstocks in these power plants results in the deposition of excessive amounts of fly ash waste, reaching up to one billion tons annually worldwide.

Approximately half of industrially produced fly ash is disposed of in landfills, causing soil and water pollution. However, fly ash still contains valuable components and possesses suitable physicochemical properties, such as chemical composition and particle size, for recycling. The utilization of fly ash waste for value-added products, such as construction materials, soil improvement, and fertilizers, has attracted significant interest.

Fly ash exhibits a chemically diverse composition, depending on the combusted materials and their origins, which complicates its specific application in each region. It is crucial to investigate the composition of fly ash and suitable applications in each area. To compete with existing technologies, various additives can be used to improve the properties of fly ash and expand its potential uses. This study examines the effect of calcium chloride ($CaCl_2$) additive on the physicochemical properties of Class C wood fly ash.

The addition of $CaCl_2$ to the fly ash mixture had different effects on the compressive strength of the specimens. Strength decreased with a 4% addition, possibly due to the excessive formation and leaching of Ca^{2+} ions on the surface. Slight improvement was observed with a 2% addition, but the best results were obtained with a 1% addition, yielding an average compressive strength of 12.19 MPa. It is important to note that these results are specific to the fly ash used in this study.

Thermal analysis revealed increased formation of hydrate phases in all samples with additives. The main phases responsible for water adsorption may include free CaO and $Ca - Mg$ silicates. Water evaporation and CSH (calcium silicate hydrate) decomposition coincided in the temperature range of 60-150 °C. The DTG peaks of samples containing $CaCl_2$ were around 300 °C, indicating the dehydroxylation of hydrocalumite ($Ca_6Al_2Cl(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Significant mass loss and a DTG peak at approximately 450 °C may suggest hydration associated with the decomposition of calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$). The final stage of mass loss corresponded to the thermal decomposition of calcium carbonate ($CaCO_3$), as the samples already contained calcite in the early stages.

FTIR analysis revealed higher intensity and narrower weak peaks in the OH region around 1650 cm^{-1} for the samples with CaCl_2 , indicating increased hydration. $\text{Si} - \text{O}$ bending vibrations were observed in the range of $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, with higher intensity at 1115 cm^{-1} in the samples with CaCl_2 , which could be associated with the formation of new CSH compounds.

Leaching tests conducted according to the EN 12457-2 standard showed that the chlorine leaching of the samples without additive was 7100 mg/kg , whereas with a 1% CaCl_2 addition, it reached 16350 mg/kg . The addition of 1% CaCl_2 increased chlorine leaching by more than two times, while still remaining within the permissible limits.

The addition of CaCl_2 influenced the physical and chemical properties of wood fly ash-based materials in terms of compressive strength and thermal behavior. The presence of CaCl_2 led to the formation of hydrated phases and affected the decomposition of calcium hydroxide and calcium carbonate.

In conclusion, the findings of this study provide insights into the effects of calcium chloride addition on the physicochemical properties of wood fly ash-based materials. These results contribute to the understanding of fly ash utilization and its potential for recycling and value-added product development in the construction and agricultural sectors.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review. Hong-Ha T. Nguyen , Ha Tran Nguyen, Shams Forruque Ahmed, Natarajan Rajamohan, Mohammad Yusuf, Ajit Sharma, Priya Arunkumar, Balakrishnan Deepanraj, HUU-TUAN TRAN I, Adel Al-Gheethi, Dai-Viet N. Vo a. (2023)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935123005923>
2. The Present State of the Use of Waste Wood Ash as an Eco-Efficient Construction Material: A Review. Rebeca Martínez-García, P. Jagadesh, Osama Zaid, Adrian A. Şerbănoiu, Fernando J. Fraile-Fernández, Jesús de Prado-Gil, Shaker M. A. Qaidi, Cătălina M. Grădinaru. (2022)
<https://www.mdpi.com/1996-1944/15/15/5349>
3. The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview, Swaptik Chowdhury , Mihir Mishra, Om Suganya (2014)
4. Chemical Characteristics of Biomass Ashes, Grzegorz Zając, Joanna Szyszlak-Bargłowicz, Wojciech Gołębiowski, Małgorzata Szczepanik. (2018)
<https://www.mdpi.com/1996-1073/11/11/2885>
5. Alternative Raw Material for the Production of Concrete—A Review. Teker Ercan, E.E.; Andreas L.; Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K. Wood Ash as Sustainable Materials (2023)
<https://doi.org/10.3390/ma16072557>
6. Properties of quicklime(CaO)-activated Class F fly ash with the use of CaCl₂ Dongho Jeon, Woo Sung Yum, Yeonung Jeong, Jae Eun Oh (2018)
7. Leaching Characteristics of Wood Biomass Fly Ash Cement Composites, Ivana Carević, Nina Štirmer, Marija Trkmić, Karmen Kostanić Jurić. (2020)
<https://www.mdpi.com/2076-3417/10/23/8704>

