



CHALMERS



Aktiverade leror och musselskal som SCM

Studie av hållfasthetsutveckling av alternativa bindemedel

ALICE BEISCHER, EMIL MELKERSSON,
THERESE NILSSON & REBECKA SVANBERG

INSTITUTIONEN FÖR ARKITEKTUR OCH SAMHÄLLSBYGGNADSTEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg 2023

www.chalmers.se

KANDIDARARBETE 2023

Aktiverade leror och musselskal som SCM

Studie av hållfasthetsutveckling av alternativa bindemedel

ALICE BEISCHER

EMIL MELKERSSON

THERESE NILSSON

REBECKA SVANBERG



CHALMERS

INSTITUTIONEN FÖR ARKITEKTUR OCH SAMHÄLLSBYGGNADSTEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg 2023

Aktiverade leror och musselskal som SCM

Studie av hållfasthetsutveckling av alternativa bindemedel

Alice Beischer, Emil Melkersson, Therese Nilsson, Rebecka Svanberg

© ALICE BEISCHER, EMIL MELKERSSON, THERESE NILSSON, REBECKA SVANBERG 2023.

Handledare: Amrita Hazarika, Institutionen för arkitektur och samhällsbyggnadsteknik

Examinator: Arezou Baba Ahmadi, Institutionen för arkitektur och samhällsbyggnadsteknik

Kandidatarbete 2023

Institutionen för arkitektur och samhällsbyggnadsteknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Telefon +46 31 772 1000

Omslagsbild: Bild visar innehåll i testade bindemedel. Från vänster och medsols: OPC, kalcinerad Norrköpingslera, mald kalksten, gips, pulveriserade musselskal och kalcinerad Skånelera

Fotograf: Rebecka Svanberg

Skriven i $\LaTeX$

Göteborg 2023

Förord

Följande rapport är författarnas avslutande arbete på deras kandidatutbildning vid Chalmers tekniska högskola inom ramen för civilingenjörsprogrammen i Samhällsbyggnadsteknik och Kemiteknik med fysik. Kandidatarbetet skrevs på avdelningen byggnadsteknologi inom gruppen för byggnadsmaterial.

Vi vill rikta ett stort tack till vår handledare, Amrita för ditt outröttliga arbete och stora engagemang. *Many thanks!* Tack till Arezou, för ditt genuina intresse och stora kunskap. Slutligen tack till nära och kära för stöttning genom hela arbetet och värdefulla inspel och korrekturläsning.

Alice Beischer, Emil Melkersson, Therese Nilsson, Rebecka Svanberg, Göteborg, Maj 2023

Abstract

The study aims to investigate the use of Swedish clays from Norrköping and Ängelholm, as well as limestone, as an alternative binder in cement to reduce concrete's carbon footprint. The clays are activated by calcination to obtain pozzolanic properties. Mixtures with 30%, 40%, and 50% clay, and 0% and 15% lime, are examined. Furthermore, the study examines how mussel shells can be used as a substitute for ground limestone as a filler in the clay-based binders. This is investigated through isothermal calorimetry to visualize the hydration kinetics and through flexural and compressive strength tests up to 56 days to study strength development.

The investigation shows that there is great potential to use clays as a substitute for cement to reduce its carbon footprint while maintaining its mechanical properties. However, a decrease in strength can be observed with an increased percentage of clay substitute. The binders that show lower mechanical properties also exhibit problems with porosity and poor workability. Furthermore, the study shows that binders containing mussel shells exhibit similar strength properties as those containing ground limestone.

Keywords: *cement substitutes, SCM, calcined clays, activated clays, mussel shells, pozzolan, pozzolanic materials*

Sammanfattning

Studien syftar till att undersöka användningen av svenska leror från Norrköping och Ängelholm samt kalk som alternativt bindemedel i cement för att reducera betongens koldioxidavtryck. Lerorna aktiveras genom kalcinering för att få pozzolana egenskaper. Blandningar med 30%, 40% och 50% lera samt 0% och 15% kalk undersöks. Vidare betraktas hur musselskal kan användas som ersättning till mald kalksten som fyller i de lerblandade bindemedlen. Det undersöks genom isoterm kalorimetri för att visualisera hydreringskinetiken och genom böj- och tryckhållfasthetstester fram tills 56 dagars ålder för att studera hållfasthetsutveckling.

Undersökningen visar att det finns stor potential för att använda leror som substitut till cement för att minska dess koldioxidavtryck och samtidigt bibehålla dess hållfasthetsegenskaper. Dock kan en viss minskad hållfastheten observeras vid ökad andel lersubstitut. De bindemedel som har lägre hållfasthet har även problem med porbildning och låg bearbetbarhet. Vidare visar studien att bindemedel som innehåller musselskal uppvisar lika goda hållfasthetsegenskaper som de som innehåller mald kalksten.

Nyckelord: cementsubstitut, alternativa bindemedel, kalcinerade leror, aktiverade leror, musselskal, pozzolaner

Innehåll

Abstract	iii
Sammanfattning	iv
Begrepp och förkortningar	viii
1 Inledning	1
1.1 Syfte	2
1.2 Avgränsningar	2
2 Bakgrund	4
2.1 Betong och ballast	4
2.2 Cement som bindemedel	5
2.2.1 Innehåll och reaktioner	5
2.2.2 Vattencementtal	7
2.3 Kalk i cement	7
2.4 Musselskal - användning som kalkstenssubstitut	8
2.5 Vad är pozzolaner?	9
2.6 Lera - förekomst och struktur	9
2.7 Användning av lera som SCM	10
2.8 Leror som undersöks	13
2.9 Analysmetoder	14
2.9.1 Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - för bestämning av oxid- innehåll	15
2.9.2 X-Ray diffraction (XRD) - för bestämning av lermineral	15
2.9.3 Kalorimetri - för analys av hydreringskinetik	15
3 Metod	16
3.1 Sammansättningar och materialberäkningar	16
3.2 Beräkning av CO ₂ -utsläpp från cementblandningar	19
3.3 Förbehandling av material	20
3.3.1 Förbehandling av lera	20
3.3.2 Förbehandling av musselskal och kalk	22
3.4 Analys av hydreringskinetik	22
3.5 Utförande av hållfasthetstester	23
3.5.1 Gjutning av prismor	23
3.5.2 Utförande av böjhållfasthetstest	25
3.5.3 Utförande av tryckhållfasthetstest	26
4 Resultat	28

4.1	Hydreringskinetik för undersökta cementblandningar	28
4.2	Relativ hållfasthet för undersökta cementblandningar	31
4.3	Potentiell reduktion av CO ₂ -utsläpp för lerblandad cement	34
5	Diskussion	35
5.1	Hydreringskinetik - jämförelse mellan SCM och OPC	35
5.1.1	Endast lera och OPC	35
5.1.2	Lera med tillsatt kalk	35
5.1.3	Hur skiljer sig musselskal mot kalksten?	36
5.1.4	Inverkan av mekaniskt aktiverad lera	36
5.2	Betydande andel SCM påvisar lägre hållfasthet än ren OPC	36
5.2.1	Endast lera och OPC	37
5.2.2	Skånelera med tillsatt kalk	37
5.2.3	Norrköpingslera med tillsatt kalk	38
5.2.4	Musselskal ger liknande hållfasthet som kalkfiller	38
5.2.5	Bearbetbarhet, vct & superplasticerare	38
5.3	Jämförelse av hydreringskinetik och hållfasthet	39
5.4	CO ₂ -reducering jämfört med OPC	40
5.5	Cement och alternativa bindemedel - tillgänglighet och miljöpåverkan	40
5.6	Förbättringsmöjligheter och vidare forskning	41
6	Slutsats	43
	Referenser	44
A	Beräkningar av massor	49
B	Materialberäkningsmetod: Problem och alternativ	50
C	Graderingskurvor	51
D	Korrelation mellan andel lera och hållfasthet	52
E	Oxidkomposition för musselskal jämfört med kalksten	53

Begrepp och förkortningar

Kemiska sammansättningar

Här följer oxider och produkter som är vanligt förekommande i cementiösa material.

Symbol	Kemisk formel	Kemisk nomenklatur	Namn
H	H ₂ O	Diväteoxid	Vatten
C	CaO	Kalciumoxid	-
CC	CaCO ₃	Kalciumkarbonat	Kalk
S	SiO ₂	Kiseldioxid	-
F	Fe ₂ O ₃	Järnoxid	-
A	Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	-
M	MgO	Magnesiumoxid	-
CH	Ca(OH) ₂	Kalciumhydroxid	Portlandit
C ₃ S	3 CaOSiO ₂	Tri-kalciumsilikat	Alit
C ₂ S	2 CaOSiO ₂	Dikalci-silikat	Belit
C ₃ A	3 CaOAl ₂ O ₃	Tri-kalciumaluminat	Aluminat
C ₄ AF	3 CaOSiO ₂	Tetra-kalciumaluminatferrit	Ferrit
C-S-H	CaO _x SiO ₂ H ₂ O	Kalcium-silikat-hydrater	Cementgel
C-A-H	CaO _x Al ₂ O ₃ H ₂ O	Kalcium-aluminat-hydrater	-
C-A-S-H	-	Kalcium-silikat-aluminat-hydrater	Cementgel
AFm	-	Tetra-kalcium aluminatferrit	-
AFt	C ₃ A ₃ CaSO ₄	Aluminat trisulfat	Ettringit

Akronymer

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ITZ - Interfacial transition zone, området mellan cementpasta och aggregat

LC3 - Limestone Calcinated Clay Cement, ett bindemedel bestående av 50% klinker (OPC), 30% kalcinerad lera, 15% kalk och 5% gips.

OPC - Ordinary Portland Cement, portlandcement

SCM - Supplementary Cementitious materials, alternativa bindemedel till portlandcement.

vct - vattencementtal

XRD - X-Ray Diffraction

1 Inledning

Hållbarhet är ett dagsaktuellt ämne som idag ses som en självklarhet att arbeta med. För att klara FNs mål och Parisavtalet krävs en omställning med stora krafter där hela samhället ställer om för att fortsätta kunna utvecklas utan att äventyra möjligheten för kommande generationer [1]. Bygg och anläggningssektorn är inget undantag då det är en av de branscher med högst utsläpp, där det framförallt är material och synnerhet betong som står för den största klimatbelastningen [2].

Betong är det näst mest använda materialet i världen efter vatten [3]. Materialet är grunden till mycket som finns runt omkring oss; bostäder, industrier samt energi- och transportsystem som i sin tur är grunden till välfärdsuppbyggnaden [4]. Betong är nödvändig för transformationen och klimatomställningen av samhället både avseende konstruktioner och för att möjliggöra utvinning av mineraler som har avgörande kedjeeffekter för flera branscher. För att tillverka betong krävs cement, ballast, vatten och eventuella tillsatsmedel [5]. Cement är den delen i betongen som har störst klimatavtryck, ca 90 % av betongens totala. Idag står cement separat för ca 4% av Sveriges totala utsläpp av koldioxidekvivalenter. På global basis svarar cement- och betongindustrin för cirka 10% av utsläppen [5]. Betongbranschen i Sverige har som mål att 2030 ha koldioxidneutral betong tillgänglig på marknaden och till 2045 är ambitionen att all betong ska vara koldioxidneutral [6].

Cirka två tredjedelar av cementindustrins utsläpp av växthusgaser kommer från direkta kemiska processer vid kalcinering av kalksten för tillverkning av cementklinker [7]. Resterande utsläpp associeras med uppvärmning av cementugnar och transporter, där bränslena ofta är fossila [8]. Därmed kan en del av utsläppen minskas genom effektivisering av processer och transporter. För att nå koldioxidneutralitet behövs ytterligare åtgärder som innefattar reducering av andelen cement eller genom att avskilja koldioxiden från processen genom Carbon Capture and Storage (CCS). CCS är en energikrävande process och är därmed även kostsamt varpå minskning av cementet i betongen är att föredra [7].

För att minska miljöpåverkan ersätts delar av cementet med alternativa bindemedel, Supplementary Cementitious Materials (SCM), i Sverige oftast flygaska eller granulerad masungsslagg [7]. Slagg återfinns som en biprodukt från stålindustrin. I takt med att stålindustrin ställer om till grön tillverkning försvinner den försörjningskanalen. Flygaska är huvudsakligen en restprodukt från kolkraftverk. En omställning till mer förnybar elproduktion och därmed utfasning av andelen kolkraft kommer försvåra tillgången på flygaska.

Med bakgrund i det här finns det intresse i att hitta andra SCM att byta ut delar av cementet med. Material kan naturligt eller genom behandling få pozzolana eller hydrauliska egenskaper och kan därmed reagera med cement och vatten [9]. Kraven på de alternativa bindemedlen, utöver egenskaper relaterade till hållfasthetsutvecklingen, är krav på att de volymer som erfordras finns att tillgå samt håller jämn kvalitet. Tidigare studie [9] visar att vissa leror genom kalcinering får egenskaper som är tillämpliga för cementhydrering och kan därmed ersätta en del av cementet. Dessutom före-

kommer leror i stora volymer och är vanligt förekommande i Sverige, vilket gör materialet intressant att undersöka som möjligt SCM.

För att minska utvinning av jungfruligt material finns intresse av att studera hur biprodukter från industrier kan användas som filler för att ytterligare reducera behovet av cement. Kalk som filler har visat sig öka hållfastheten hos den hydrerade betongen och är därför ett alternativ [10]. Restprodukter från musselodlingar innehåller stora mängder kalk och kan därmed ses som ett lämpligt material att ersätta konventionell kalkfiller med [11]. Vidare anledningar till varför musselskal kan vara mer fördelaktigt är att det innebär mindre belastning för den lokala miljön och att utvinningen är mindre lokaliserad [4], [11].

1.1 Syfte

Syftet med projektet är att undersöka möjligheten att använda lerblandad cement som ett mer hållbart alternativ till ren portlandcement i betong. Genom att testa två olika typer av lera (från Ängelholm och Norrköping) och kalk (pulveriserad kalksten och alternativet pulveriserat musselskal) som SCM i olika procentsatser undersöks hållfastheten för applikation i betong samt hållbarhet ur ett miljöperspektiv. Vidare ämnar arbetet att studera hydrationshastighet och hållfasthetsutveckling hos lerblandad cement jämfört med konventionell portlandcement, Ordinary Portland Cement (OPC). Projektet ska framföra vilka sammansättningar av lerblandad cement som ger lämpliga egenskaper samt diskutera tillgängligheten av dessa sett till homogenitet och kvalitet. Vidare görs även en bedömning av reduktion av CO₂-utsläpp vid tillverkningen av lerblandad cement gentemot OPC.

1.2 Avgränsningar

I studien görs ett urval av vilka leror som undersöks som möjliga SCM och begränsas till leror från två olika platser i Sverige. Valet beror dels på tillgänglighet, vilka leror som är möjliga att få tillgång till för själva studien men också vilka leror som hade kunnat vara applicerbara som SCM i industrin. Studien har avgränsats till endast svenska leror eftersom att studien framförallt vill rikta sig till applikation inom svensk industri även om slutsatserna som dras här kan vara av värde även för internationella tillämpningar.

De två leror som undersöks kommer ifrån Ängelholm respektive Norrköping. Leran från Ängelholm är intressant eftersom den innehåller höga halter av kaolinit, vilket är känt för att vara mycket reaktivt och därför lämplig som partiellt substitut till OPC [9]. Den naturliga förekomsten av den typ av lera är begränsad och därför undersöks även lera från Norrköping. Leran från Norrköping består av andra mineraler och har på molekylär nivå en annan struktur än leran från Ängelholm. Även om leran därmed inte har samma bevisade höga reaktivitet så är den aktuell eftersom det är en vanligt förekommande typ av lera, inte bara i Sverige utan även i resten av världen [12]. De två lerorna kommer härnäst benämnas utbytbart som; Norrköping eller NC, och Ängelholm, Skåne eller SC.

Avgränsningar har gjorts gällande den empiriska studien av lerornas användbarhet som SCM. Det

fokuseras på tryck- och böjhållfasthet samt hydratationens utveckling. Hållfastheten av murbruk innehållande lerblandad cement ska jämföras med bruk gjort på konventionell portlandcement. Materialens reaktivitet och därigenom dess hydreringskinetik mäts genom värmeutveckling med hjälp av isotermisk kalorimetri. Kalorimetri är relativt enkelt att utföra vilket ger möjlighet att testa reaktiviteten för ett större antal olika sammansättningar på bindemedel. Tillsammans ger de tre mätningarna en bra uppfattning om materialens viktigaste egenskaper för de flesta tänkta applikationer.

2 Bakgrund

Flertalet tidigare studier har gjorts på användningen av kalcinerad lera som SCM med olika fokus. Först och främst har det konstaterats att kalcinerad lera och kalcinerad lera i kombination med kalkstensfiller är lämpligt som partiell ersättning för cement [13], [14]. En studie gjord av Apsa och Ranga Rao [14] testade olika procent av ersatt OPC med lera med fixerad kalkmängd på 15%, vilket gav liknande egenskaper som OPC. Vidare har Bonavetti et al. [15] undersökt möjligheten att använda lera innehållande lermineralet illit snarare än det redan kända reaktiva kaolinit, även det med goda hydreringsegenskaper. Studien *Activated clays as supplementary cementitious material* av Plusquellec et al. [9] vid RISE redogör för olika svenska lersorter; var de återfinns, optimala kalcinerings-temperaturer, och dess användning som SCM.

En tidigare studie av musselskal i cement gjord på Chalmers tekniska högskola av Ahrenbeck et al. [16] undersökte musselskals möjliga egenskaper som substitut till kalkfiller och visade på att låg partiell substitution gav lovande resultat.

Med bakgrund i ovanstående rapporter ämnar rapporten att undersöka högre substitut av lera och leror med olika sammansättning och hur det relaterar till blandningarnas hållfasthet. Därtill syftar rapporten till att utvärdera högre andel musselskal som direkt substitut till kalkfiller. I följande kapitel presenteras relevant bakgrund till studiens omfång och syfte.

2.1 Betong och ballast

Betong är ett mångsidigt och lättillgängligt material med stor formbarhet och låg kostnad [17]. Få material klarar av att utsättas för samma typ av påfrestningar vad gäller laster och utmanade miljöer och fortsatt bibehålla sina egenskaper. Till följd av det används det årligen stora volymer betong. Globalt producerades totalt 14 miljarder m³ under 2020 [17]. Med ökande urbanisering och befolkningstillväxt kommer behovet av betong med stor sannolikhet att öka över de kommande decennierna. Det här är ett problem eftersom de stora volymerna genererar stor miljöbelastning i form av CO₂-utsläpp.

Betong innehåller cement, ballast, vatten och eventuella tillsatsmedel [18]. Tillsatsmedel kan adderas för att få önskade egenskaper, så som konsistens, motverka kemiska angrepp och härdningstid. Delar av cementen kan i sin tur bytas ut mot andra material så kallade tillsatsmaterial, bland annat för att reducera dess CO₂ och för att cirkulera och nyttja restmaterial.

Ballastens kornstorlek har stor betydelse för såväl den färska som härdade betongen [19]. Kornstorleksfördelningen hos den färska betongen påverkar dess arbetbarhet och stabilitet. De finare partiklarna har störst betydelse eftersom de bör fylla utrymmena mellan de större partiklarna för att ge god stabilitet och vidare god hållfasthet hos den härdade betongen, utan att göra betongen kletig och svårbehandlad.

2.2 Cement som bindemedel

Cement är ett hydrauliskt bindemedel som tillsammans med vatten bildar en hård massa [19]. Cement används inom många applikationer, dels som bindemedel i betong, dels som jordstabilisering och dels som tätning vid infrastrukturbyggande och gruvdrift [4].

