Tampereen yliopisto

Juho Huhtala

TERÄSKUONAN MINERAALINEN KARBONOINTI

Kokeellinen tutkimus ja teknistaloudellinen tarkastelu

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: apulaisprofessori Henrik Tolvanen, professori Jukka Konttinen
Syyskuu 2026

TIIVISTELMÄ

Juho Huhtala: Teräskuonan mineraalinen karbonointi
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan tutkinto-ohjelma
Syyskuu 2026

Tämän työn tavoitteena oli määrittää teräskuonan kokeellinen hiilidioksidin sidontakapasiteetti miedoissa olosuhteissa ja selvittää kriittisten prosessiparametrien vaikutus reaktiokinetiikkaan. Lisäksi työssä arvioitiin karbonoinnin vaikutusta kuonan laatuun ja sementtiteknisiin ominaisuuksiin sekä mallinnettiin prosessin teknistaloudellista kannattavuutta teollisessa mittakaavassa.

Mineraalisessa karbonoinnissa terästeollisuuden kalsiumpitoiset sivuvirrat reagoivat hiilidioksidin kanssa muodostaen termodynaamisesti pysyviä karbonaatteja. Karbonointi hallituissa prosessiolosuhteissa jalostaa teräskuonan vakaaksi rakennusmateriaaliksi, joka voi soveltua sementin seosaineeksi. Karbonointi kuluttaa kuonasta vapaata kalkkia ja portlandiittia vähentäen sementtikäytölle kriittistä tilavuuspaisuntariskiä. Teknologisena hiilenpoistomenetelmänä karbonointi luo pohjan vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden krediittituloille, mutta korkeiden laite- ja energiakustannusten vuoksi teollisen prosessin kaupallinen kannattavuus edellyttää lisäarvon saamista myös jalostetusta lopputuotteesta.

Työn kokeellisessa osuudessa suoritettiin BOF-kuonan karbonointia panosreaktorissa miedoissa olosuhteissa (30–50 °C) normaalipaineessa vaihtelemalla hiukkaskokoa, kosteuspitoisuutta ja reaktioaikaa. Tulosten perusteella hiilensidonta oli erittäin nopeaa prosessin ensimmäisen 30 minuutin aikana, minkä jälkeen reaktio hidastui merkittävästi. Korkein sidontatulos, 10,9 g CO_2/100 g kuonaa, saavutettiin toisella kuonaerällä 1 tunnin aikana 30 °C lämpötilassa hienojakoisella BOF-kuonalla ($d \leq 0{,}18$ mm) 25 %:n kosteudessa ($L/S = 0{,}33$). Ensimmäisellä kuonaerällä 15 %:n kosteudessa ja 50 °C lämpötilassa jo 30 minuutin aikana saavutettiin 9,4 %:n sidonta. Mineralogisissa analyyseissä vahvistettiin vapaiden kalsiumfaasien vähentyneen jopa yli 95 %, mikä poistaa materiaalin paisuntariskin ja puoltaa sen hyödyntämistä sementin seosaineena.

Neuroverkkopohjaiseen kustannusoptimointimalliin perustuvan teknistaloudellisen mallinnuksen perusteella prosessin optimoitu ominaiskustannus on noin 369 €/t CO_2. Suurimmat kuluerät muodostuvat laitteiston pääomakustannuksista sekä mekaanisen jauhatuksen ja sähköenergian käyttökustannuksista. Korkean yksikkökustannuksen vuoksi kannattava liiketoiminta edellyttää vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden krediittitulojen lisäksi merkittävää lisäarvoa jalostetun lopputuotteen myynnistä sementtiteollisuudelle.

Avainsanat: mineraalinen karbonointi, teräskuona, BOF-kuona, hiilensidonta, teknistaloudellinen arviointi, kiertotalous, sementin seosaine

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

ABSTRACT

Juho Huhtala: Mineral Carbonation of Steel Slag
Master's Thesis
Tampere University
Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering
September 2026

The objective of this thesis was to determine the experimental carbon dioxide sequestration capacity of steel slag under mild conditions and to evaluate the effect of critical process parameters on reaction kinetics. In addition, the study assessed the effect of carbonation on slag quality and cementitious properties and modeled the techno-economic feasibility of the process at an industrial scale.

In mineral carbonation, calcium-rich side streams from the steel industry react with carbon dioxide to form thermodynamically stable carbonates. Carbonation under controlled process conditions refines steel slag into a stable construction material that may be suitable as a supplementary cementitious material. Carbonation consumes free lime and portlandite from the slag, mitigating the risk of volumetric expansion that is critical for cement applications. As a technological carbon dioxide removal method, carbonation provides a foundation for credit revenues in voluntary carbon markets. However, due to high capital and energy costs, the commercial feasibility of an industrial process requires generating added value from the refined end-product as well.

In the experimental part of the work, carbonation of BOF slag was conducted in a batch reactor under mild conditions (30-50 °C) at atmospheric pressure by varying particle size, moisture content, and reaction time. Based on the results, carbon uptake was very rapid during the first 30 minutes of the process, after which the reaction slowed down significantly. The highest sequestration yield, 10.9 g CO_2/100 g slag, was achieved with the second slag batch after 1 hour at a temperature of 30 °C using fine-grained BOF slag (d≤0.18 mm) at 25% moisture content (L/S=0.33). With the first slag batch, an uptake of 9.4% was reached in just 30 minutes at 15% moisture content and 50 °C. Mineralogical analyses confirmed that free calcium phases decreased by more than 95%, which eliminates the material's risk of expansion and supports its utilization as a supplementary cementitious material.