8. pH-dependent release of elements from hardened and non-hardened wood ash. Erwin Rehl, Kerry B. Reimer, Perry Michael Rutherford. (2022)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X21006346>
9. A review on the utilization of fly ash. M. Ahmaruzzaman. (2010)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128509000604>
10. Identification of different parameters influencing manufacture and properties of municipal woody biomass waste ash based cold-bonded aggregate. Jiayi Lin, Kim Hung Mo, Yingxin Goh, Jerome Song Yeo. (2023)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323017765>
11. Influence of Wood Fly Ash on Concrete Properties through Filling Effect Mechanism. Ivan Gabrijel, Marija Jelčić Rukavina, Nina Štirmer. (2021)
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8658400/>
12. Utilization of wood ash as a road construction material - sustainable use of wood ashes.(2013)
13. Utilization and recycling of wood ashes from industrial heat and power plants regarding fertilizer use. Elisa Mayer, Johanna Eichermüller, Felix Endriss, Björn Baumgarten, Rainer Kirchhof, Julian Tejada, Andreas Kappler, Harald Thorwarth. (2022)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X22000289>
14. Granulation of fly ash and biochar with organic lake sediments – A way to sustainable utilization of waste from bioenergy production. Zane Vincevica-Gaile, Karina Stankevica, Kristine Irtiseva, Andrei Shishkin, Vaira Obuka, Santa Celma, Jurijs Ozolins, Maris Klavins. (2019)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953419301199>
15. Characterization of biomass fly ashes for their use in forest fertilization. Välimäki, I., Pesonen, J., Kinnunen, V., & Väisänen, P. (2016)
16. Neville, A. M. (2011). Properties of Concrete (5th ed.)
17. ACI Committee 306. (2010). Guide to Cold Weather Concreting (ACI 306R-10). American Concrete Institute.

18. Mechanical and Microstructural Evaluations of Lightweight Aggregate Geopolymer Concrete before and after Exposed to Elevated Temperatures, Omar A. Abdulkareem, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Kamarudin Hussin, Khairul Nizar Ismail and Mohammed Binhussain, (2013)

19. Mindess, S., Young, J. F., & Darwin, D. (2003). Concrete. Prentice Hall.

20. Effects of binder and CaCl₂ contents on the strength of calcium carbide residue-fly ash concrete, Nattapong Makaratat , Chai Jaturapitakkul , Charin Namarak , Vanchai Sata. (2011)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946510001964>

21. EFFECTS OF CALCIUM CHLORIDE ON PORTLAND CEMENTS AND CONCRETES, Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 14.1 (1935)