Sverige har en total inhemsk produktion på ca 2,9 miljoner ton cement årligen [20]. 2021 bidrog Sveriges cementindustri med utsläpp på 2,1 miljoner ton CO₂, vilket motsvarar nästan 14% av de totala koldioxidutsläppen från svensk industri [21].

2.2.1 Innehåll och reaktioner

Cement består till huvudsak av cementklinker som produceras genom upphettning av kalksten, kalciumkarbonat (CaCO₃) [19]. Vid upphettning och kalcinering av den malda kalkstenen avgår cirka 35 vikt-% som koldioxid, se ekvation 1. Vid tillverkning av cementklinker hettas kalken upp till cirka 1450°C, för att få rätt egenskaper. Därefter mals klinkern och sulfat tillsätts i form av gips.



Cement innehåller i huvudsak fyra faser [19]. De viktigaste faserna i cement är kalciumsilikater i form av trikalciumsilikat (C₃S) och dikalciumsilikat (C₂S) och de utgör 55-90% av innehållet. Cement innehåller ca 5-10 % trikalciumaluminat (C₃A) som har stor påverkan på den tidiga hållfastheten hos betongen. Den fjärde fasen är ferrit (C₄AF), vilken bidrar till tidig hållfasthetsutveckling och även lägre kalcinerings temperatur och CO₂-utsläpp vid tillverkning av cementklinker [22]. Vid reaktion med vatten bildas en fast gel bestående av kalciumsilikathydrater (CSH) och kalciumhydroxid (CH), se ekvation 2 och 3. Förhållandet mellan C₃S och C₂S har betydelse för hållfasthetsutveckling och slut-hållfasthet. Större andel C₃S ger snabbare hållfasthetsutveckling men lägre slutgiltig hållfasthet. Bildandet av CH har betydelse för betongens pH, vilket bidrar till att skydda armerad betong mot korrosion [23].



Första fasen av cementets hydrering sker mycket snabbt där vatten reagerar med C₃A och bildar ettringnit (AFt) [19], se ekvation 4 och figur 1. Gips tillsätts för att retardera reaktionen av aluminat för att uppnå optimal hållfasthetsutveckling i senare delar av hydreringsprocessen och för att undvika grynighet hos cementet. Ettringnit genererar ökad hållfasthet då hålrummen mellan kornen minskar.



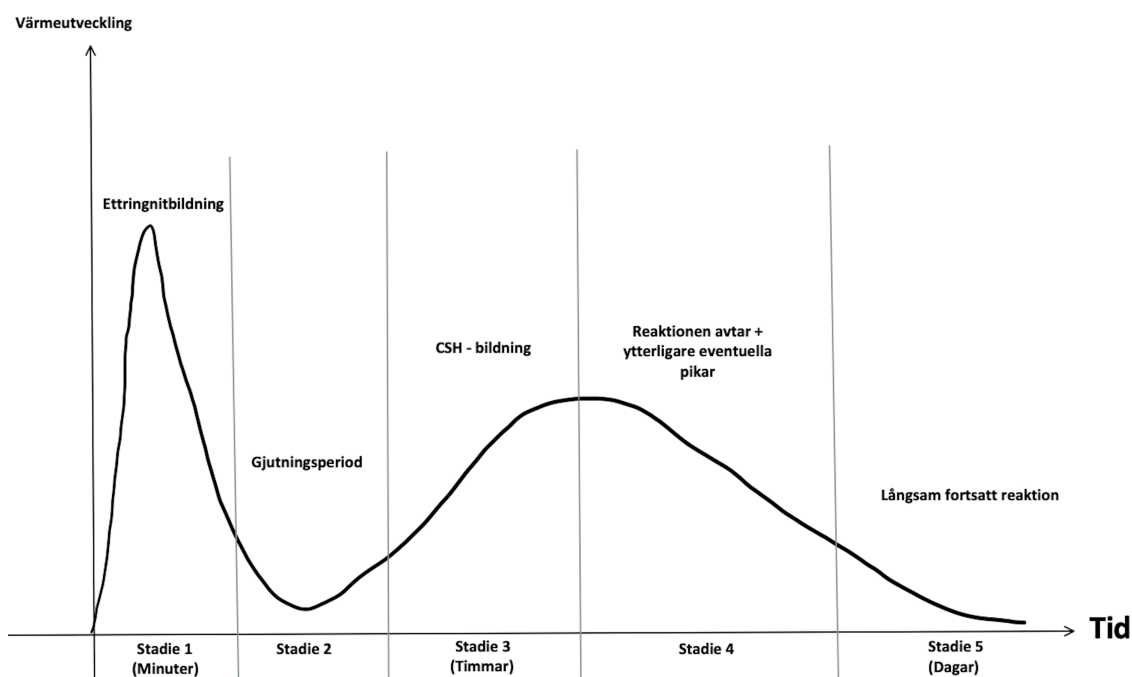
Beroende på koncentration av sulfat ombildas ettringnit till monosulfat, när sulfatinnehållet minskar bildas mer monosulfat (AFm), se ekvation 5.



Ferrit reagerar också med gips likt C_3A och bildar nålformiga kristaller, men reaktionen sker något långsammare [19], [24], se ekvation 6.



Cementets reaktion med vatten är en exoterm reaktion, där högre reaktionshastighet implicerar högre värmeutveckling. Reaktioner med de olika faserna i cementet har olika värmeutveckling [19]. Vid studie av värmeavgivning vid cementreaktion kan det därför utläsas hur förloppet av reaktioner sker. Under de första minuterna av cementshydrering bildas ettringnit och de första silikatreaktionerna sker. Efter det avtar reaktionerna för att sedan återigen accelerera. Efter ca 10 timmar når värmeavgivningen sitt maximum och lika så hydreringen då stora mängder CSH och ettringnit bildas, se figur 1. Därefter kan ytterligare piken utläsas, vid fortsatt bildning av ettringtning och vidare omvandling till AFm och ferritreaktioner. Där värmeavgivning sker så länge cementet reagerar, men med låg effekt.



Figur 1: Överskådlig värmeutveckling och reaktionsförlopp för de olika faserna av cementets härdning.

2.2.2 Vattencementtal

Vattencementtal, vct , visar förhållandet mellan vatten och cement i en blandning, enligt ekvation 7, där W är massan blandningsvatten och C är massan cement [23].

$$vct = \frac{W}{C} \quad (7)$$

Vct har betydelse för cementets och betongens egenskaper. Det påverkar cementets porositet, vilket i sin tur påverkar dess hållfasthet. Ju högre andel vatten desto större blir kapilärporernas volym, alltså utrymme som inte fylls ut av cementpasta [23]. Vid mycket låga vct bildas inga kapilärporer då utrymmet mellan cementkornen inte räcker till för fullständig hydrering. Kapilärporerna är större än cementgelens porer, vilket innebär att högre andel kapilärporer medför lägre densitet och därmed minskad hållfasthet [25].

De olika komponenterna i cementen binder olika mängd vatten. Vid användning av andra bindemedel än OPC, kan vattenbehovet öka, alternativt behövs tillsattningsmedel för att bibehålla samma arbetbarhet [26]. Ett sänkt vct ger initialt högre hydrationshastighet men efter något dygn sker det omvända där högre vct har lägre hydrationshastighet. Vct har även en stor inverkan på den färska cementen, där ett lägre vct ger en tjock och trögflytande betong och cement med sämre arbetbarhet [27].

2.3 Kalk i cement

OPC tillåts innehålla upp till 5% kalk, men det finns andra typer av cement med högre innehåll, upp till 40% [28]. Största fördelen med att tillsätta kalk till cement är att andelen klinker kan reduceras, vilket minskar energibehovet och CO_2 -utsläppen. Vidare ställs lägre krav på kalksten för direkt inblandning i cementen än för klinkertillverkning, vilket gör att kalk som annars ej varit lämpad kan användas [29]. Det här samlar gör kalk till det mesta använda SCM världen över [30].

Vid brytning av kalk tas stora markytor upp, vilket kan leda till förändringar i grundvattnet, marknivån och vegetationen i det lokala området [31]. Stora förändringar i ett område kan leda till negativ påverkan på ekosystemet vilket i sin tur kan leda till förlust av ekosystemtjänster och biologisk mångfald.

Kalksten bildas genom avlagring från kalkslam och kalkrika delar av skaldjur som deponerats och sedimenteras på havsbotten [32]. Under en lång tid utsätts kalciumkarbonaten för högt tryck och hög temperatur i havsbotten och slutligen bildas sedimentär kalksten.

Kalksten kan fungera antingen som inert utfyllnad eller som accelerator av cementshydratisering [28]. Vid låg andel tillsatt kalk, upp till 10%, påverkas inte hållfastheten hos cement och betong i allmänhet, men vid högre partiell substitution, 15-25%, uppstår en utspädningseffekt som minskar hållfastheten. Det här kan kompenseras för genom finare malning av cementet. Vid samma malningsgrad deaccelererar kalkstenen hydrering av cementet, vilket leder till lägre värmeavgivning [19]. Den relativt låga substitutionen för att samtidigt bibehålla goda hydreringsegenskaper förklaras av låg reaktivitet

till följd av lågt aluminiuminnehåll [30]. Därför kan partiell substitution med aluminiumrika material likt kalicienrad lera eller flygaska tillsammans med kalk resultera i högre andel cementklinker som kan ersättas [33].

Vid tillsats av kalk kan viloperioden minska innan cementreaktionen ökar mot sitt maximum [34]. Finmald kalksten fyller ut mellanrummen i cementpastan, vilket ökar massans densitet samtidigt som den specifika ytan och kontaktpunkter för vatten ökar där hydrationsprodukter kan bildas, i synnerhet CSH. Avstånden mellan partiklarna minskar också, vilket leder till tidigare hydrering [33]. Vidare ger kalksten tillsammans med aluminiumrikt tillsatsmaterial ökad bildning av AFm-faser, med monokarbonataluminater med lägre densitet som resulterar i ökad utfyllnad mellan kornen och vidare högre hållfasthet. Den här fasbildningen förväntas ha sitt maximum efter ca 48-72 timmar [35]. AFm-faser leder till ökad kloridbindning som ger betong mer beständighet mot sulfatattacker och kloridinträngningar och klarar därmed salthaltiga miljöer bättre [36].

Vidare visar studier att cement med hög andel av C_3A med större andel kalksten genererar ökad mängd monokarbonater (AFm-faser), istället för enbart bildning av monsulfat [28], [33].

2.4 Musselskal - användning som kalkstenssubstitut

Tidigare studie har visat att musselskal kan innehålla upp till 97-98% $CaCO_3$ beroende på art, men minst 90% [37]. Därför kan musselskal användas i applikationer där normalt sett sedimentär kalksten används, som ett mer hållbart substitut. Musselskal är en restprodukt som idag bara deponeras. Musselskal förekommer framförallt längs kuster där skalen spolats upp på land men också via musselodlingar i länder där mycket havsmat förtärs, bland annat i Sverige. Musslor kan även användas till djurfoder eller som växtnäring [38]. Produktionen av musslor i Sverige 2021 uppgick till nästan 3500 ton [39]. Det kan dock ställas i relation till en total årlig brytning av kalksten om 6,4 miljoner ton [40].

Musslor bildar sina skal genom användning av karbonatjoner (CO_3^{2-}) och kalciumjoner (Ca^{2+}) och bildar kalciumkarbonat ($CaCO_3$) [41]. Koldioxid binds därav indirekt i musselskalen men så som andra djur så producerar musslor koldioxid och tar in syre vid respiration. Genom att använda musselskalen kan därmed bildningscykeln av kalkkällan minskas signifikant, från geologiska tidsmått till ca 18 månader, då kalken användes innan sedimentation sker. Därmed ingår musselskal i det som ofta benämns som den korta kolcykeln [42]. Trots det bidrar musselodlingen i sig till signifikant koldioxavtryck i och med hantering av anläggningar och transport [43].

Längs kusten har övergödning kommit att bli ett problem genom utsläpp från jordbruk, åkrar, industrier, djurliv och avlopp [38]. Det här är ett problem för djurlivet i havet då övergödning leder till syrebrist i vattnet, vilket kan leda till bottendöd. Eftersom musslor lever på växtplankton kan det bidra till minskad övergödning [44]. Genom att kväve och fosfor först tas upp av planktonen. Vidare bidrar musslor till rening av vattnet, vilket påverkar den lokala vattenmiljön positivt.

2.5 Vad är pozzolaner?

Pozzolaner är material bestående av silikat- och/eller aluminiummineraler som i kontakt med vatten reagerar med kalciumhydroxid och får cementiösa egenskaper [28]. Ett material klassificeras som pozzolan enligt ASTM standard C 618-98 vid innehållande av minst 70% kisel-, aluminium- och järnoxid [45]. Exempel på pozzolaner är vulkanaska, kalcinerade leror och flygaska.

Naturliga pozzolaner är råmaterial eller material som genom aktivering via kalcinering eller malning får pozzolana egenskaper och reagerar med kalk och härdar över tid [28]. Genom malning ökar den specifika ytarean och materialets struktur kan ändras, vilket ökar materialets reaktivitet. Partiklarnas storlek är således i stark korrelation med dess pozzolina egenskaper [46]. Utöver pozzolina egenskaper ger minskad partikelstorlek även större fillereffekt, vilket ger ökad densitet och kan innebära ökad hållfasthet.

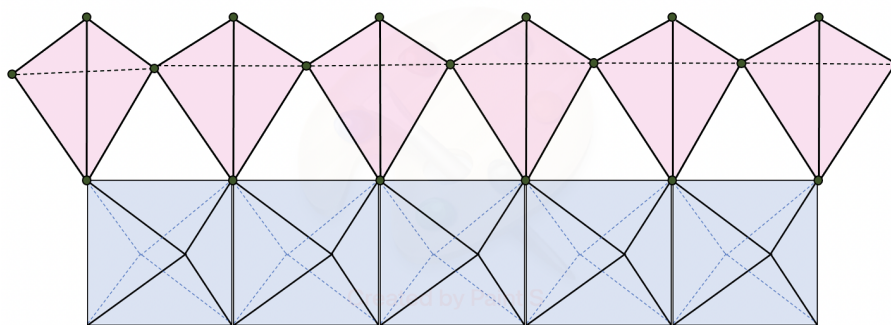
Pozzolaner har lägre reaktionshastighet än OPC vilket gör att hållfastheten under de första dagarna är lägre än för bindmedel bestående av enbart OPC [45]. Pozzolaner reagerar normalt med cement efter ett par dagar när stora delar av C_3S har förbrukats. Trots lägre reaktionshastigheten och därmed långsammare hållfasthetstillväxt kan betong med pozzolaner få ökad slutgiltig tryckhållfasthet på upptill 50% [45]. Vid tillsats av sulfat accelereras pozzolanernas reaktion med kalk och hydreringen påskyndas [28].

2.6 Lera - förekomst och struktur

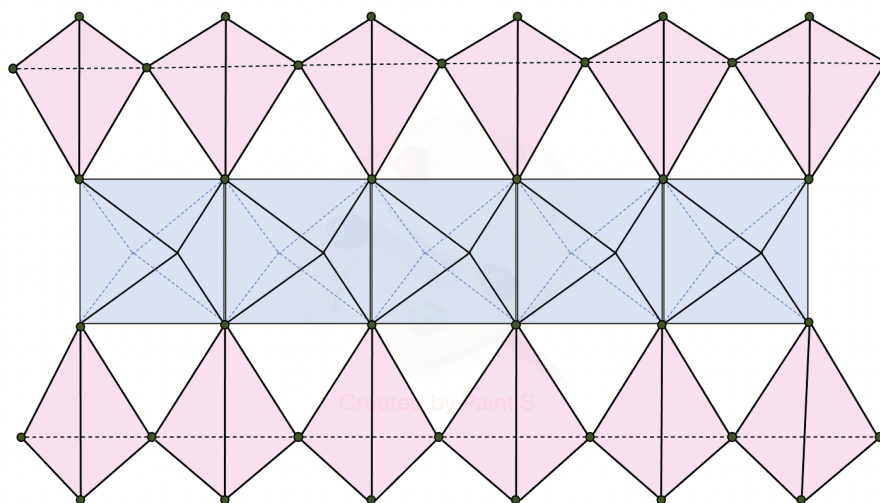
En leras sammansättning är komplex och dess fysikaliska och kemiska förhållanden återspeglar hur den bildats. Definitionen på lera är, ur en granulometrisk synvinkel, en fraktion på mindre än 1/125 mm av en detritus sten, oavsett sammansättning [47]. Där detritus är partiklar från berg som lossnat genom erosion och vittring. I Sverige delas leror in i två huvudkategorier, marint avsatta leror och leror från sedimentär berggrund [9]. Sedimentär berggrund finns på Gotland och Öland samt i Närke, Skåne, Västergötland, Östergötland och i området kring Siljan i Dalarna. Medan marint avsatt lera hittas längs väst- och östkusten i Sverige.

Naturligt avsatta leror återfinns sällan helt rena utan innehåller ofta föroreningar av andra mineraler eller organiskt material, vilket kan försvåra applikationer där höga krav ställs på homogenitet [12], [45]. Lerornas renhet beror på dess avsättningsmiljö.

Lermineral är kategoriserade i två grupper, 1:1- och 2:1-lermineral, efter deras mikroskopiska struktur [48]. Uppbyggnaden skiljer de två kategorierna åt där båda består av lager av tetraedriskt kiselskikt och oktaedriskt aluminium- eller magnesiumskikt. Hos en 1:1-lera är fördelningen mellan tetraeder- och oktaederskikt 1:1, se figur 2. 2:1-leror består istället av ett oktaederskikt bundet mellan två tetraederskikt, se figur 3.



Figur 2: Mikroskopisk struktur hos 1:1-leror; ett tetraederskikt och ett oktraederskikt.

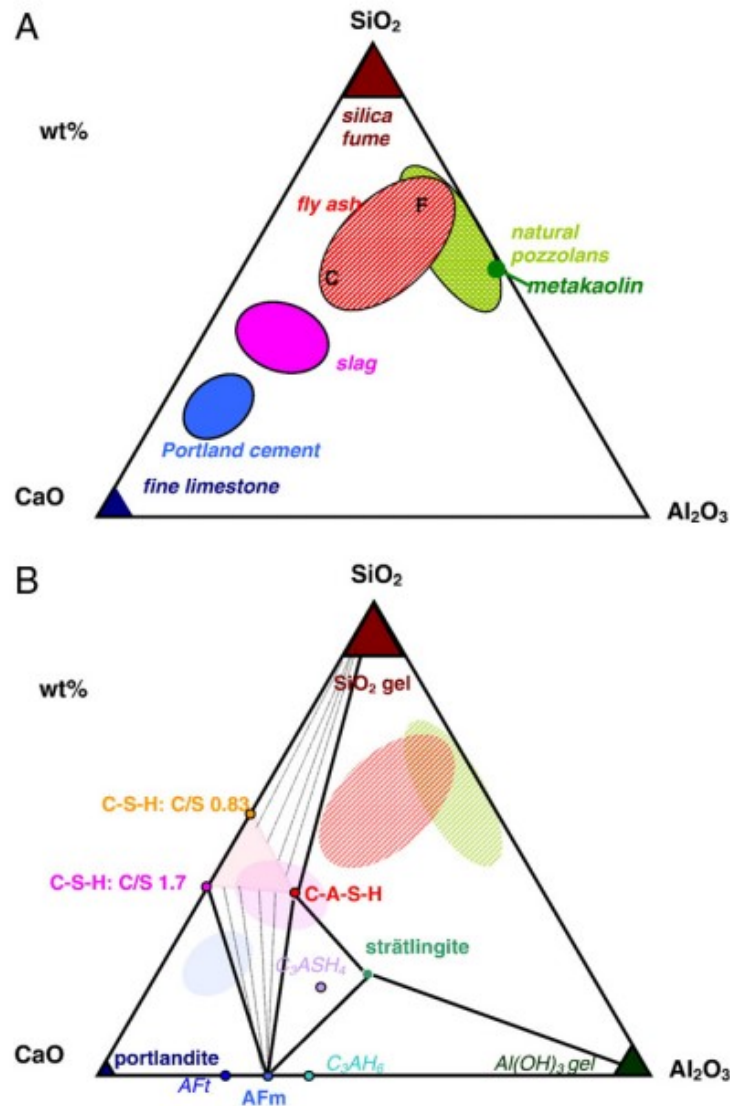


Figur 3: Mikroskopisk struktur hos 2:1-leror; ett oktraederskikt mellan två tetraederskikt.

Vanligt förekommande lermineral i jordskorpan är kaolinit, illit och smektit. Kaolinit består av ett lager tetraederskikt och ett lager oktaedrarskikt och är därmed en 1:1-lera [49]. Kaolinit återfinns i naturen i begränsad utsträckning och används inom keramiktillverkning och pappersindustrin, vilket försvårar tillgången och ger en annan prisbild än för andra leror [33]. Kaolinit expanderar inte vid kontakt med vatten och krymper inte vid uttorkning [49]. Den vanligaste lermineralen i Sverige är illit, vilken likt kaolinit inte får volymsförändringar vid kontakt med vatten [48]. Både illit och smektit är 2:1-leror. Dock expanderar smektit i kontakt med vatten.

2.7 Användning av lera som SCM

Lera är det cementlösa material som finns i tillräckligt stor kvantitet på global basis för att kunna fungera som ett etablerat SCM, i jämförelse med slagg och flygaska där volymerna i är mer modesta och kommer att försvinna i takt med omställningen av samhället [50]. Lera i cement kan öka hållfasthetstillväxten hos betongen och samtidigt minska dess utsläpp [28].



Figur 4: Möjliga sammansättningar med cementiösa egenskaper. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -diagram. Från [51]. Publicerat med godkännande av författaren.

Materialen, eller oxiderna som kan få cementiösa egenskaper, kräver rätt egenskaper och måste finnas i rätt kvantitet [29]. Sammantaget gör det att oxidsammansättningarna kommer att bestå av kisel, aluminium och/eller kalcium, till följd av jordskorpan sammansättning. Portlandcement ligger nära rent CaO , se figur 4. Ju närmare ren kalciumoxid, desto högre är CO_2 -avtrycket. Därav finns anledningar att undersöka andra sammansättningar. Aluminater, långt till höger i diagrammet, har goda egenskaper och kan reagera hydraulisk med vatten. Till följd av det höga aluminiuminnehållet är det dock dyrt och kan därmed inte konkurrera med portlandcement. Därav kvarstår material med högt kiselinnehåll, där lera är det material som finns tillgängligt i betydande kvantitet [50].

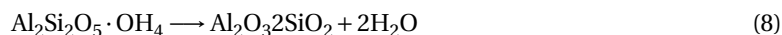
För att leror ska kunna användas som alternativt bindemedel och kunna reagera med cementet behöver lerorna aktiveras. Vid aktivering får lerorna pozzolana egenskaper och det kan ske genom termisk-, mekanisk- eller mekanokemiskbehandling [46].

En leras mineralogi påverkar dess reaktivitet [9]. Naturligt har leror mycket stabila strukturer och

därmed låg löslighet, vilket förklarar deras låga pozzolanitet då låg andel aluminium- och kiseljoner frigörs [45]. Beroende på minerologisk uppbyggnad erfordras olika metoder för aktivering av pozzolana egenskaper, därför är det intressant att veta vilka mineraler leran främst består av [9]. Reaktiviteten för de olika lermineralen är i fallande skala, kaloinit, smektit och illit [52]. Hydreringen sker tidigare än vid enbart användning av OPC. Även intensiteten är större, särskilt vid tillsats av kalk i cementet.

Vanligtvis aktiveras leror genom termisk behandling, så kallad kalcinering [46]. Pozzolana egenskaper uppnås när aluminiumsilikater når amorf- eller metastabilstruktur, det vill säga oordnad struktur till skillnad från sina tidigare kristallina struktur [45].

Termisk förbehandling och aktiviering sker i två steg. Det första är dehydrering, vilket innebär att vattenmolekyler i porer och mellan strukturer avgår [12]. I nästa steg dehydroxyleras materialet och hydroxidjoner avges med vatten som produkt. Exempelvis aktiveras kaolinit genom kalcinering och bildar metakaolin, se ekvation 8 [28]. Resultatet blir ett material med oordnade kisel och aluminiumatomer med pozzolana och latent hydrauliska egenskaper. Reaktionerna sker vid temperaturer mellan 700 – 800°C. Ytterligare ökning av temperaturen kan leda till att materialet sintras och därmed deformeras och förlorar sin reaktivitet [52]. För leror med 1:1-strukturer med ett metastadium sker dehydroxylering vid lägre temperatur, ca 400 – 600°C. Leror med 2:1-struktur kräver högre temperatur för att genomgå fasförändring. Det här försvårar optimal kalcinering av leror bestående av olika lermineral med stor skillnad i aktiveringstemperatur. Likväl har 2:1-leror högre grad av kristallinitet och är därmed mindre reaktiva.



Mekanisk aktivering ger förutom uppenbar reducering av partiklarnas storlek, vilket ger ökad ytarea, även förändring av den kristallina strukturen [46]. Vid mekanisk behandling pulveriserar materialet och partikelformen förändras, vidare bryts interatomära bindningar och partiklarna får ökad ytenergi. I nästa steg sker interaktioner och kemiska reaktioner mellan de krossade och utspridda partiklarna, där återkristallisering och omstrukturering sker, vilket medför ökade atomära spänningar och potentiell energi, vilket i sin tur leder till ökad kemisk reaktivitet. Mjuka material likt lera blir mycket fina vid malning, vilket kan leda till försämrad arbetbarhet [52].

Aluminiumsilikaterna i de kalcinerade lerorna reagerar med portlandit och bildar CSH, CASH (CSH innehållande aluminium) och kalciumaluminathydrater CAH, se ekvation 9 och figur 4 (A) [9], [28].



Aluminatreaktionen sker efter de dominerande silikatreaktioner och ses som en ytterligare en pik [33]. Reaktionen sker i den interfaciella övergångszonen, interfacial transition zone (ITZ), mellan cementpastan och ballastmaterialet [28]. ITZ innehåller ofta en hög koncentration av stora, kristallina

portlanditpartiklar, vilket kan leda till områden med högre porositet och lägre hållfasthet. Vid tillsättning av leror kan IZT förfinas och hållfastheten öka. Dels kan hållfastheten öka via pozzolana reaktioner och bildande av CSH, dels via fillereffekt och dels genom snabbare hydrering. Vid närvaro av kalk kommer CAH att reagera och bilda hemi - eller monokalciumkarbonataluminater, C_4ACH , se ekvation 10.

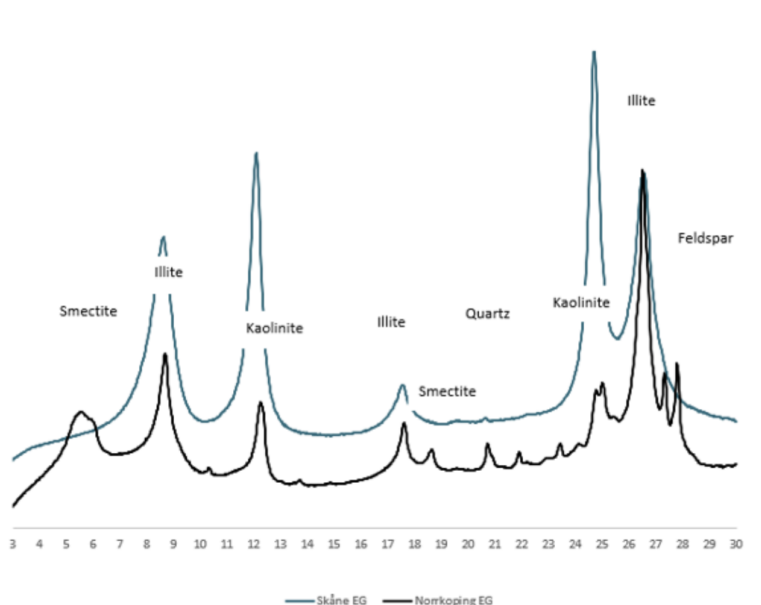


Andelen tillsatt gips kan behöva justeras beronde på mineralsammansättning i lerorna för att inte oönskade produkter skall bildas, se ekvation 4. OPC innehåller gips och vid mineralsubstitution kan förhållandet mellan gips och C_3A minska samtidigt som hastighet för sulfatutfällning ändras [33].

2.8 Leror som undersöks

Lerorna som används i studien är från Ängelholm, Skåne, respektive Norrköping, Östergötland. Leran från Skåne är från en sedimentär bergart och den från Norrköping är marint avsatt.

Mineralsammansättningen för lerorna som används i den här studien undersöktes och karaktäriserades i en tidigare utförd studie av institutionen för arkitektur och samhällsbyggnad vid Chalmers tekniska högskola. Metoden var X-Ray Diffraction (XRD), se avsnitt 2.9.2, och resultatet visas i figur 5 nedan. Leran från Ängelholm innehåller framförallt höga halter av kaolinit, men även illit och smektit. Leran från Norrköping innehåller framför allt stora mängder av illit, men även kaolinit och smektit.



Figur 5: Resultat från XRD-analys av lera från Skåne och Norrköping, utförd av Institutionen för arkitektur och samhällsbyggnad vid Chalmers tekniska högskola.

Utöver tidigare nämnda lermineral visar resultatet från XDR-analysen att lerorna även innehåller

mineralerna kvarts och fältspat. Föroreningar som de här kan påverka lermineralernas pozzolana aktivitet och därmed lerans reaktivitet. Kvarts i lera av kaolinit har visats bidra till en ökad pozzolan aktivitet hos kaoliniten om leran mekaniskt aktiveras genom lång malning [53]. Då agerar kvarts som ett ytterligare medium som hjälper till att pulverisera leran.

Vidare undersöktes även oxidkomposition för respektive lera i tidigare studie av institutionen för arkitektur och samhällsbyggnad vid Chalmers tekniska högskola, se tabell 1. Analysen gjordes med ICP-MS, se 2.9.1. Lerorna innehåller störst andel kiseloxid, SiO_2 , över 50% och aluminiumoxid, Al_2O_3 , över 15%. Järn-, kisel och aluminiumoxid utgör över 70% av lerorna och de kan därmed klassas som pozzolana [12]. Lost On Ignition (LOI) indikerar utöver eventuella avgivna föreningar innehåll av organiskt material, vilka kan förlänga bindetiden.

Tabell 1: Oxidkomposition för respektive lera

Oxid	Skåne (vikt-%)	Norrköping (vikt-%)
SiO_2	50,5	51,8
Al_2O_3	15,55	18,35
Fe_2O_3	6,7	9,55
CaO	6,62	1,32
MgO	2,63	3,34
Na_2O	1,36	1,7
K_2O	3,85	4,42
Cr_2O_3	0,016	0,019
TiO_2	0,77	0,87
MnO	0,09	0,11
P_2O_5	0,17	0,15
SrO	0,01	< 0,01
BaO	0,06	0,08
LOI	11,2	8,15
Totalt	99,53	99,86

2.9 Analysmetoder

Den här rapporten använder resultat från ett antal olika analysmetoder. I följande avsnitt följer en kort förklaring till ICP-MS, som används för att identifiera vilka oxider leran innehåller, XRD, som ger lerans mineralsammansättning och kalorimetri som visar bindemedlens hydreringsprocess genom att mäta avgiven värme.

2.9.1 Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - för bestämning av oxidinnehåll

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, eller ICP-MS som det ofta kallas, är en metod som används för att med stor noggrannhet analysera vilka ämnen ett prov innehåller. Den kan upptäcka ämnen på både ppm (parts per million) skala till det betydligt mindre ppt (parts per trillion) [54].

Utformningen av en ICP-MS maskin kan variera men i stora drag är processen den samma. Ett prov i vätskeform pumpas in till en nebulisator som sprider provet till en argongas blandad aerosol [54]. Sedan förs provet in i en plasmafackla ("plasma torch") där aerosolen blir till plasma (ca 10000°C [54]) för att bilda de positiva joner som kan upptäckas av en detektor.

Jonerna leds vidare in i det som kallas masseseparationsanordningen. Den har till uppgift att endast släppa igenom partiklar med ett visst förhållande mellan massa och laddning till detektorn [54]. Detektorn omvandlar den infallande jonstrålen till en elektrisk signal som kan tolkas till en jon-koncentration utefter kalibreringsstandarder.

Med hjälp av den här metoden kan det, bland många andra användningsområden, mätas hur stor viktprocent olika oxider står för i ett prov med till exempel lera.

2.9.2 X-Ray diffraction (XRD) - för bestämning av lermineral

X-Ray diffraction, röntgenkristallografi är en kvantitativ analysmetod som används för att bestämma kemiska och mineralogiska innehåll av de studerade materialen [45] Metoden används för att identifiera strukturer och enskilda faser i kristalina material.

För att utföra en XRD-mätning utsätts ett prov för röntgenstrålning vid olika vinklar och strålarna reflekteras från provet i olika riktningar [55]. De reflekterade strålarna fångas upp av en detektor och omvandlas till elektriska signaler. Mönstret av signalerna kan sedan användas för att analysera provet, genom att identifiera de olika reflektionerna och jämföra dem med referensdata för kända kristallstrukturer.

2.9.3 Kalorimetri - för analys av hydreringskinetik

En kalorimeter är en apparat som används för att mäta den värme ett prov avger när det av någon anledning får en ändrad inre energi [56]. Specifikt används det inom bindemedelsforskning för att avgöra reaktionshastigheten för de exoterma reaktioner bindemedel genomgår när de stelnar [57]. För att få korrekta kvantitativa data är det avgörande att provmängden är känd [56]. Det bestäms enklast genom att provmaterialet vägs, men kan erhållas på andra sätt så som med volym, tryck eller flöde.

Kalorimetriska mätningar skall göras vid konsant temperatur, isoterma förhållanden, och därför är en viktig del av hur en kalorimeter fungerar att den hela tiden kompenserar för den avgivna värmen från proverna för att inte själv öka i temperatur [56]. Det är också av betydelse att inga yttre faktorer stör processen så som värmeläckage eller smuts på provbehållarna då utrustningen är mycket känslig.

3 Metod

Det här arbetet kommer fokusera på en empirisk studie men vissa frågeställningar besvaras huvudsakligen genom litteratursökning. Studien ämnar till att bland annat överskådligt undersöka vilka leror och sammansättningar som finns tillgängliga i Sverige och dess egenskaper i betong för att avgöra om det är ett alternativ på industriell skala. Fokus kommer ligga på leror från de områden på vilka den empiriska studien utförs; Ängelholm och Norrköping.

Miljöanalysen kommer att göras med litterära data och kemiska samband. Miljöanalysens kvantitativa del görs genom att beräkna CO₂-ekvivalenter för de olika lerorna och blandningarna. Beräkningarna begränsas till att endast omfatta malning och kalcinering av lera och gjutning av murbruk och jämföras med motsvarande steg för ren portlandcement. Övriga faktorer som till exempel miljöpåverkan i den lokala miljön där leran bryts, transporter och liknande diskuteras mer kvalitativt.

Den empiriska studien omfattar de två lerorna från Skåne (Ängelholm) och Norrköping, som nämnts i 1.2 Avgränsningar, och skillnaden mellan att använda kalksten eller musselskal som källa till kalk. För de två lerorna kommer ett antal olika procentsatser av cement och lera testas i två olika hållfasthetstester och med isoterm kalorimetri. För att kunna användas som SCM behöver lerorna förbehandlas i flera steg innan de är klar att användas vid gjutning i cementblandningarna. Processen beskrivs i avsnitt 3.3 Förbehandling.

Hållfasthetstesterna kommer att bestå av utvärdering av tryck- och böjhållfasthet för prismor av murbruk. Murbruk liknar betong men har endast ballast under 4 mm kornstorlek vilket gör det enklare att arbeta med på laboratioreskala och är därmed standard för provförsök. De mindre partiklarna gör att murbruk genomgående är mindre hållfast än betong. För varje sammansättning som ska undersökas kommer det att gjutas totalt tolv prismor med dimensionerna 16x4x4 cm. Det här görs i fyra omgångar som kommer att testas olika långt efter gjutning för att avgöra hur hållfasthetstillväxten ser ut. Varje prisma kommer att böjtestas och böjprovet ger i sin tur upphov till två delar som båda tryckhållfasthets-testas. De sammansättningar som kommer att testas anges i tabell 2 under 3.1 Materialberäkningar.

Vidare görs undersökningar av den avgivna värmen under härdning med hjälp av en isoterm kalorimeter. En större mängd avgiven värme indikerar större reaktivitet.

3.1 Sammansättningar och materialberäkningar

Det första steget i arbetet med den empiriska studien var att avgöra vilka procentsatser som är intressanta att undersökas för de bindemedel som testades. De sammansättningar som testades finns listade i tabell 2.

Tabell 2: Tabell över de testade bindemedlens sammansättning

Bindemedel	OPC (vikt-%)	Lera (vikt-%)		Kalk (vikt-%)		Sulfat (vikt-%)
		Norrköping (NC)	Skåne (SC)	Industriell	Pulveriserat musselskal	
Ref	100	–	–	–	–	–
B1	50	48,5	–	–	–	1,5
B2	50	–	47	–	–	3
B3	54	30	–	15	–	1
B4	54	30	–	–	15	1
B5	53	–	30	15	–	2
B6	53	–	30	–	15	2
B7	44	40	–	15	–	1
B8	44	40	–	–	15	1
B9	43	–	40	15	–	2
B10	43	–	40	–	15	2
B11	34	50	–	15	–	1
B12	34	50	–	–	15	1
B13	33	–	50	15	–	2
B14	33	–	50	–	15	2

Det första testet, det kallat Ref, är en referens som gjordes med endast cement för att kunna kontrollera hur de lerblandade alternativen jämför sig med rent portlandcement. Cementet som användes här var ett portlandcement från Heidelberg Materials Cement Sverige (f.d. Cementsa) av typ CEM I 52,5 R tillverkad i Slite [58]. Angivet för produkten är att 94% av partiklarna är mindre än 32 μm .

Bindemedel B1 och B2 är 50/50-blandningar av OPC och lera utan någon tillsatt kalk. De kan ses som en kontroll för vilken betydelse leran och frånvaron av kalk har för hållfasthetsutvecklingen. Notera dock att för alla blandningar innehållande lera tillsattes kalciumsulfat i form av gips ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) för att förhindra oönskade reaktioner i första fasen av hydrering, som kan leda till sprickor och nedsatt hållfasthetstillväxt [59]. Mängden gips baserades på tidigare forskning utförd på institutionen för arkitektur och samhällsbyggnad vid Chalmers tekniska högskola som visar på hur mycket gips som är optimalt för de givna lerornas specifika sammansättningar.

B3 till B6 har ungefärliga proportionerna 50:30:15 av OPC, lera och kalk. Det här baserades på *Limestone Calcined Clay Cement* som ofta betecknas LC3. LC3 är en etablerad produkt gjord på aktiverad lera innehållande kaolinit och kalk. LC3 har proportionerna 50:30:15 med resterande mängd gips [60]. Därför skulle de här proportionerna kunna vara passande i den här undersökningen även om Norrköpingsleran inte innehåller lika mycket kaolinit som den från Skåne. För de bindemedel som testades justerades andelen gips dock till den optimala mängden för lerorna och de återstående vikt-

procenten fylldes ut med cement för att få de exakta procentsatserna.