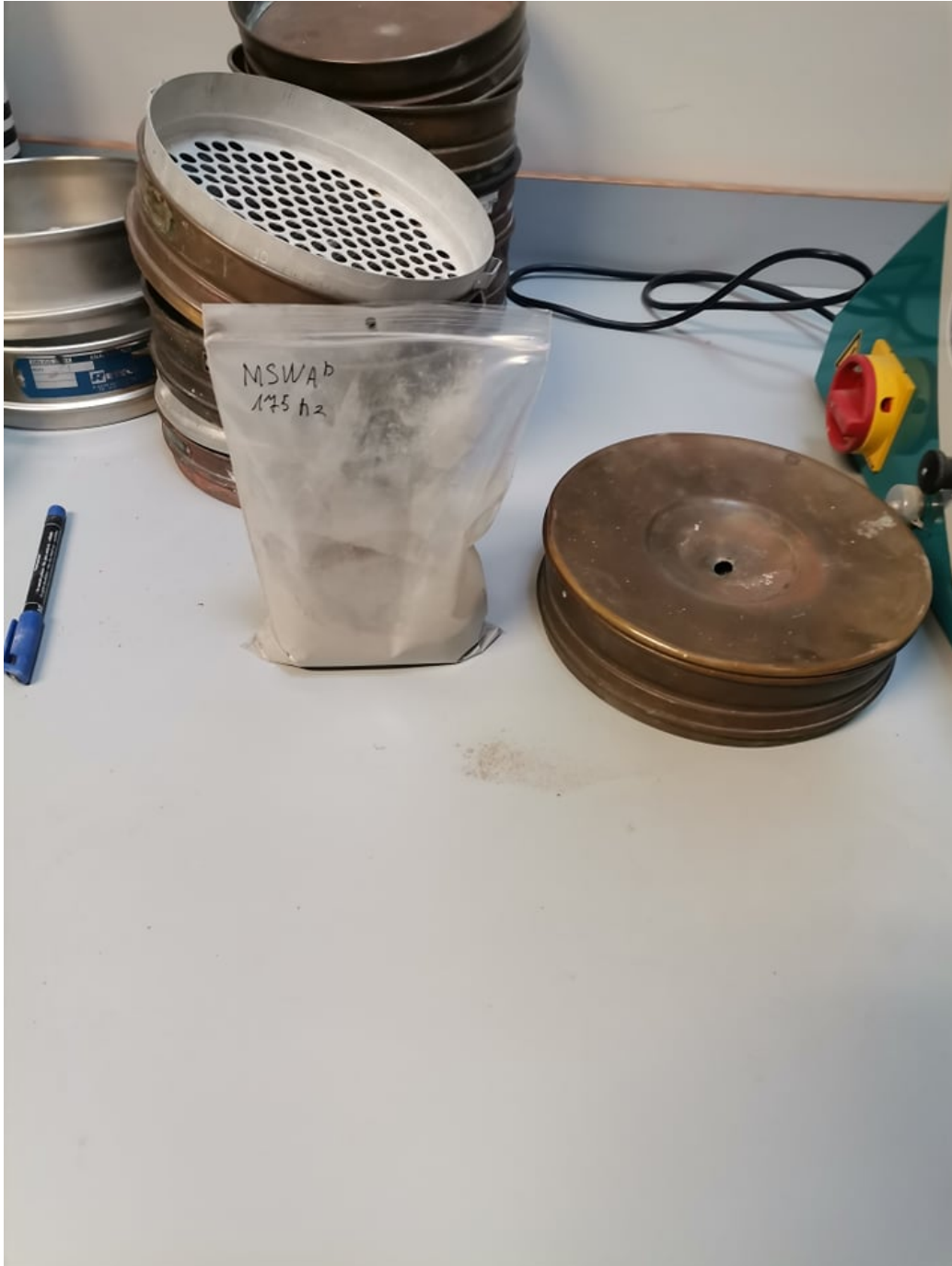
22. Effects of CaCl₂ on hydration and properties of lime(CaO)-activated slag/fly ash binder. Woo Sung Yum, Yeonung Jeong, Seyoon Yoon, Dongho Jeon, Yubin Jun, Jae Eun Oh. (2017)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946517301725>

23. An Empirical Model of the Gibbs Free Energy for Solutions of NaCl and CaCl₂ of Arbitrary Concentration at Temperatures from 423.15 K to 623.15 K under Vapor Saturation Pressure¹. Ivanov, Mikhail & Bushmin, Sergey. (2018)