B7 till B10 har likt B1 och B2 lika stor del OPC som lera, men här ersattes 15 viktprocent med kalk. Blandningen är av intresse att undersöka för att studera kalkens inverkan på bindemedlet och speciellt de fördelar som nämns i bakgrunden under 2.3 Kalk i Cement. Där bland minskat CO₂-utsläpp och eventuellt som en accelerator till cementhydratiseringen. Att inte mer än 15 viktprocent ersattes var för att det som tidigare nämnts är vid den gränsen som kalken kan börja påverka hållfastheten negativt. Vidare kan ökad mängd lerinblandning som medför lägre andel OPC få effekt på hållfastheten då minskad mängd portlandit bildas, vilket vidare kan hämma de pozzolana reaktionerna av lerorna.

B11 till B14 har proportionerna 30:50:15 av cement, lera och kalk. Här ersattes ännu mera av cementet med lera för att testa gränserna för hur mycket lera som kan substitueras in innan det negativt påverkar hållfastheten på betongen.

Utifrån sammansättningarna i tabell 2 kan mängden material som krävs beräknas. Först bestäms att förhållandet mellan bindemedel, vatten och aggregat är 1:0,5:3 för samtliga tester i enlighet med Svensk Standard SS-EN 196-1:2016 [61].

Prismorna som göts hade måtten 4x4x16 cm, vilket även gav volymen som behövde fyllas. För att avgöra hur stor del av volymen som skall tas upp av respektive del så dividerades den totala volymen med summan av volymproportionerna för att få ut att en proportionandel. Bindemedlens densitet varierar beroende på vad och hur mycket som ingår och därför krävs det att det framtas en densitet för totala bindemedlet utifrån densiteten från de enskilda materialen. De ingående densiteterna viktades med önskad masshalt, w , och summerades enligt ekvation 11 för att få totala bindemedlets densitet. Alla densiteter som användes i beräkningarna listas nedan i tabell 3.

$$\rho_{binder} = \sum_i w_i \rho_i \quad (11)$$

Tabell 3: Densiteter för samtliga material

Material	Densitet ($\frac{g}{cm^3}$)
OPC	3,08
NC lera	1,60
SC lera	1,60
Gips	2,70
Kalk	2,70
Musselskal	1,25

Med hjälp av volymen, densiteten och aktuell masshalt beräknades massan för bindemedlet och dess ingående komponenter. Utifrån bindemedlets totala vikt skalades vidare massan sand och vatten.

Slutligen beräknades den totala åtgången för tre prismor vid fyra tillfällen. Beräknade värden hittas i bilaga A.

Den här metoden att beräkna nödvändig massa leder dock i vissa fall till att för lite material för att fylla formarna erhålls. För vidare kommentarer angående det här, se bilaga B.

3.2 Beräkning av CO₂-utsläpp från cementblandningar

För beräkningar av koldioxidutsläpp gjordes en förenklad och avgränsad LCA (Life Cycle Analysis). Uppskattningen av hur mycket CO₂ de olika bindemedlen avger begränsades till endast omfatta processen för framställning av materialen. Den inkluderar inte brytning eller transporter och inte heller beaktas eventuell påverkan av betongens karbonatisering under dess livstid. Gipsets påverkan togs inte heller i beaktning då det utgör en mycket liten del av det totala bindemedlet.

För att beräkna kg CO₂-ekv/ton bindemedel för de olika bindemedlen behövs motsvarande siffror för de ingående materialen; CEM I, kalcinerad lera, kalksten och musselskal.

CEM I och kalksten är vanligt använda material och det var därför möjligt att plocka direkta värden. De värden som här antogs för produktion (exkluderat brytning och transport) var 720 kg CO₂-ekv/ton för CEM I och 70 kg CO₂-ekv/ton för kalksten [7].

För behandling av musselskal finns ingen vedertagen utrustning eller metod. Men då den kan liknas vid kalksten både till hur den förbereds (endast malning och siktning) och innehåll så antogs utsläppen vara ungefär de samma. Här betraktas bara musselskalen som restprodukt och ingen hänsyn tas till koldioxidutsläpp associerade till odlingsstadiet. Inte heller rengöring av skalen kunde uppskattas då det i dagsläget inte finns några uppskattningar för vad en sådan process skulle kunna innebära.

För kalcinering och malning av leran krävdes flera uppskattningar och beräkningar. Kalcinering av kaolinit (återfinns huvudsakligen i Skåneleran) vid 800°C har ett minsta energibehov på 1513 kJ/kg [52] och eftersom att lerorna kalcineras vid samma temperatur antogs att energibehovet är liknande för båda typerna av leror. Den här energin innefattar dock inte energin som krävs för att torka leran, men eftersom den ursprungliga vattenhalten inte är känd bortsågs den från i det här fallet. Beroende på hur mycket vatten leran innehåller kan torkningen dock spela en väsentlig roll för energiåtgången och i vissa fall kan torkningen till och med kräva mer energi än kalcinering [52]. Uppvärmningen av leran antogs vidare ha en termisk verkningsgrad på 0,7 [52] och antogs göras med förbränning av diesel som ger utsläpp på ca 259 kg CO₂/MWh [62]. Utifrån det här beräknades utsläppen för kalcinering av lera till 156 kg CO₂/ton lera.

Malningen modellerades efter en industriell kvarn [63] med lämpliga specifikationer för parametrar så som partikelstorlek. Kvarnen approximeras till att kräva en energitillförsel på 10 kWh/ton material [63] och drivas med svenskproducerad el vilket har en miljöpåverkan på 13 kg CO₂-ekv/MWh [64].

De ovanstående värdena skalades sedan mot sammansättningarna för att erhålla kg utsläppt CO₂ per

ton bindemedel och procentuell minskning jämfört med OPC-referensen.

3.3 Förbehandling av material

Som tidigare nämnts behöver vissa av de ingående materialen i bindemedlena förbehandlas innan användning. Framför allt är det här relevant för leran, kalkstenen och musselskalen.

3.3.1 Förbehandling av lera

Förbehandlingen av lera utfördes i följande steg:

1. Torkning - Lera torkades i ugn vid låg temperatur för att avlägsna fukt.
2. Malning - Lera maldes i en kulkvarn för att finfördela materialet inför kalcinering.
3. Kemisk aktivering - Lera hettades upp till 800°C för att öka dess reaktivitet, den kalcinerades.
4. Siktning - Den malda produkten siktades till industriell standard.
5. Mekanisk aktivering - Intensiv malning gjordes för att öka dess reaktivitet.

Notera att det sista steget av mekanisk aktivering endast utfördes för en uppsättning av hydreringstester och inte för hållfasthetstesterna. På grund av begränsad tidsåtgång var det inte var möjligt att intensivt mala den mängd lera som krävdes för hållfasthetstesterna. Dock ger undersökning av mekaniskt aktiverad lera endast i hydreringstesterna en indikation på hur metoden påverkar reaktiviteten. Hydreringstesterna utfördes två gånger för varje bindemedel, en gång utan och en gång med mekaniskt aktiverad lera.

Torkningen för att avlägsna fukt från lera gjordes genom att leraggregat fördelades för hand i en form som sedan placerades i en ugn vid temperaturen 100°C i cirka 48 timmar. Efter 24 timmar togs formen ut för att kunna dela upp aggregaten i mindre bitar med en hammare, för att påskynda och möjliggöra den kvarvarande torkningen. Figur 6 visar lera innan och efter krossning.



Figur 6: Lera efter 24 h torkning innan (höger) och efter (vänster) krossning.

När leran torkats maldes den till ett pulver i en kulkvarn ("Planetary ball mill") av modell PM100 från Retsch. Leran maldes i satser om upp till cirka 300 g torkad massa och kulantal anpassades till 15 gram material per kula. Kulorna är gjorda av rostfritt stål och väger 16,5 gram styck. Malningen pågick i fem minuter och utrustningen rengjordes efter varje omgång. För att rengöra behållaren och kulorna maldes sand i 2 minuter och torkades sedan av med papper och isopropanol.

Den kemiska aktiveringen utfördes genom att den torkade leran placerades i en djup form gjord för att klara av höga temperaturer. Ugnen (More than heat 30-3000°C av Nabertherm) hettades upp från rumstemperatur till 800°C och hölls vid den temperaturen i 1 timme innan den sakta fick återgå till en temperatur under 100°C vid vilken formen kan plockas ut och hanteras. Efter kalcinering har lerans färg skiftat från gråaktig till en mer tegelröd nyans, vilket kan iakttas i figur 7.



Figur 7: Lera efter malning och kalcinering (i bakgrunden syns torkad och krossad lera med samma färg som leran har innan kalcinering)

Efter kalcinering siktades leran i satser om cirka 500 gram för att erhålla ett material med homogen partikelstorlek på mindre än 75 mikrometer. Under den första siktningen för båda typerna av lera utfördes även mätningar för att skapa kornfördelningskurvor för den malda produkten. Leran vägdes före siktning och efter 15 minuters kraftig skakning vägdes hur mycket material som passerats genom respektive sikt. Leran siktades genom siktar med maskvidderna; 2000, 500, 125 och 75 mikrometer. Med hjälp av det här avgjordes sedan massandelen som passerat ett givet lager och redovisas i graferna 29 och 30 i bilaga C.

Efter den första siktningen användes endast siktar med maskvidd 125 och 75 mikrometer. Det här för att undvika materialförlust orsakad av att maskorna sätts igen på den finaste nivån. Materialet siktades för att få en mer liknande fördelning och storlek till cementet (referensen) och därmed minska antal parametrar som kan komma att påverka hydreringen. För industriella ändamål önskas att allt material skall vara mindre än 75 mikroner för att uppnå en bättre tidig hållfasthetsutveckling [65]. Det här är

fördelaktigt då leror allmänt förväntas ha långsammare hållfasthetsutveckling än OPC.

3.3.2 Förbehandling av musselskal och kalk

Musselskalen som användes kom från ett tidigare kandidatarbete vid institutionen för Arkitektur och Samhällsbyggnadsteknik [16]. Därför fanns det tillgång till musselskal som redan var delvis behandlade. Musselskalen har rengjorts med vatten och en stålborste innan torkning i en 105°C ugn och därefter krossats grovt och siktades till en partikelstorlek mindre än 5 mm.

För att uppnå samma partikelstorlek som för resterande bindemedel, partiklar mindre än 75 μm , siktades musselskalen och kalken ytterligare på samma sätt som för lerorna. Det framkom dock att mer av kalken kom igenom de minsta hålen om den siktades för hand i mindre satser. Därför siktades även en del av kalken på det här sättet istället för med siktnmaskin.

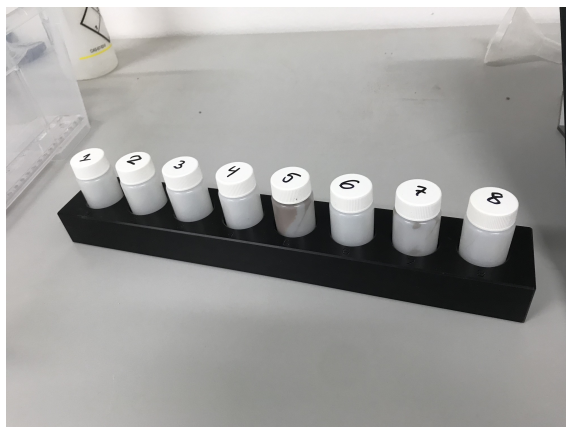
3.4 Analys av hydreringskinetik

För hydreringstesterna användes kalorimetern Calmetrix I-Cal Flex. Den har åtta oberoende kanaler som kan testa prover på upp till 20 ml [57] och var här konfigurerad till en konstant temperatur på 20°C.

För de här testerna användes endast bindemedel och vatten, ingen sand. Vct var 0,5 likt tidigare nämnda tester. Mängden material som krävdes för den här typen av tester är betydligt mindre, vilket är en av metodens stora fördelar eftersom det därför är mindre arbetsintensivt. Metoden användes därför för de ytterligare testerna som gjordes med mekaniskt aktiverade leror.

De femton bindemedlen testades två gånger. En med mekanisk aktivering av leran och en utan, proverna med mekanisk aktivering benämns enligt samma princip med ett index G.

Materialmängden beräknades utifrån att 10 gram torrt bindemedel önskades för alla kombinationer och vägdes upp i plastampuller innan vatten tillsattes. Blandningen rördes om för hand i 30 sekunder tills en homogen blandning erhöles. Sedan vibrerades provet i 30 sekunder för att efterlikna gjutningsprocessen för prismorna, här med hjälp av en mindre vibrerande platta. Ampullerna markerades slutligen med nummer 1-8 enligt figur 8.



Figur 8: Färdiga och märkta prover för hydreringstester

Proverna sänktes sedan ner i kalorimetern så effektivt som möjligt för att minimera störningar från omgivningen. Kalorimetern kalibrerades med vikterna av de ingående materialen och mätningarna pågick sedan i 168 timmar (7 dygn).

Den kalorimetriska undersökningen ger data på den totala avgivna, ackumulerade, värmen (Joule) och effekten (Watt) mot tiden angivet i dagar. Resultatet normeras med massan bindemedel i varje prov.

3.5 Utförande av hållfasthetstester

För att lerblandad cement skall vara ett bra alternativ till ren portlandcement behöver den ha liknande eller bättre hållfasthetsegenskaper. För att undersöka det här utfördes två typer av hållfasthetstester som testade tryck- och böjhållfasthet för prismor av murbruk. Testerna utfördes efter 3, 7, 28 och 56 dagars tid för tre prismor av varje bindemedel i enlighet med Svensk Standard 196-1:2016 [61].

3.5.1 Gjutning av prismor

Gjutningen gjordes i fyra omgångar och samma process utfördes för alla bindemedel. Först vägdes sand, vatten och materialen till bindemedlet upp i separata bunkar.

Bindemedlets komponenter hälldes i omblandaren och blandades på låg hastighet i 60 sekunder för att erhålla en homogen produkt. Efter det tillsattes vattnet under 30 sekunders fortsatt omblandning på låg hastighet (figur 9).



Figur 9: Omblandning av bindemedel och vatten

Sedan tillsattes sanden följt av ytterligare 30 sekunders omblandning på låg hastighet följt av hög hastighet i 30 sekunder till. Blandaren stängdes av och sidorna av bunken skrapades för att se till att inget material fastnat innan det slutligen blandades på hög hastighet i 60 sekunder till.

Det färdigblandade murbruket (figur 10) skopades sedan ner i en form som penslats med formolja. Formen fylldes till brädden innan den placerades på en vibrerande platta för att kompaktera

materialen och få ut eventuella luftbubblor. Vid behov tillsattes mer material som vibrerades ned i omgångar tills formen är helt full och materialet har en slät yta. Därefter täcktes formen med plastfolie och ställdes att härda i rumstemperatur.



Figur 10: Färdigblandat murbruk

Efter ungefär tre dagar togs prismorna ur formarna och märktes med vilket bindemedelsinnehåll, vilken testomgång och A, B eller C för att skilja på de tre olika prismorna. Två olika typer av former användes för gjutningen, återanvändbara i metall och frigolitformer för engångsansvändning, i övrigt lika. Figur 11 visar prismor innan och efter de tagits ut ur metallformen och märkts.



Figur 11: Vänster; prismor i metallform. Höger; Märkta prismor ur form.

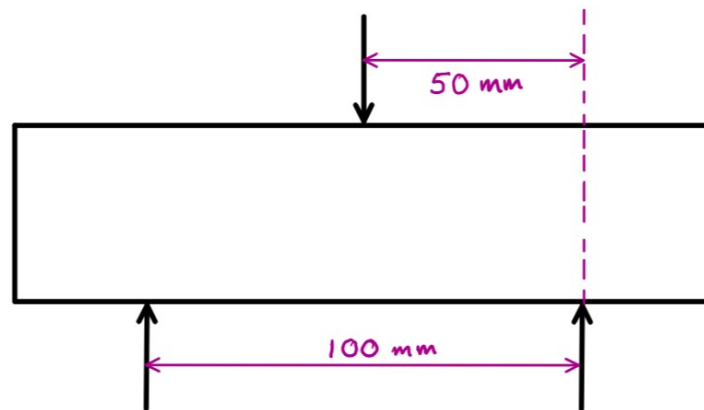
De märkta prismorna placerades sedan i en behållare med vatten så att de var helt täckta för fortsatt hydrering tills dess att hållfasthetstesterna skulle utföras (figur 12).



Figur 12: Märkta prismor i vatten för fortsatt hydrering

3.5.2 Utförande av böjhållfasthetstest

Efter utsatt antal dagars hydrering testas först prismornas böjhållfasthet. Prismorna fästs i provhållaren på apparaturen där de spänns fast med tryck på tre olika punkter, två på provets bottenyta 100 mm isär och den tredje mitt emellan de två på ovansidan (se figur 13).



Figur 13: Diagram från sidovinkel för mekanism av böjhållfasthetstest

Provets totala längd mättes innan testet startades. Under testet ökas successivt trycket på mittpunkten tills provet går av och trycket kan avläsas på mätskalan. Ett exempel på ett utfört test syns i figur 14.



Figur 14: Böjhållfasthetstest av ett murbruksprisma

För varje bindemedel testades tre prismor och medelvärdet av böjhållfastheterna beräknades. Medelvärdena ställs sedan i förhållande till referensprovet och all data redovisas som relativ böjhållfasthet.

3.5.3 Utförande av tryckhållfasthetstest

Efter utförda böjhållfasthetstester mättes prismhalvornas medelbredd, medelhöjd och medellängd. Det gjordes för att kunna justera tryckytan mot de faktiska måtten på prismorna då höjden på proven varierade något mellan de olika satserna.

Efter längdmätning placerades prismorna i tryckpressen mellan två tryckplattor med storleken 40x40 mm enligt figur 15. Prismorna positionerades så att de två ytor som legat mot formens långsidor och därmed är slätast var i kontakt med pressen. Genom att utsätta prismorna för successivt ökat tryck tills dess att det bildades sprickor eller prismat gick sönder. Efter det kunde den maximala kraften utläsas och med den justerade tryckytan på 40 mm gånger höjden på prisma avgjordes maxtrycket.



Figur 15: Tryckhållfasthetstest av ett murbruksprisma

Eftersom tryckhållfasthetstesterna utfördes på båda halvor av prismorna så erhöles här dubbelt antal mätvärden för varje bindemedel. Vidare önskades resultaten betraktas utan inverkan från

avvikande extremvärden. För att beakta det här beräknades ett medelvärde utifrån de värden som låg inom interkvartilintervallet $\pm 1,5 \cdot IQR$. Likt för böjhållfasthetstesterna sattes de här medelvärdena i relation till medelvärdet för referensprovet för att erhålla relativ tryckhållfasthet för de olika bindemedlen.

4 Resultat

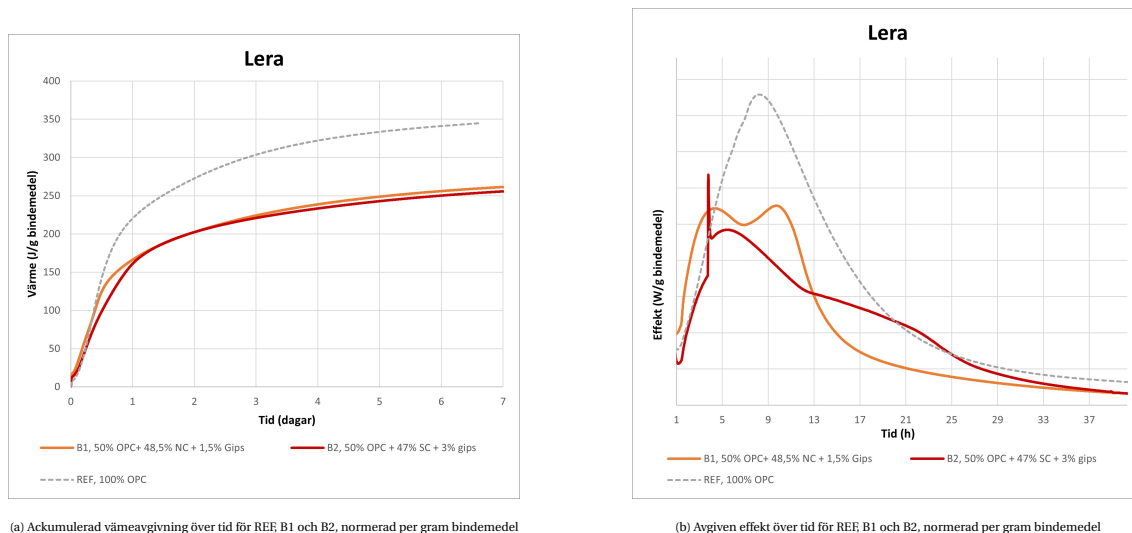
De resultat som här kommer att presenteras är huvudsakligen värmeutvecklings- och effektkurvor från de kalorimetriska testerna, data från hållfasthetstesterna och den approximerade CO₂-reduceringen.

Graderingskurvor för kornstorlek mellan 75 μm och 2 mm redovisas i bilaga C. Det som är av betydelse är att ca 36% av Norrköpingsleran och 47% av Skåneleran kan förväntas ha mindre partikelstorlek än 75 μm efter malning. Det här indikerar att 1:1-lera är mer lättmald än 1:2-lera, vilket kan påverka dess reaktivitet. För att dra adekvata slutsatser avseende dess partikelstorlek och reaktivitet respektive malningsegenskaper krävs vidare studier.

4.1 Hydreringskinetik för undersökta cementblandningar

För samtliga bindemedel skedde de huvudsakliga reaktionerna inom 30 timmar, för att därefter ske med låg intensitet utan tydliga piken. För att bättre visualisera resultaten begränsades därför effektkurvan till att visa resultatet fram till 40 timmar för samtliga figurer. Den allra första piken är inte av betydande intresse för att studera bindemedlens reaktioner och har därför även den valts att bortses från genom att sätta grafernas startvärde till 1. I följande resonemang benämns därför det som tekniskt sett är andra piken som den första piken och på samma sätt så förskjuts numreringen även på efterföljande piken.

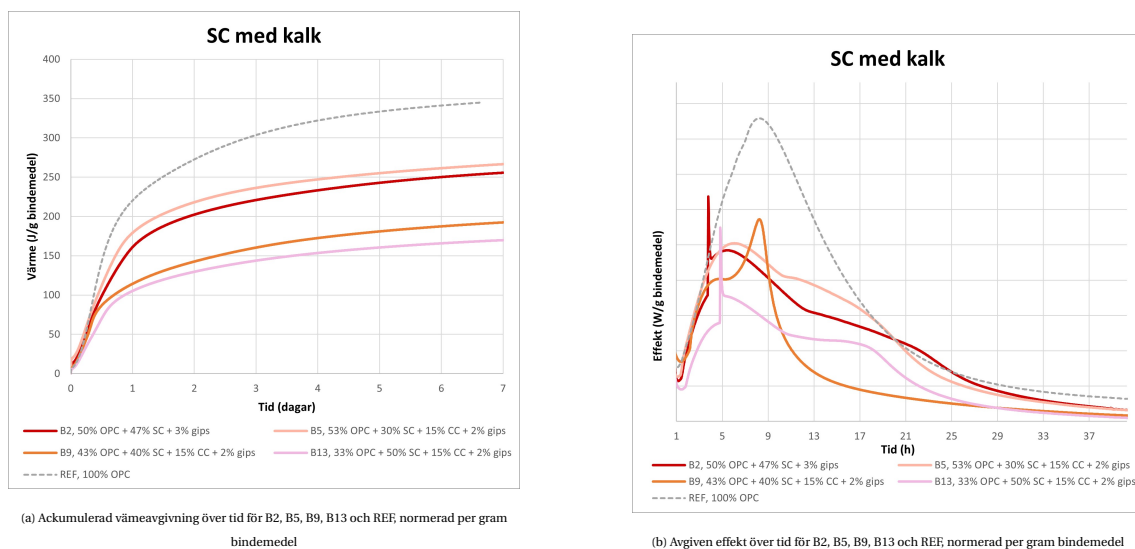
Resultatet från hydreringstesterna visar att såväl SC som NC ger lägre ackumulerade värmeavgivning över 7 dagar än OPC, se figur 16. Dock B1 visar något tidigare hydrering än OPC. Både B1 och B2 ger en tydlig andra pik. För provet innehållande Skånelera, B2, sker den andra piken innan den första piken fullt utvecklats.



Figur 16: Jämförelse av hydreringskinetik mellan lera och OPC.

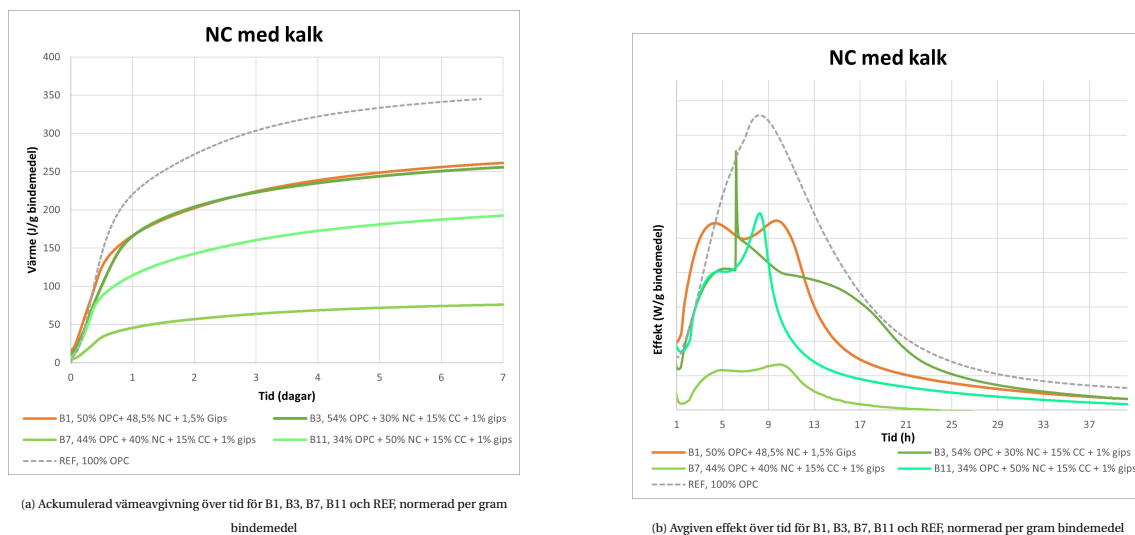
För SC med kalk adderat nås högst värmeavgivning vid partiell substitution vid 30% för att därefter avta för följande substitutioner, se figur 17. Vidare visar resultatet att enbart för 30% lera med tillsatt kalk nås större värmeavgivning än vid enbart tillsatt lera. Vid högre andel lera i provet avtar den första piken,

silikatpiken, i intensitet i fallande skala.



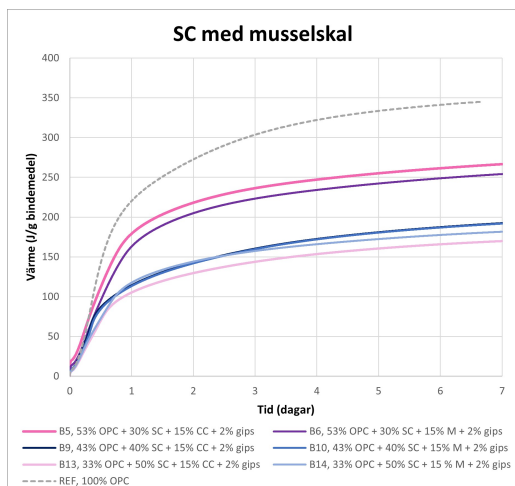
Figur 17: Jämförelse av hydreringskinetik mellan Skånelera med och utan tillsatt kalk

För NC med kalk adderat nås likande ackumulerad värmeavgivning efter sju dagar med 30% lera som för blandningen med enbart lera och OPC, se figur 18. Noterbart är att värmeavgivningen är högre för 50% än för 40% lerinnehåll, där blandningen med 40% når mycket låg reaktivitet.

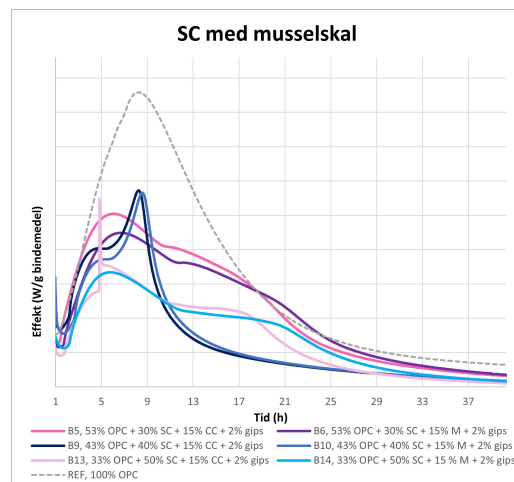


Figur 18: Jämförelse av hydreringskinetik mellan Norrköpingslera med och utan tillsatt kalk

Vidare visar resultatet att för SC med musselskal adderat fås liknande värmeavgivning som med kalk adderat, se figur 19. Noterbart är att för 50% lera visar blandningen med musselskal högre och mer intensiv första pik än för 50%-lerblandningen med kalk, samt lägre intensitet på andra piken. Dessutom är den första piken färdigutvecklad vid begynnelsen av den andra piken för musselskal, se figur 19b.



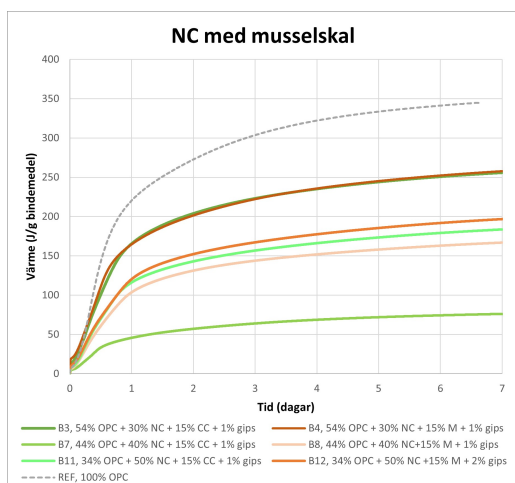
(a) Akkumulerad värmeavgivning över tid för B3, B4, B7, B8, B11, B12 och REF, normerad per gram bindemedel



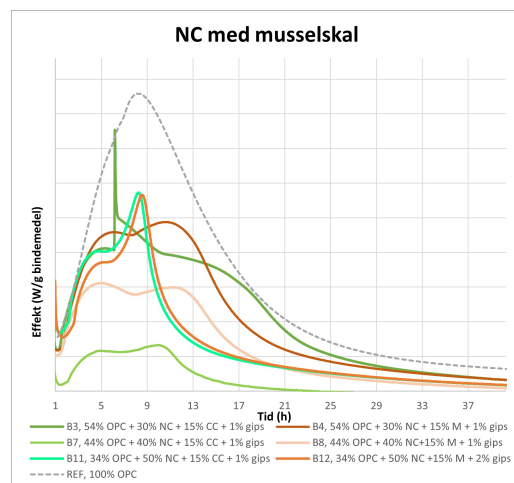
(b) Avgiven effekt över tid för B3, B4, B7, B8, B11, B12 och REF, normerad per gram bindemedel

Figur 19: Jämförelse av hydreringskinetik mellan Norrköpingslera med kalk och musselskal

Ytterligare visar resultatet att för NC med musselskal adderat fås liknande värmeavgivning som med kalk adderat, se figur 20. Noterbart är att för 40% lera visar blandningen med musselskal högre ackumulerad värmeavgivning än för den med kalkaddition, framförallt till följd av en intensivare första pik.



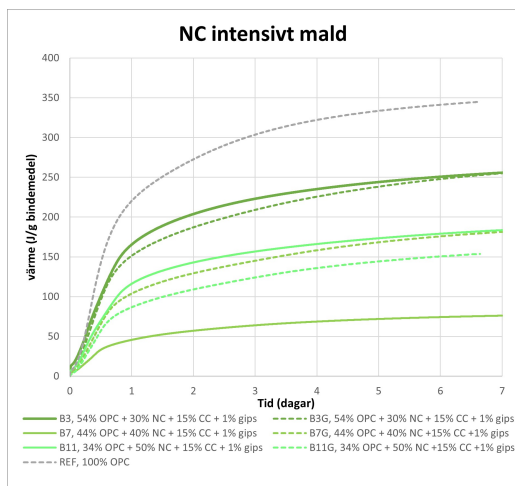
(a) Akkumulerad värmeavgivning över tid för B3, B4, B7, B8, B11, B12 och REF, normerad per gram bindemedel



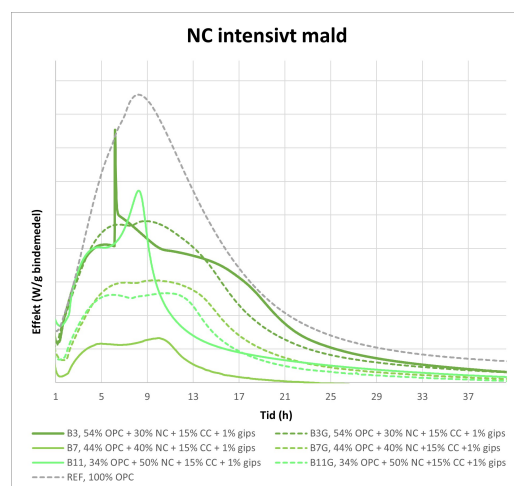
(b) Avgiven effekt över tid för B3, B4, B7, B8, B11, B12 och REF, normerad per gram bindemedel

Figur 20: Jämförelse av hydreringskinetik mellan Norrköpingslera med kalk och musselskal

Den intensivt malda leran visar ingen tydligt avvikande karakteristik avseende ackumulerad värmeavgivning gentemot leran som inte genomgått samma mekaniska aktivering, se figur 21a och 22a. De ackumulerade värmekurvorna för de långmalda ligger något nedanför för 30 och 50% lera, men för 40% är det motsatta sant. För Skåneleran går det att se att den långmalda leran uppvisar en senare och mindre intensiv första pik, se figur 22b. Norrköpingsleran uppvisar snarare en senare och mindre intensiv andra pik för alla blandningar utom det avvikande B7, se figur 21b.

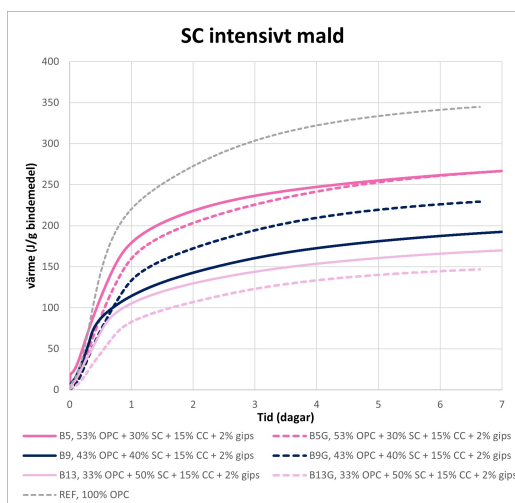


(a) Akkumulerad värmeavgivning över tid för B3, B3G, B7, B7G, B11, B11G och REF, normerad per gram bindemedel

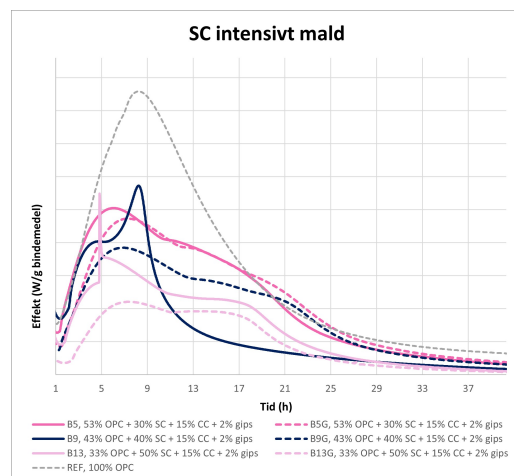


(b) Avgiven effekt över tid för B3, B3G, B7, B7G, B11, B11G och REF, normerad per gram bindemedel

Figur 21: Jämförelse av hydreringskinetik mellan intensivt mald Norrköpingslera och Norrköpingslera utan mekanisk aktivering. Blandningens mekaniskt aktiverade motsvarighet betecknas med index G.



(a) Akkumulerad värmeavgivning över tid för B5, B5G, B9, B9G, B13, B13G och REF, normerad per gram bindemedel

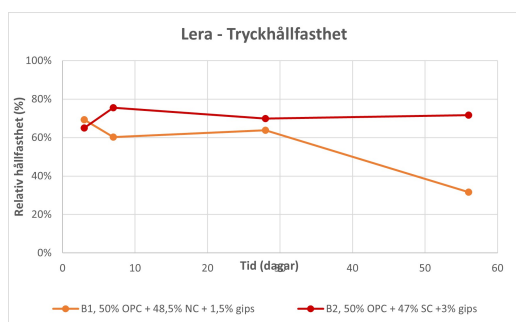


(b) Avgiven effekt över tid för B5, B5G, B9, B9G, B13, B13G och REF, normerad per gram bindemedel

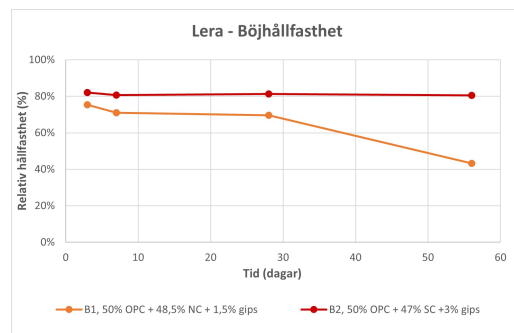
Figur 22: Jämförelse av hydreringskinetik mellan intensivt mald Skånelera och Skånelera utan mekanisk aktivering. Blandningens mekaniskt aktiverade motsvarighet betecknas med index G.

4.2 Relativ hållfasthet för undersökta cementblandningar

För både NC och SC, i blandningarna B1 och B2, erhöles samma hållfasthetsutveckling som för OPC mellan 3 och 56 dagar, utom för B1 vid 56 dagar där den relativa hållfastheten minskade markant jämfört med 28 dagar både för böj- och trycktester, se figur 23. Borträknat det avvikande värdet låg de relativa hållfastheterna mellan 60% och 80%.



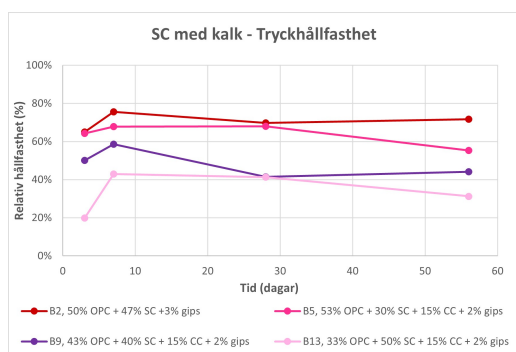
(a) Relativ tryckhållfasthet mot OPC referens för proverna med 50% OPC 50% lera



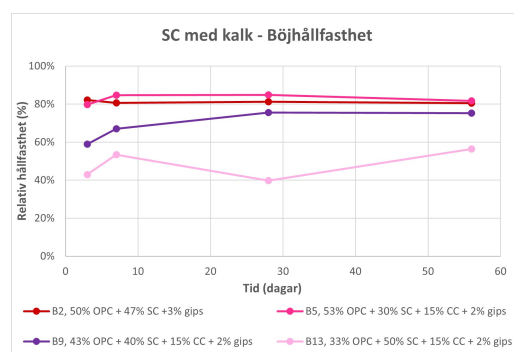
(b) Relativ böjgållfasthet mot OPC referens för proverna med 50% OPC 50% lera

Figur 23: Jämförelse av relativ hållfasthet mellan Norrköpingslera och Skånelera

För sammansättningar innehållande SC och mald kalksten så kunde en trend observeras i det att ökad andel lera gav sämre hållfasthet, se figur 23 samt bilaga D. Blandning B5, med 30% procent lera, var den som mest liknade bindemedlet utan kalk och hade liknande värden utom att den fick cirka 10 procentenheter lägre slutgiltig tryckhållfasthet, se figur 24. De slutgiltiga tryckhållfastheterna höll sig inom spannet 30% till 60% och böjgållfastheterna runt 55% till 80%.