LISAD

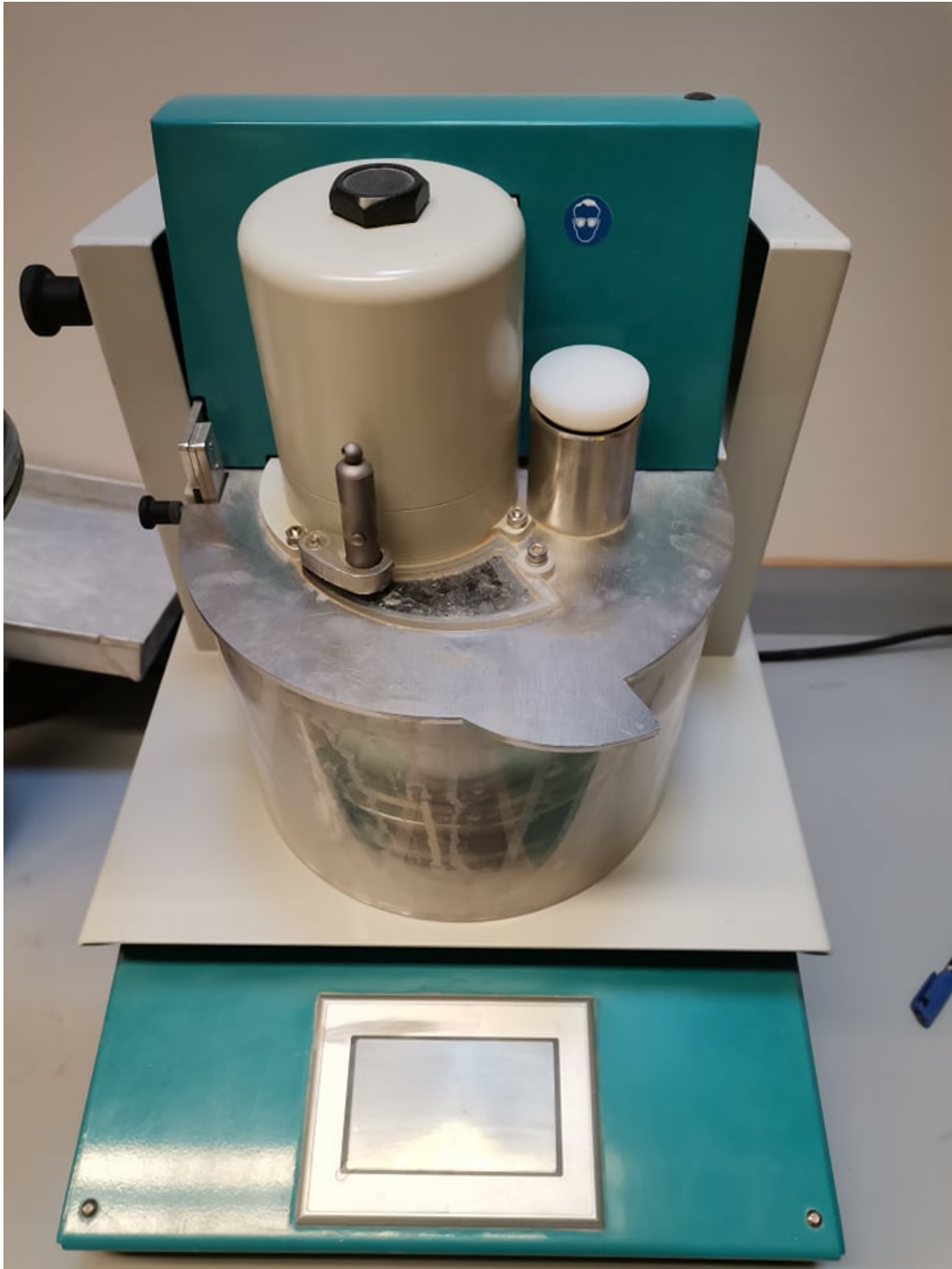
Lisa 1. Kasutatud sõelad



Lisa 2. Sõelumismasin.



Lisa 3. Segamismasin



Lisa 4.



Lisa 5. Press



Lisa 6. FTIR analüüsi seade



Lisa 7. Valmistatud katsekehad