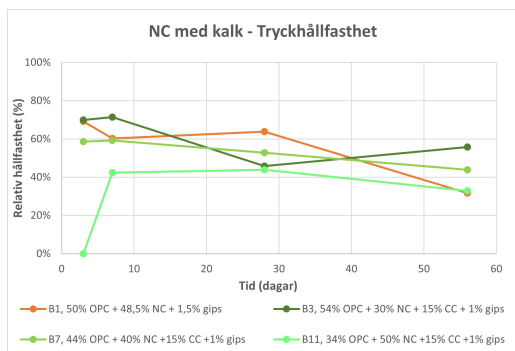
(a) Relativ tryckhållfasthet för proverna med Skånelera (30, 40 och 50%) och 15% kalk



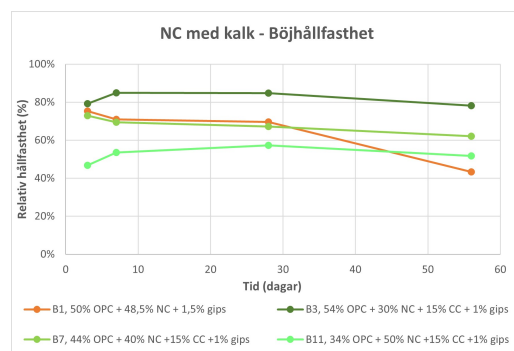
(b) Relativ böjgållfasthet för proverna med Skånelera (30, 40 och 50%) och 15% kalk

Figur 24: Jämförelse av relativ hållfasthet mellan de olika kombinationerna av Skånelera med 15% kalk

För sammansättningar innehållande NC och mald kalksten observeras att ökad andel lera gav sämre hållfasthet, se figur 25 samt bilaga D. Ytterligare kan det utläsas att den relativa tryckhållfastheten sjunker med hydreringstiden från 7 till 56 dagar.



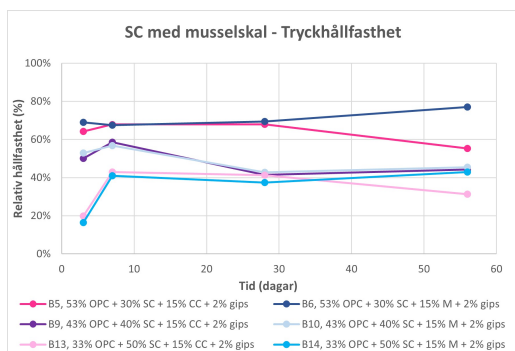
(a) Relativ tryckhållfasthet för proverna med Norrköpingslera (30, 40 och 50%) och 15% kalk



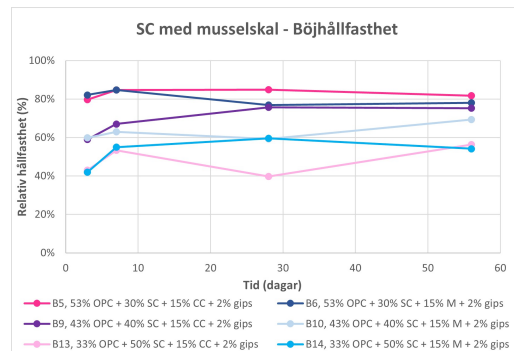
(b) Relativ böjhållfasthet för proverna med Norrköpingslera (30, 40 och 50%) och 15% kalk

Figur 25: Jämförelse av relativ hållfasthet mellan de olika kombinationerna av Norrköpingslera med 15% kalk

Resultatet visar att sluttryckhållfastheten ökar vid ersättning av kalk med musselskal vid 30% Skånelera, se figur 26a, där den efter 56 dagar motsvarar cirka 80% av OPC. Även vid 50% lera ökar tryckhållfastheten något vid 56 dagar för blandningen med musselskal jämfört med den med kalk. För 40% lera betar sig tryckhållfastheterna nästan identiskt oavsett kalkfyller. Böjhållfastheterna varierar något för alla bindemedel i figur 26b, men de sammansättningar med samma andel lera får liknande resultat efter 56 dagar.



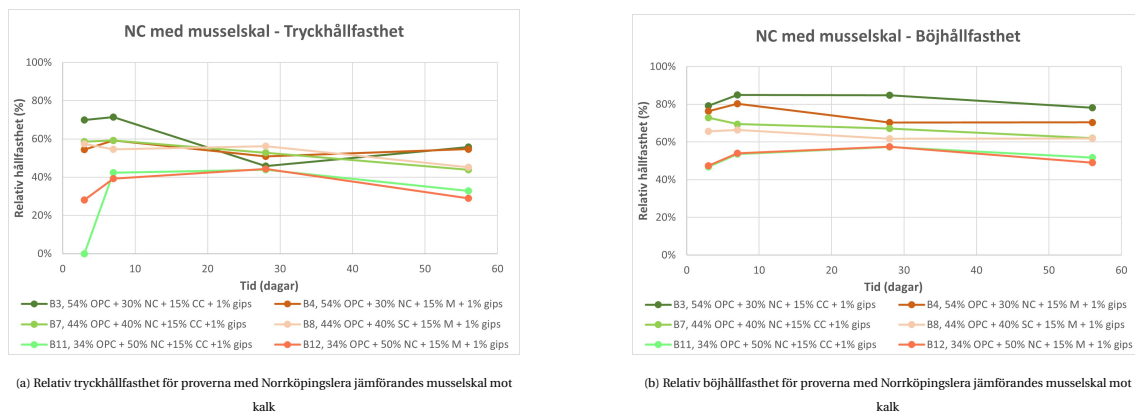
(a) Relativ tryckhållfasthet för proverna med Skånelera jämförandes musselskal mot kalk



(b) Relativ böjhållfasthet för proverna med Skånelera jämförandes musselskal mot kalk

Figur 26: Jämförelse av relativ hållfasthet mellan blandningar innehållande kalk eller musselskal (Skånelera)

Ytterligare visar resultatet att hållfastheten för proverna med Norrköpingslera jämförandes musselskal och kalk får liknande resultat för samtliga hydreringsperioder, se figur 27.



Figur 27: Jämförelse av relativ hållfasthet mellan blandningar innehållande kalk eller musselskal (Norrköpingslera)

En viktig observation av metoden är att för tryckhållfastheter på under 15 MPa är tryckpressen mindre tillförlitlig då prismorna tenderade att smulas sönder. Problem med för låg tryckhållfasthet ledde till att ett antal prismor inte gav några mätvärden alls. Det här var huvudsakligen ett problem för de 3 dagars tester med högst procentsats lera där många värden saknas.

4.3 Potentiell reduktion av CO₂-utsläpp för lerblandad cement

Potentiell minskning av utsläpp av CO₂-ekvivalenter för de undersökta blandningarna uppgår till 55%, se tabell 4. Blandningarna med högst andel lersubstitut ger högst reduktion. En viss skillnad ses mellan de två lerorna, vilket förklaras av en viss skillnad i andel gips som medför skillnad i OPC-innehåll.

Tabell 4: Utsläpp av CO₂-ekvivalenter samt reduktion av undersökta bindemedel i relation till OPC

Type	CO2-ekv (kg/ton)	Minskning (%)
Ref	800	0%
B1	476	40%
B2	473	40%
B3	489	38%
B4	489	38%
B5	481	39%
B6	481	39%
B7	425	46%
B8	425	46%
B9	417	47%
B10	417	47%
B11	360	54%
B12	360	54%
B13	352	55%
B14	352	55%

5 Diskussion

Bygg- och anläggningssektorn har betydande miljöpåverkan där material och i synnerhet betong svarar för stora delar av utsläppen. Därför är det av intresse att reducera betongens klimatavtryck genom att minska andelen cement. Ett möjligt tillvägagångssätt är att öka andelen SCM. Dock är det viktigt att det här inte sker på bekostnad av betongens egenskaper, huvudsakligen dess utmärkande hållfasthet.

I följande kapitel redogörs för hur betongens hållfasthetstillväxt kan komma att påverkas av större andel SCM genom undersökning av hydreringskinetik och hållfasthet över tid.

5.1 Hydreringskinetik - jämförelse mellan SCM och OPC

Inget av testerna med lerblandad cement påvisar större värmeavgivning än OPC-referensen och således uppvisar inget av dem högre reaktivitet. De bindemedel som uppvisar högst reaktivitet är de innehållande endast OPC och lera, B1 och B2, samt de baserade på LC3, B3 till B6, oavsett val av kalkfiller.

5.1.1 Endast lera och OPC

Båda bladningarna, B1 och B2, med 50% OPC respektive lera har lägre ackumulerad värmeavgivning än referensprovet vilket indikerar en lägre reaktivitet. B1 och B2 har till skillnad från referensprovet två tydliga pikar. Den första är samma pik som ses i OPC och kommer av bildandet av silikatprodukter. Den andra piken beror på att lerorna är mer rika på aluminat än OPC och därmed får en intensivare andra pik. Dessutom har den första piken lägre intensitet vilket gör att aluminatpiken blir tydligare. Att B2 får en så kraftig pik, redan innan silikatreaktionen når sin topp, beror på att aluminatreaktionen sker mycket snabbt och visar på en snabbare omsättning av aluminat i Skåneleran jämfört med Norrköpingsleran. Det kan leda till grynighet i cementet och förhindra optimal hållfasthetsutveckling. För att reducera processens intensitet kan eventuellt ytterligare gips tillsättas. Till följd av det låga kaolinitinnehållet, och således låg andel tillgänglig aluminat (Al_2O_3 , 16% respektive 18% i lerorna, se tabell 1), kan potentialen för de pozzolana reaktionerna ha påverkats, bland annat bildningen av CASH [66]. Det här kan i sin tur ha påverkat cementets densitet och vidare dess hållfasthet.

5.1.2 Lera med tillsatt kalk

Testerna innehållande SC och kalk uppvisar fallande värmeavgivning med ökande andel SCM, vilket kan förklaras av fallande andel OPC. Även vatteninnehållet kan ha haft en negativ inverkan på resultatet för lerorna med större andel lera. Att B5 hamnar högre än B2 för ackumulerad värme kan vara en följd av den något större andelen OPC, men de är i allmänhet mycket snarlika. Aluminatpikarna för B5 och B9 är mindre abrupta än den för B2 vilket tyder på en mer passande gipsmängd. Dock har B9 en stor topp vilket indikerar att den kanske ligger på gränsen till den gipsmängd som krävs. Att toppen är hög istället för utdragen bidrar till B9:s låga ackumulerade värmeavgivning. I B13, där det förekommer mest lera och därmed även mest aluminater, syns likt B2, en mycket intensiv topp då gipset inte räcker till för att

reglera reaktionen på önskat sätt.

Likväl för NC så har bindemedlet med 30% lera mest liknande egenskaper mot 50/50-blandningen och ger ett av de bästa resultaten. För testerna med NC och kalk syns det att B3 har en intensiv pik, troligen beroende på otillräcklig gipsmängd. De bindemedel med större andel lera visade här jämnare toppar. Troligen till följd av lägre OPC innehåll och därmed mindre bildning av ettringnit. B7 är utmärkande genom avvikande låg reaktivitet. Troligtvis beror det här på ett problem med provet då den förväntas ha liknande reaktivitet mot B11 eller möjligen något bättre. Det här stöds även av jämförelse med figur 21, där alla långmalda leror uppvisar liknande reaktivitet till lerorna utan mekanisk aktivering utom för det avvikande provet B7.

Kalk i cement förväntas, om det reagerar, ge en topp på effektkurvan vid ca 48-72 timmar. Ingen av de erhållna kurvorna uppvisar någon aktivitet vid den tiden och det går således att anta att kalken inte ingår i någon av reaktionerna. Troligen beror det på brist på portlandit, vilket påverkar bildningen av hemi- och karbonataluminater [67]. Desto högre substitution av OPC desto mindre chans att tillräckligt med CH finns tillgängligt för att reaktionerna ska ske. Istället agerar den malda kalken endast som fyller.

5.1.3 Hur skiljer sig musselskal mot kalksten?

Samtliga blandningar med musselskal presterar likvärdigt med motsvarande bindemedel innehållande mald kalksten, förutom B7 som återigen är avvikande låg. Det här stämmer väl överens med vad som förväntades då musselskal till stor del består av kalciumkarbonat precis som kalksten. Se bilaga E för ytterligare jämförelse mellan kalk och musselskals CaCO_3 -innehåll.

5.1.4 Inverkan av mekaniskt aktiverad lera

De ackumulerade värmekurvorna för de mekaniskt aktiverade lerorna låg som trend något lägre, men inte så mycket att de säkert kan sägas vara märkbart sämre. Dock går det att konstatera att de inte uppvisar någon ökad reaktivitet. De enda tydliga avvikelserna från det här var B7 och B9. För B7 beror det här troligast på problem med provet, som tidigare konstaterats. Hade det icke mekaniskt aktiverade testet legat ovanför B11 likt väntat hade den även placerat sig över den mekaniskt aktiverade B7G. Hos B9 kan problemet istället ligga hos gipsmängden i den icke mekaniskt aktiverade leran. Eftersom aluminatpiken är mycket intensiv och sedan kraftigt avtagande så erhålls en lägre ackumulerad kurva även om den första piken ligger något högre. Det här indikerar att med korrekt anpassad gipsmängd hade B9 haft potential att även den följa trenden. Generellt observerades alltså ingen märkbar förbättring av lerans reaktivitet efter den mekaniska aktiveringen.

5.2 Betydande andel SCM påvisar lägre hållfasthet än ren OPC

Övergripande visar resultat från hållfasthetstesterna att SC ger en högre hållfasthet än NC. I fall där hållfasthet prioriteras högst i val av SCM är därmed SC att föredra. Dock visar resultatet att NC har pozzolana egenskaper som med vidare studier och andra blandningar hade kunnat ge en

större hållfasthetstillväxt än påvisad i den här studien.

Hållfasthetsutvecklingen för både SC och NC med kalk och musselskal har samma relativa tillväxthastighet som OPC efter 7 dagar. Innan 3 dagar har de en lägre hållfasthetsutveckling än referensen och mellan 3 och 7 dagar en högre. För båda leror så gäller även att sammansättningarna med högre andel lera ger en mer markant förändring i båda tidsperioderna. Det beror på att lerorna inte reagerar lika fort som OPC gör det första dagarna, då lerorna först reagerar när stora delar av C_3S har förbrukats.

Hållfastheten från resultaten indikerar på att pozzolana reaktioner har skett. Vid användning av enbart inert sand som fillermaterial visar tidigare studier nämligen en lägre relativ hållfasthet än vad som uppvisats i den här studien [68]. Exempelvis vid 40% cementsubstitution uppvisar resultaten från studien ca 30% relativ hållfasthet efter 28 dagar. Där resultatet från testerna här uppvisar mellan 40-70% relativ hållfasthet.

5.2.1 Endast lera och OPC

För proverna med 50% lera och inget tillsatt kalk, B1 och B2, uppvisade Skåneleran bättre tryck- och böjhållfasthetsutveckling än Norrköpingsleran. Det visar på att 1:1-leran med mer kaolinit har en högre reaktivitet och hållfasthetsutveckling. Efter 3 dagar har de båda lerorna dock en jämförbar tryck- och böjhållfasthet. Det enda som skiljer de två blandningarna åt är de olika lerorna. Det visar att lerornas olika innehåll ger olika egenskaper som resulterar i varierad applicerbarhet i betonganvändning, där Skåneleran visar en högre hållfasthet.

För 56 dagar NC verkar resultatet från tryckhållfasthetstesterna oroligt lågt och inte representativt. Troligen beror det på avvikelser i just den aktuella omgången och skulle kunna bero på ofullständig omblandning, packning eller annat felaktigt förfarande.

5.2.2 Skåneleran med tillsatt kalk

B5 som innehåller 30% SC och 15% kalk ger nästan lika hög tryckhållfasthet som B2, som består av till hälften OPC, till hälften lera. Båda blandningarna har ca 50% SCM, vilket i det här fallet visar att det specifika SCM inte har så stor betydelse, eftersom det ger liknande relativa hållfasthet. Dessutom ger blandningarna en relativ hållfasthet på upp mot 80%, vilket kan möjliggöra praktiska applikationer där betongreceptet ändå uppnår kraven på hållfasthet.

Blandningarna B2 och B13 innehåller samma mängd lera men B13 har betydligt lägre hållfasthet. Det är mängden OPC som skiljer dem åt och skillnaden mellan blandningarnas hållfasthet talar tydligt för att mängden kalk i B13 inte kan kompensera för portlandcementets reaktivitet. B13 är i det här fallet ingen rekommenderad blandning.

5.2.3 Norrköpingslera med tillsatt kalk

B11 visar ingen mätbar hållfasthet för 3 dagars proven eftersom dess prover inte fick några resultat då alla fallerade. Det tyder på en lägre tryckhållfasthet än vad använda mätinstrument var kapabla till att fastställa, vilket därmed skulle betyda en väldigt låg hållfasthet.

B3 med liknande andel OPC som B1 som är 50/50 lera/OPC har den högsta slutgiltiga tryckhållfast jämfört proverna för NC med kalk och högsta böjhållfastheten för alla dagar.

5.2.4 Musselskal ger liknande hållfasthet som kalkfiller

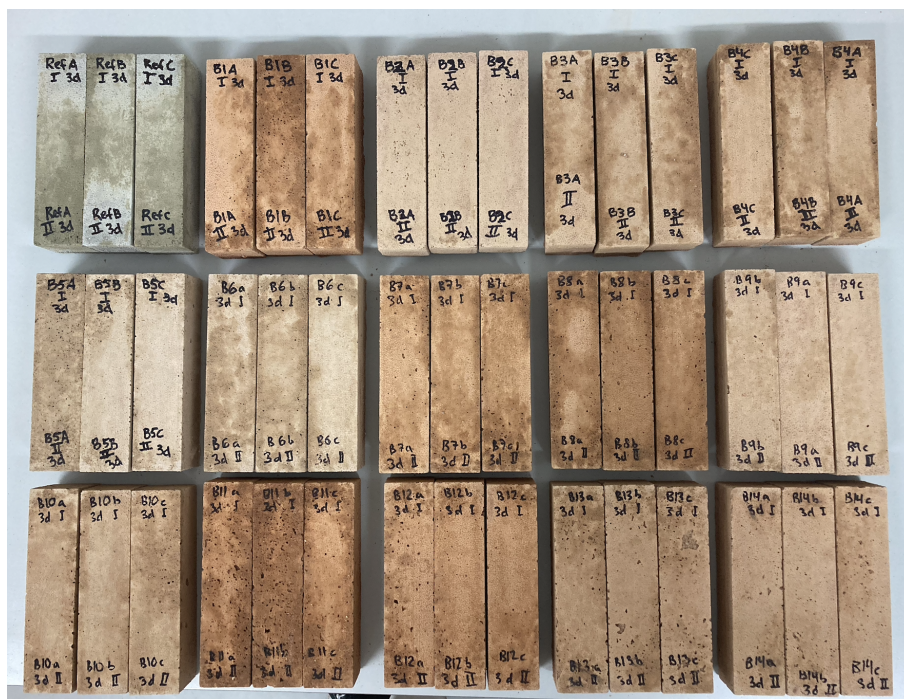
Resultaten tyder på att musselskal uppvisar samma eller till om med något högre tryckhållfasthet vid viss mängd substituerat OPC. Exempelvis innehåller B5 och B6 samma andel OPC och lera, 50% respektive 30%, men det som skiljer de två åt är kalkkällan. I det här fallet uppmättes en märkbar högre tryckhållfasthet hos B5 som innehöll musselskal. I övrigt visar musselskalen tillföra likvärdiga egenskaper som kalk och kan därmed vara ett möjligt substitut.

För NC med samma sammansättningar, förutom utbytet av kalk mot musselskal, visar alla lika hög relativ tryckhållfasthet vid 28 dagar, vilket skiljer sig åt jämförelsevis mot SC med samma sammansättningar där två av blandningarna är högre än resterande vid 28 dagar.

5.2.5 Bearbetbarhet, vct & superplasticerare

Under arbetet visades det sig att vattenbehovet för lerblandad cement är större än för ren portland cement. Bearbetbarheten för proverna med hög andel lera och därmed låg andel OPC var betydligt lägre och till följd av det förekom betydligt flera och stora synliga porer i de prismorna, se figur 28. Porerna kommer sig av att en mer svårbehandlad blandning kan vara svårare att kompaktera under gjutning. Utöver porer kan dålig bearbetbarhet resultera i svårigheter vid omblandning och därmed ge inhomogen materialombladning med sämre hållfasthet.

Den lägre bearbetbarheten kan bero på att vattenbehovet är högre vid en större andel lera eftersom leran suger åt sig vatten och därmed gör det otillgängligt för de reaktioner som är avgörande för hållfasthetsutveckling. Det märktes att en del av testerna hade fuktig insida, vilket indikerar på att allt vatten inte har blivit tillgängligt för reaktion. Alternativt beror det på bristfällig omblandning, att det ansamlas vatten i porerna eller, som tidigare nämnt, att leran suger åt sig vatten.



Figur 28: Alla prismor för 3-dagars testerna. Observera hur de ytliga porerna skiljer mellan olika tester.

Vattenbehovet varierar också beroende på typ av lera. Leran från Norrköping hade överlag fler och större porer än Skåneleran, även om det uppstod porer i prismorna med Skåneleran också. De större porerna kan indikera på större vattenbehov, vilket också stärks av att Norrköpingsleran innehåller mer av det lermineral som expanderar vid kontakt med vatten, smektit. Därav finns det ett behov för ett högre vatteninnehåll alternativt tillsatsmedel så som superplasticerare. Superplasticerare hade ökat flytbarheten hos blandningarna eftersom det hade hindrat mycket av lerans vattenabsorption.

5.3 Jämförelse av hydreringskinetik och hållfasthet

Trots att det under hydreringstesterna inte noterades någon nämnvärd skillnad i reaktiviteten för NC och SC observerades det under hållfasthetstesterna att SC genomsnittligt gav högre hållfasthet. Det beror troligen på att NC kräver mer vatten än SC och således kunde den inte reagera till samma grad och gav minskad hållfasthet.

B2 observerades ha en kraftig aluminatpik under kalorimetrien, vilket hade kunnat leda till konsistensproblem och sämre hållfasthet. Trots det presterade B2 bättre än B1 vid hållfasthetstesterna. Det är möjligt att variationer i gipsmängd, på grund av att kalorimetrimätningarna behandlar så små totala massor, kan ha påverkat resultatet något. Alternativt så är tillgängligt vatten en mer avgörande faktor för härdningsprocessen än gipsmängden. För lite vatten förhindrar reaktion helt, medan gips reglerar reaktionernas hastighet och bildningsprodukter.

I övrigt observerades inga betydande skillnader mellan resultaten från hydreringskinetiken och hållfasthetstesterna.

5.4 CO₂-reducering jämfört med OPC

Resultatet visar, som förväntat, att de bindemedel med högst andel SCM gav det mest reducerade CO₂-utsläppet. Bindemedlen har potential att minska utsläppen med mer än 50% per ton producerad cement jämfört med OPC. Med tanke på de volymer som årligen produceras hade det kunnat få en stor påverkan på cementindustrins stora CO₂-utsläpp. Den lägsta substitueringen, med 30% lera, mycket nära 40% CO₂-reduktion vilket bara det är en betydlig minskning från ren OPC. Eftersom de lägre substitueringarna visade mer lovande hållfasthet är de mer attraktiva på industriell nivå. Jämförelsevis så hade en 40% reduktion av cementindustrins totala utsläpp motsvarat en minskning på 840 000 ton CO₂ år 2020. Även om substituering till lerblandad cement inte skulle medföra riktigt så stora minskningar så är det fortfarande något som skulle kunna ha stor betydelse för helheten, i kombination med andra åtgärder.

Det är dock viktigt att komma ihåg att de här siffrorna är menade som översiktliga uppskattningar av en ännu inte designad process. Det är till exempel svårt att på förhand avgöra precis hur mycket energi som krävs för malning då anläggning med en kvarn med givna specifikationer inte är på plats. Istället har den här siffran behövt uppskattas för en specifik kvarn som antas vara representativ för samtliga utrustningar lämpade för ändamålet. Vidare görs antaganden som till exempel att musselskalen kräver lika mycket energi att mala som kalken och att det bortses från processen associerad med att musselskalen först behöver rengöras och att eventuell även annan behandling krävs. Data för de här parametrarna är idag inte tillgängligt utan är något som behöver studeras noggrannare om en mindre approximativ siffra på utsläppen önskas.

Om det här ska implementeras på en större nivå eller för att mer utförligt undersöka utsläppen från lerblandad cement behöver en mer omfattande LCA genomföras. Det kan vara av stor relevans att även beakta parametrar som brytning och transport av ämnena då även det kan spela in i hur utsläppen för de olika materialen förhåller sig till varandra. Att även omfatta rengöringen av musselskalen och mer representativt modellera processer som kalcinering och malning på en industriell skala är möjliga förbättringar på beräkningarna.

5.5 Cement och alternativa bindemedel - tillgänglighet och miljöpåverkan

Betong är av stort samhällsintresse då det används i majoriteten av all byggnation och är en förutsättning för andra basnäringar i Sverige och dess utbyggnad och omställning [4]. Likaså är omställningen av energisystem och elproduktion beroende av betong. Därigenom är försörjningen av cement eller alternativa bindemedel också av samhällsintresse där regelverk, testningskapacitet och logistik i dagsläget innebär hinder. För att minska påfrestningen i de regioner där kalksten bryts idag och dess koldioxidutsläpp är studier kring lercement av såväl intresse i ett lokalt som globalt perspektiv.

Det lokala perspektivet innefattar såväl eventuella störningar för människor som för hela ekosystem och eventuella effekter på grundvatten[4]. Ett fåtal områden och aktörer står idag för en stor del av den nationella tillgången av kalksten och cement, vilken gör försörjningskedjorna sårbara. En nyttjande av

lerblandad cement och musselskal skulle därmed ha möjlighet att skapa en mer resilient råvaruförsörjning [4], [11]. Dock bör det studeras vidare hur utvinning och brytning av lera påverkar miljön på brytningsplatsen för att få en bredare uppfattningen av den total miljöpåverkan i relation till cementframställning.

Det finns flera fördelar med att utnyttja musselskal som byggnadsmaterial. Själva framställningen av musselskal, musselodlingar, kan till skillnad från kalkbrytning ha positiva effekter för sin närmiljö genom bland annat rening av vatten och minska problem med övergödning [69]. Musselskalens relativt korta kolcykel har vidare möjlighet att bidra till upptag av koldioxid genom att ta upp koldioxiden under bildningsprocessen. Dock behövs det vidare studier på hur tillvaratagande av musselskal förhåller sig till brytning av kalksten för att få en mer korrekt bild av alternativen. Det bör även framhållas att produktionen av musselskal idag är långt ifrån det årliga behovet av kalksten, vilket gör att en större ersättning inte är möjlig. Dock är det möjligt att vid de områden där musselskal förekommer partiellt byta ut användning av kalksten.

5.6 Förbättringsmöjligheter och vidare forskning

Det finns vissa problem med hur materialberäkningarna utfördes, framförallt att de för vissa sammansättningar gav för liten total volym. Det här diskuteras mer utförligt i bilaga B, men kortfattat så kan det här enklast undvikas genom att istället utgå från en total massa bindemedel av 450 gram enligt standard [61]. Dock så går då mycket material till spillo och eftersom det är mycket arbetsintensivt att förbehandla lerorna så bedöms bästa alternativet i det här fallet istället att utgå från en given volym något större än den önskade. Hur det här kan utföras beskrivs också i bilaga B.

En av de viktigaste förändringarna som bör göras till metoden är addition av superplasticerare till blandningarna. Genom att tillsätta superplasticerare så hindras vatten att bindas i leran där det blir otillgängligt för hydreringsreaktionerna som är avgörande för hållfastheten. Det förbättrar troligen även arbetbarheten, vilket påverkar hur bra materialet kan packas och därigenom undvika porbildning. Dålig packning ger större porer och en negativ påverkan på hållfastheten. Frånvaron av superplasticerare har alltså en betydande roll i studiens resultat och de slutsatser som kan dras.

Genom mindre förändringar av de bindemedel som presenteras i den här rapporten, som till exempel tillsats av superplasticerare, ökat vct eller ökad gipsmängd, så ses stor potential för förbättring för samtliga blandningar. Det kommer att krävas ytterligare studier för att undersöka påverkan av sådana ändringar på hållfasthet och kinetik då de flesta av resultaten här inte påvisar tillfredställande egenskaper för storskalig användning.

Även om en hög grad av substituering är fördelaktigt ur ett miljöperspektiv är det svårt att uppnå god hållfasthet över 30% lera. Det hade varit intressant att undersöka fler sammansättningar av bindemedel med olika andel lera i spannet 20% till 40% för de här lerorna.

När lämpligare sammansättningar hittats är det av större intresse att utföra en mer omfattande LCA. I

nuläget är det dock tillräckligt med den övergripande uppskattningen av CO₂-utsläppen som visar på en betydande förbättring och indikerar att om god hållfasthet kan uppnås är det här ett bra alternativ till ren cement.

6 Slutsats

Sammanfattningsvis finns stor potential i användning av båda de två lerorna som här undersökts som substitut till cement. Både avseende dess positiva effekter på cementets totala CO₂-avtryck och dess hållfasthet.

Totalt sett kan en viss försämring observeras vad gäller hållfasthet vid ökad andel lersubstitut. De som uppvisade högst hållfasthet var de som baserades på LC3 och de som var 50% lera och 50% OPC. Efter 56 dagar hade de relativa tryckhållfastheter som låg i området från 55 och upp mot 80%. Bøjhållfastheterna för alla låg i närheten av 80%. Skåneleran uppvisar något bättre genomsnittlig hållfasthet.

De bindemedel som uppvisade lägre hållfasthet visade stora problem med porbildning och låg bearbetbarhet vilket kan ha haft en negativ påverkan på hållfastheten. Framöver bör det undersökas hur superplasticerare eller ett ökat vct kan påverka materialets egenskaper.

De sammansättningar som påvisade högst hållfasthet hade en CO₂-reducering på ca 40% men det med störst potential för minskad miljöpåverkan visade ha en 55% reduktion.

Musselskal som ersättning till mald kalksten uppvisar minst lika goda hållfasthetsegenskaper, dock finns musselskal inte tillgängligt i de volymer som skulle krävas för storskalig produktion.

Mekanisk aktivering av den kalcinerade leran påvisade inga signifikanta förbättringar av reaktiviteten för de undersökta bindemedlena.

Referenser

- [1] Hållbarhetsforum, *15 hållbara lösningar för framtiden*. Lund: Centrum för miljö- och klimatforskning, Lunds universitet, 2015. URL: https://www.becc.lu.se/sites/becc.lu.se/files/hflu_15_nedslag_webb_151215.pdf.
- [2] P. Westlund, M. Brogren, K. Byman m. fl., "Klimatpåverkan från byggprocessen En rapport från IVA och Sveriges Byggindustrier,"
- [3] J. Watts, *Concrete: the most destructive material on Earth*. The guardian, febr. 2019. URL: <https://www.theguardian.com/cities/2019/feb/25/concrete-the-most-destructive-material-on-earth>.
- [4] NACKA TINGSRÄTT Mark- och miljödomstolen, *Mål nr M2724-22*, dec. 2022.
- [5] Z. Cao, E. Masanet, A. Tiwari och S. Akolawala, "Decarbonizing Concrete Deep decarbonization pathways for the cement and concrete cycle in the United States, India, and China," Industrial Sustainability Analysis Laboratory, Northwestern University, Evanston, IL, tekn. rapport, 2021. URL: https://www.climateworks.org/wp-content/uploads/2021/03/Decarbonizing_Concrete.pdf.
- [6] Betonginitiativet, *Färdplan för klimatneutral konkurrenskraft Betongbranschen*. 2018. URL: https://fossilfrittssverige.se/wp-content/uploads/2020/10/ffs_betongbranschen-1.pdf.
- [7] J. Rootzén, M. Odenberger, A. Toktarova och I. Karlsson, "Technical roadmap Cement Industry," Mistra Carbn Exit, tekn. rapport, 2020. URL: https://static1.squarespace.com/static/59497bb66b8f5bd183c75745/t/5ecb9fa55060ad27ee20de31/1590402994302/MistraCarbonExit_Roadmap_Cement_v4.pdf.
- [8] Heidelberg Materials, *Nollvision för koldioxid*, 2023. URL: <https://www.cement.heidelbergmaterials.se/sv/nollvision2030>.
- [9] G. Plusquellec, A. Babaahmadi, E. L'hospital och U. Mueller, *BUILT ENVIRONMENT INFRASTRUCTURE AND CONCRETE TECHNOLOGY Activated clays as supplementary cementitious material*, 25. utg. 2021, ISBN: 9789189385108.
- [10] V. Belov och P. Kuliaev, *Limestone filler as one of the cheapest and best additive to concrete*. 2018. DOI: [10.1088/1757-899X/365/3/032054](https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032054).
- [11] B. Uster, J. Pope, D. Trumm m. fl., *Waste Mussel Shells to Treat Acid Mine Drainage: A New Zealand Initiative*. 2014.
- [12] I. Tole, "Revalorization of Poorly Reactive Sources by Mechanochemical Activation; An alternative approach for sustainable cementitious binders," diss., Luleå University of Technology, Luleå, 2022.
- [13] R. C. Lara, M. Antoni, A. A. Díaz, K. Scrivener och J. F. M. Hernández, "Study of the addition of calcined clays in the durability of concrete," *Revista Ingenieria de Construccin*, årg. 26, nr 1, s. 25–40, 2011.

- [14] Apsa och V. Ranga Rao, "Performance of limestone calcined clay cement (Lc3)," *International Journal of Recent Technology and Engineering*, årg. 7, nr 6C2, s. 260–265, april 2019, ISSN: 22773878.
- [15] V. L. Bonavetti, C. C. Castellano och E. F. Irassar, "Designing general use cement with calcined illite and limestone filler," *Applied Clay Science*, årg. 230, nov. 2022. DOI: [10.1016/J.CLAY.2022.106700](https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106700).
- [16] M. Ahrenbeck, A. Benskiöld, A. Gannholm, E. Nilsson, C.-E. Storm och R. Strand, "Blåmusselskal- ett hållbart alternativ till den kontroversiella cementen," diss., Institutionen för Arkitektur och Samhällsbyggnadsteknik, Göteborg, 2021. URL: www.chalmers.se.
- [17] J. Lehne och F. Preston, "Chatham House Report Making Concrete Change Innovation in Low-carbon Cement and Concrete #ConcreteChange," URL: www.chathamhouse.org.
- [18] J. Silfwerbrand, *Betonghandbok Material Del 1 Delmaterial samt färsk och hårdnande betong*. 2017, s. 17–30.
- [19] S.-E. Johansson, *Betonghandbok Material Del 1 Delmaterial samt färsk och hårdnande betong*, Tredje. Halmstad: AB Svensk Byggtjänst, 2017, s. 31–68.
- [20] Tillväxtanalys, "Förutsättningar för en alternativ försörjning av cement i Sverige - Slutrapport i regeringsuppdraget N2021/02658," Myndigheten för tillväxtpolitiska utvärderingar och analyser, Östersund, tekn. rapport, 2022. URL: <https://www.tillvaxtanalys.se/publikationer/pm/pm/2022-05-31-forutsattningar-for-alternativ-cementforsorjning-i-sverige.html>.
- [21] Statistiska centralbyrån, *Utsläpp av växthusgaser från industrin efter växthusgas, bransch. År 1990-2021*, 2021. URL: https://www.statistikdatabasen.scb.se/pxweb/sv/ssd/START/_MI/_MI0107/MI0107IndustriN/.
- [22] M. Komljenovic, F. Soukal, Y. Elakneswaran m. fl., "Characteristics of Ferrite-Rich Portland Cement: Comparison With Ordinary Portland Cement," 2019. DOI: [10.3389/fmats.2019.00097](https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00097).
- [23] G. Fagerlund, *Betonghandbok Material Del 1 Delmaterial samt färsk och hårdnande betong*. 2017, s. 391–444.
- [24] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*. Springer Netherlands, mars 2014, vol. 9789400779457, s. 1–700, ISBN: 9789400779457. DOI: [10.1007/978-94-007-7945-7/COVER](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7/COVER).
- [25] P. G. Burström, *Byggnadsmaterial : tillverkning, egenskaper och användning*, Fjärde. Studentlitteratur AB, 2021.
- [26] R. Li, M. Schmid, T. Sui och J. Plank, "Influence of Calcined Clays on Workability of Low Carbon Composite Cements," i 2022, s. 677–685. DOI: [10.1007/978-981-16-7160-9_{_}68](https://doi.org/10.1007/978-981-16-7160-9_{_}68).
- [27] T. Almgren, L. Holmgren, J. Martinsson och M. Sköld, *Betong- och armeringsteknik*. Göteborg: Sveriges Byggindustrier, 2009.
- [28] A. Akbar Ramezaniapour, *Cement Replacement Materials*. Heidelberg: Springer, 2014. DOI: [10.1007/978-3-642-36721-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36721-2).
- [29] K. L. Scrivener, "SPECIAL ISSUE-Future Cements Options for the future of cement," *The Indian Concrete Journal*, årg. 88, s. 11–21, 2014.

- [30] A. ; Favier, C. ; De Wolf, K. ; Scrivener och G. Habert, "A sustainable future for the European Cement and Concrete Industry," 2018. DOI: [10.3929/ETHZ-B-000301843](https://doi.org/10.3929/ETHZ-B-000301843).
- [31] H. Ganapathi och M. Phukan, *Environmental Processes and Management*. Cham: Springer, febr. 2020, vol. 91, s. 121–134. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-38152-3_8.
- [32] P. Ciais och C. Sabine, "Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," IPCC, tekn. rapport, 2013. URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_all_final.pdf.
- [33] G. Cardinaud, E. Rozière, O. Martinage m. fl., "Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays," *Construction and Building Materials*, årg. 277, s. 122 271, mars 2021, ISSN: 0950-0618. DOI: [10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122271](https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122271).
- [34] I. Löfgran och G. Fargelund, *Betonghandbok Material Del 1 Delmaterial samt färsk och hårdnande betong*. 2017, s. 139–191.
- [35] F. Zunino och K. Scrivener, "The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties," *Cement and Concrete Research*, årg. 140, s. 106 307, febr. 2021, ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2020.106307](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106307).
- [36] U. Mueller, M. Lundgren, A. Babaahmadi, S. Rise och C. Betonginstitutet, "Hydration of concrete binders blended with ground granulated blast furnace slag, fly ash and metakaolin," 2017.
- [37] B. A. Tayeh, M. W. Hasaniyah, A. M. Zeyad och M. O. Yusuf, "Properties of concrete containing recycled seashells as cement partial replacement: A review," *Journal of Cleaner Production*, årg. 237, nov. 2019, ISSN: 0959-6526. DOI: [10.1016/J.JCLEPRO.2019.117723](https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.117723).
- [38] O. Lindahl och S. Kollberg, "Musselodling som miljöåtgärd - från idé till verklighet," Sven Lovén Centrum för Marina Vetenskaper, Fiskebäckskil, tekn. rapport, 2008. URL: https://cms.it.gu.se/infoglueDeliverWorking/digitalAssets/1575/1575671_musselsve.pdf.
- [39] M. Leonardsson, *Vattenbruk 2021*, aug. 2022. URL: <https://jordbruksverket.se/om-jordbruksverket/jordbruksverkets-officiella-statistik/jordbruksverkets-statistikrapporter/statistik/2022-08-26-vattenbruk-2021>.
- [40] SGU, "Bergverksstatistik 2021 Statistics of the Swedish Mining Industry 2021," Sveriges geologiska undersökning, tekn. rapport, 2021.
- [41] Woods Hole Oceanographic Institution, *Carbon Dioxide, Shell Building, and Ocean Acidification*. URL: <https://www.whoi.edu/multimedia/carbon-dioxide-shell-building-and-ocean-acidification/>.
- [42] Holli Riebeek, *The Carbon Cycle*, juni 2011. URL: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>.
- [43] X. A. Álvarez-Salgado, M. J. Fernández-Reiriz, I. Fuentes-Santos, L. T. Antelo, A. A. Alonso och U. Labarta, "CO2 budget of cultured mussels metabolism in the highly productive Northwest Iberian upwelling system," *Science of The Total Environment*, årg. 849, s. 157 867, nov. 2022, ISSN: 00489697. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2022.157867](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157867).

- [44] N. Hedberg, N. Kautsky, L. Kumblad och S. A. Wikström, "Limitations of Using Blue Mussel Farms as a Nutrient Reduction Measure in the Baltic Sea," tekn. rapport, 2018. URL: https://www.su.se/polopoly_fs/1.406424.1539853328!/menu/standard/file/BSC_Mussels_report_2_2018_lowres.pdf.
- [45] T. Danner, "Reactivity of Calcined Clays," *NTNU*, 2013:218, 2013.
- [46] I. Tole, *Mechanical activation of clay a novel route to sustainable cementitious binders*. 2019, ISBN: 9789177904717. URL: <http://ltu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1360317/FULLTEXT01.pdf>.
- [47] C. H. A. Varela, L. F. d. Pinho, C. P. Nieto-Márquez och R. T. Morales, "Activated Clays and Their Potential in the Cement Industry," *Clay and Clay Minerals*, aug. 2021. DOI: [10.5772/INTECHOPEN.99461](https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.99461).
- [48] S. Marchuk, "The Dynamics of Potassium in some Australian soils," diss., The University of Adelaide, 2015.
- [49] L. Lagergren, "Leror i Sverige - En förstudie," SGU - Sveriges Geologiska Undersökning, tekn. rapport, jan. 1991. URL: https://resource.sgu.se/dokument/publikation/prospekteringsrapport/prospekteringsrapport5823rapport/prap_90539.pdf.
- [50] K. L. Scrivener, V. M. John och E. M. Gartner, "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry," *Cement and Concrete Research*, årg. 114, s. 2–26, dec. 2018, ISSN: 0008-8846. DOI: [10.1016/J.CEMCONRES.2018.03.015](https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.03.015).
- [51] B. Lothenbach, K. Scrivener och R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cement and Concrete Research*, årg. 41, nr 12, s. 1244–1256, dec. 2011, ISSN: 0008-8846. DOI: [10.1016/J.CEMCONRES.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.12.001).
- [52] T. Hanein, K.-C. Thienel, F. Zunino m. fl., "Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL," *Materials and Structures*, årg. 55, nr 1, jan. 2022, ISSN: 1359-5997. DOI: [10.1617/s11527-021-01807-6](https://doi.org/10.1617/s11527-021-01807-6).
- [53] É. Makó, R. L. Frost, J. Kristóf och E. Horváth, "The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite," *Journal of Colloid and Interface Science*, årg. 224, nr 2, dec. 2001.
- [54] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, 3. utg. Baton Rouge: Taylor & Francis Group, 2013, s. 1–4.
- [55] B. L. Dutrow och C. M. Clark, *X-ray Powder Diffraction (XRD)*, april 2023. URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [56] G. W. H. Höhne, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, 2. utg. Weinheim: John Wiley & Sons, Incorporated, 2014.
- [57] calmetrix, *CALMETRIX I-CAL FLEX FOR ADVANCED TESTING OF CEMENT*, 2021. URL: <http://downloads.calmetrix.com/Specs/I-Cal-Flex-specifications-Cement.pdf>.
- [58] Heidelberg Materials, *Snabbhårdnande Cement Slite*, 2021. URL: <https://www.cement.heidelbergmaterials.se/sv/snabbhardnande-cement-slite>.

- [59] J. d. S. Andrade Neto, A. G. De la Torre och A. P. Kirchheim, *Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review*. Elsevier Ltd, april 2021, vol. 279. DOI: [10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122428](https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122428).
- [60] LC3 Project, *Limestone Calcinated Clay Cement - The Material*. URL: <https://lc3.ch/the-material/>.
- [61] Svenska institutet för standarder (SIS), *Standard - Cement - Provning - Del 1: Bestämning av hållfasthet SS-EN 196-1:2016*, 2016. URL: <https://www.sis.se/produkter/byggnadsmaterial-och-byggnader/byggnadsmaterial/cement-gips-kalk-bruk/ssen19612016/>.
- [62] Drivkraft Sverige, *Beräkningsfaktorer: Energiinnehåll, densitet och koldioxidemission, WTT och WTW*, febr. 2023. URL: <https://drivkraftsverige.se/app/uploads/2023/02/Berakningsfaktorer-2023-02-10-v1.pdf>.
- [63] Direct Industry, *Vertical roller grinding mill LM190K*. URL: <https://www.directindustry.com/prod/henan-liming-heavy-industry-science-technology/product-57173-2533715.html>.
- [64] Vattenfall, *EPD ger förutsättning för klimatneutralitet*, 2021. URL: <https://energyplaza.vattenfall.se/blogg/epd-ger-forutsattning-for-klimatneutralitet>.
- [65] AntonPaar GmbH, *Particle Size in Building Materials: From Cement to Bitumen :: Anton Paar Wiki*. URL: <https://wiki.anton-paar.com/en/particle-size-in-building-materials-from-cement-to-bitumen/>.
- [66] F. Avet och K. Scrivener, "Density of C-A-S-H in Plain Cement and Limestone Calcined Clay Cement (LC3)," *RILEM Bookseries*, årg. 25, s. 397–401, 2020, ISSN: 22110852. DOI: [10.1007/978-981-15-2806-4_47/FIGURES/2](https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_47/FIGURES/2).
- [67] S. Krishnan, D. Gopala Rao och S. Bishnoi, "Why Low-Grade Calcined Clays Are the Ideal for the Production of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)," *RILEM Bookseries*, årg. 25, s. 125–130, 2020, ISSN: 22110852. DOI: [10.1007/978-981-15-2806-4_14/FIGURES/3](https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_14/FIGURES/3).
- [68] I. Soroka och N. Stern, "Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement," *Cement and Concrete Research*, årg. 6, nr 3, s. 367–376, maj 1976, ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(76\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90099-5).
- [69] Havs- och Vattenmyndigheten, *Musselodling - En kretsloppsnäring för god miljö och hälsa samt ny sysselsättning i skärgården*. Göteborg, 2004. URL: <https://www.havochvatten.se/download/18.64f5b3211343cffddb2800022568/1348912826217/musselodling.pdf>.
- [70] H. Elçi, N. Türk och İ. İşintek, "Limestone dimension stone quarry waste properties for concrete in Western Turkey," *Arabian Journal of Geosciences*, årg. 8, nr 10, s. 8951–8961, okt. 2015, ISSN: 18667538. DOI: [10.1007/S12517-015-1838-Z](https://doi.org/10.1007/S12517-015-1838-Z).

Bilaga A Beräkningar av massor

I tabell 5 redovisas bindemedelns olika densiteter beräknade från ekvation 11 och densiteterna i tabell 3. Vidare listas även den totala massan av bindemedel som krävs för att fylla tre prismor av storleken 4x4x16 cm. Värde beräknades utifrån bindemedlets densitet och skalas sedan med de önskade masshalterna för bindemedlen för att få massorna för de ingående delarna separat.

Tabell 5: Bindemedel; densiteter och ingående massor till en sats (3 prismor)

Bindemedel	Densitet bindemedel ($\frac{g}{cm^3}$)	Massa (g)								
		Bindemedel totalt	Vatten	Sand	OPC	Lera NC	Lera SC	Kalksten	Musselskal	Gips
Ref	3,080	527	263	1580	527	0	0	0	0	0
B1	2,357	403	201	1209	201	195	0	0	0	6
B2	2,373	406	203	1217	203	0	191	0	0	12
B3	2,575	440	220	1321	238	132	0	66	0	4
B4	2,358	403	202	1210	218	121	0	0	60	4
B5	2,571	440	220	1319	233	0	132	66	0	9
B6	2,354	403	201	1208	213	0	121	0	60	8
B7	2,427	415	208	1245	183	166	0	62	0	4
B8	2,210	378	189	1134	166	151	0	0	57	4
B9	2,423	414	207	1243	178	0	166	62	0	8
B10	2,206	377	189	1132	162	0	151	0	57	8
B11	2,279	390	195	1169	133	195	0	58	0	4
B12	2,062	388	194	1163	132	194	0	0	58	4
B13	2,275	389	195	1167	128	0	195	58	0	8
B14	2,058	387	194	1161	128	0	194	0	58	8

Bilaga B Materialberäkningsmetod: Problem och alternativ

Metoden som användes för att beräkna hur mycket material som skulle förberedas insågs under arbetets gång ha brister. För kommande arbeten rekommenderas därför att en lite annan metod används.

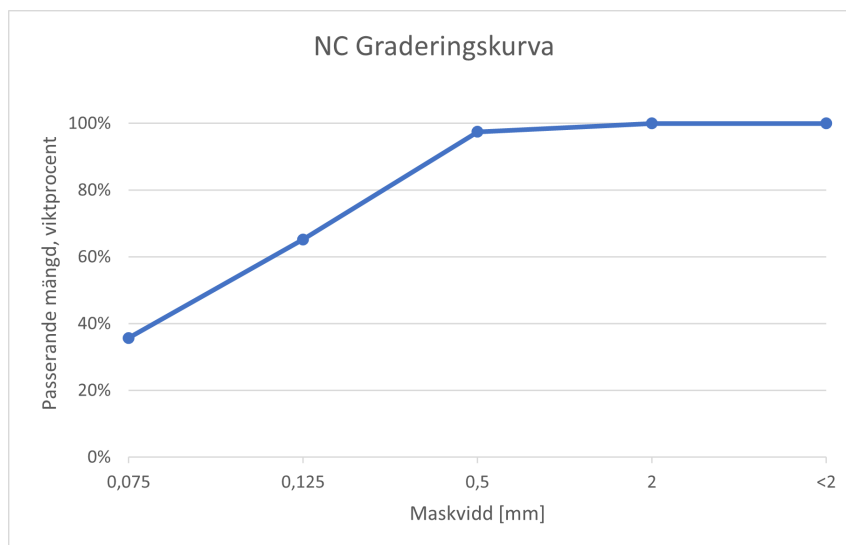
Det huvudsakliga problemet var att materialet inte räckte helt till tre prismor, specifikt var det ett problem för B12 och B14. Det här korrigerades efter första gjutningen genom att den totala massan ökades med 10%, men med bibehållna proportioner. Problemet uppstod ur att beräkningsmetoden som här användes inte tog hänsyn till de olika densiteterna på ett korrekt sätt. Det påverkade inte sammansättningen då massan för de ingående komponenter fortfarande proportionerades efter bindemedlets vikt, men om den totala volymen beräknades baklänges utifrån massorna, erhöles inte den ursprungliga volymen.

Det är möjligt att beräkna utifrån en given volym genom att använda formeln i ekvation 12 för att räkna ut massan bindemedel. Utifrån den givna vikten kan sedan övriga komponenter beräknas likt det som beskrivs i 3.1 Materialberäkningar. Notera dock att eventuella inkonsekvenser i densitet och material som fastnar på utrustning då fortfarande kan orsaka problem med att få tillräckligt med material för att fylla formarna om beräkningarna utgår från den exakta volymen.

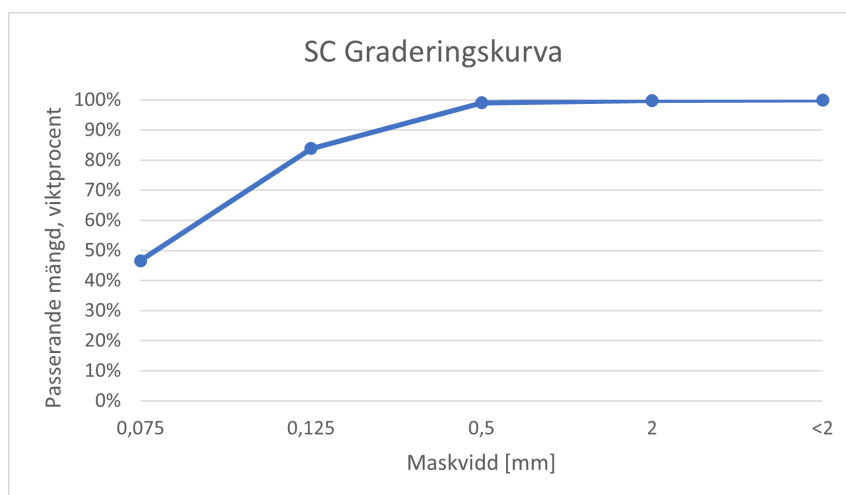
$$m_{bind} = \frac{V \rho_{bind} \rho_{H_2O} \rho_{sand}}{\rho_{H_2O} \rho_{sand} + 0,5 \rho_{bind} \rho_{sand} + 3 \rho_{bind} \rho_{H_2O}} \quad (12)$$

För att i framtiden undvika det här problemet är det istället enklast att utföra beräkningarna i enlighet med SS-EN 196-1:2016.

Bilaga C Graderingskurvor

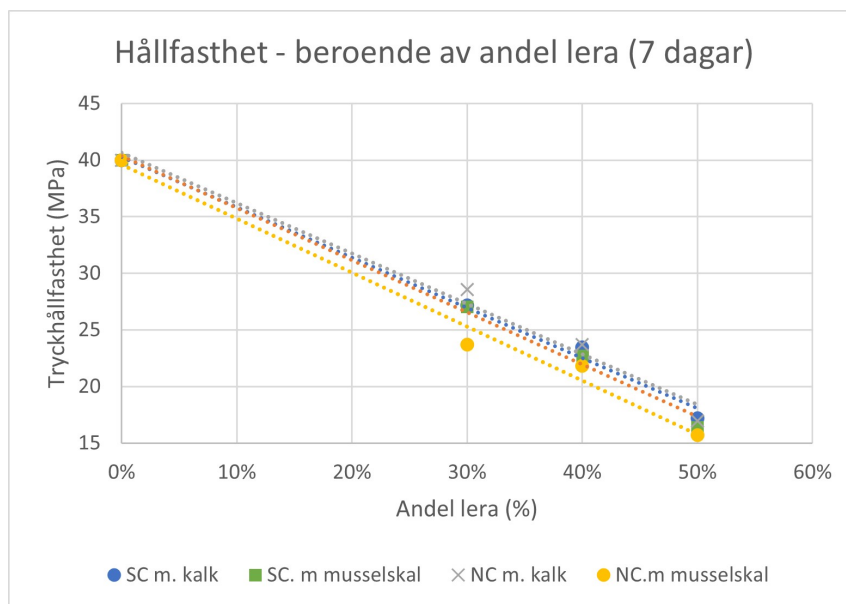


Figur 29: Graderingskurva för Norrköpingleran

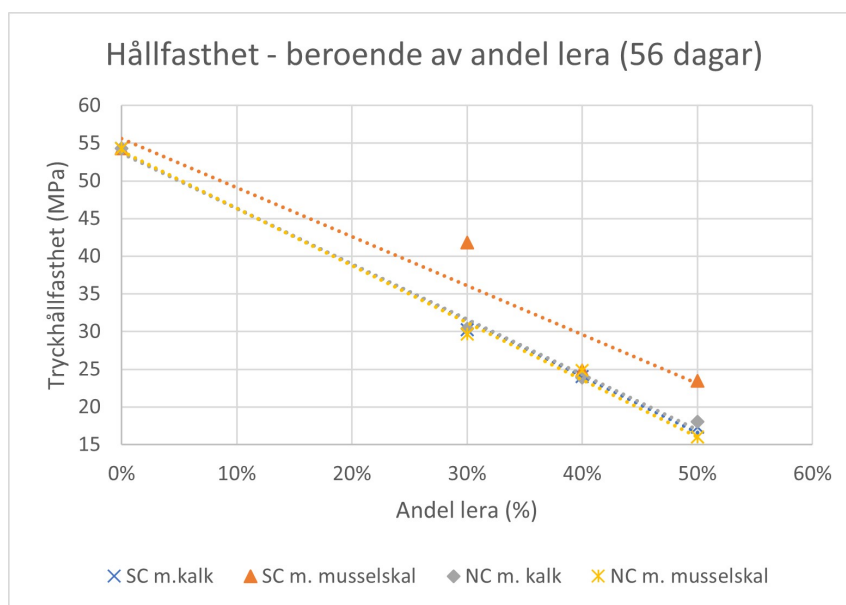


Figur 30: Graderingskurva för Skåneleran

Bilaga D Korrelation mellan andel lera och hållfasthet



Figur 31: Korrelation mellan lerinnehåll för 7 dagar och tryckhållfasthet. Proven innehåller 15% kalk eller musselskal



Figur 32: Korrelation mellan lerinnehåll för 56 dagar och tryckhållfasthet. Proven innehåller 15% kalk eller musselskal

Bilaga E Oxidkomposition för musselskal jämfört med kalksten

Oxidkompositionen för musselskalen bestämdes med hjälp av ICP-MS, se tabell 6.

Tabell 6: Oxidkomposition för musselskal

Oxid	(vikt-%)
SiO ₂	0,23
Al ₂ O ₃	0,05
Fe ₂ O ₃	0,04
CaO	52,1
MgO	0,28
Na ₂ O	0,49
K ₂ O	<0,01
Cr ₂ O ₃	<0,002
TiO ₂	<0,01
MnO	0,01
P ₂ O ₅	0,03
SrO	0,12
BaO	<0,01
LOI	45,4
Totalt	98,75

För att utifrån de här siffrorna avgöra approximativt CaCO₃ innehåll i musselskalen så antogs att inget CaO var närvarande i musselskalen innan testet. Med hjälp av ämnenas molvikter och ekvation 13 kunde massandelen CaCO₃ uppskattas till ca 78%. Det är lägre än det förväntade 90%. Dock visar andra studier att motsvarande tester för kalksten visar mycket liknande resultat [70]. Det är därför rimligt att anta att det är andra processer och reaktioner som påverkar resultatet här, men att musselskalen ändå har motsvarande kalkinnehåll till kalkstenen.



INSTITUTIONEN FÖR ARKITEKTUR OCH SAMHÄLLSBYGGNADSTEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige

www.chalmers.se



CHALMERS