Based on a techno-economic model incorporating neural network-based cost optimization, the optimized specific cost of the process is approximately 369 €/t CO_2. The largest expense items are equipment capital expenditure and the operational costs of mechanical grinding and electricity consumption. Given the high unit cost, profitable operation requires, beyond carbon credit revenue from voluntary carbon markets, substantial added value from selling the processed end-product to the cement industry.

Keywords: mineral carbonation, steel slag, BOF slag, carbon sequestration, techno-economic assessment, circular economy, supplementary cementitious material

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin Originality Check service.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ OPINNÄYTTEESSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

☐ Ei
☒ Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia:

- Google Gemini: Gemini Flash 3.8, Gemini Flash 3.6, Gemini Pro 3.1
- OpenAI ChatGPT: GPT-5.3 Instant, GPT-5.4 mini
- Anthropic Claude: Claude Sonnet 4, Claude Sonnet 4.5, Claude Sonnet 5
- Scopus AI (ei versionumeroita saatavilla)

Käyttötarkoitus:

Tekoälyä on käytetty tutkimusprosessin aikana tukityökaluna työn suunnitteluun, tekstin hiomiseen, lähteiden kääntämiseen ja laskennan tukena seuraavasti:

- Työn suunnittelu ja ideointi: Tutkimuskysymysten muotoilu, otsikot, alustava sisällysluettelo, lähteiden etsiminen ja työn rakenne.
- Kääntäminen: Englanninkielisen tutkimuskirjallisuuden ja lähteiden kääntäminen suomeksi.
- Kielenhuolto ja rakenne: Lauserakenteiden ja tieteellisen asiatyylin hiominen sekä kappalejaon selkeyttäminen ja kielentarkistus.

Huomautus: Tekoälyä ei ole käytetty kokeellisen datan luomiseen, tulosten väärentämiseen eikä valmiiden tieteellisten johtopäätösten kirjoittamiseen. Kaikki tekoälyn tuotokset on käyty läpi kriittisesti ennen niiden hyödyntämistä työssä.

Osiot, joissa tekoälyä on käytetty:

Tekoälyä on käytetty sisällöllisenä tukena luvuissa 2, 3, 4, 5 ja 6. Kielenhuollon ja kielentarkistuksen osalta tekoälyä on käytetty läpi työn, luvut 1 ja 7 mukaan lukien.

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joissa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Sain mahdollisuuden aloittaa tutustumisen karbonointiin kesällä 2025 Doranova Oy:ssä kesätöiden merkeissä. Keväällä 2026 jatkoin aiheen parissa aloittaessani diplomityön karbonoinnista Doranovalle. On ollut hienoa päästä perehtymään monipuolisesti näin syvälle aiheeseen hyvässä ohjauksessa.

Haluankin kiittää Doranovaa sekä esihenkilööäni Anttia tämän työn mahdollistamisesta. Lisäksi kiitän SSAB:tä tutkimuksessa käytettyjen kuonamateriaalien toimittamisesta sekä Tampereen yliopistoa laboratoriotilojen ja laitteiston tarjoamisesta tutkimuskäyttöön. Erityiskiitos kuuluu työni ohjaajalle apulaisprofessori Henrik Tolvaselle, joka auttoi viemään työtä eteenpäin aina tarvittaessa.

Haluan myös kiittää opiskelukavereitani kaikista hetkistä näiden viiden vuoden aikana yliopistossa. Kiitos lisäksi läheisilleni sekä puolisolleni Seljalle kaikesta tuesta työn aikana.

Tampereella, 9.9.2026

Juho Huhtala

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 9
2. MINERAALINEN KARBONOINTI: TEKNOLOGIAT JA MATERIAALIT 12
2.1 Karbonoinnin teknologiat ja reaktiomekanismit 12
2.2 Terästeollisuuden kuonatyypit ja niiden mineraloginen koostumus 18
2.3 Prosessiparametrien vaikutus karbonointiin 22
2.4 Reaktoriteknologiat karbonoinnissa 27
3. KARBONOIDUN TERÄSKUONAN SEMENTTITEKNISET OMINAISUUDET 31
3.1 Karbonoidun kuonan mineralogia ja mikrorakenne 31
3.2 Karbonoidun kuonan mekaaninen suorituskyky ja lujuuskehitys 32
3.3 Teräskuonan tilavuuspysyvyys ja laajenemisen hallinta 35
4. HIILIMARKKINAT JA KARBONOINNIN TALOUDELLISUUS 37
4.1 Vapaaehtoiset hiilimarkkinat 37
4.2 Hiilensidonnan laadunvalvonta ja sertifiointikriteerit 38
4.3 Karbonointiprosessin teknistaloudelliset reunaehdot ja kannattavuus 39
5. AINEISTO JA MENETELMÄT 42
5.1 Tutkimusstrategia 42
5.2 Prosessikuvaus ja testimenetelmät 44
5.3 Laskentamenetelmät 47
5.4 Karbonoinnin kustannukset ja neuroverkkopohjainen optimointimalli 50
6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU 53
6.1 Teoreettinen hiilensidontapotentiaali 53
6.2 Teräskuonan kuivumiskäyttäytyminen testeissä 54
6.3 Karbonointikokeet hiilidioksidilla 55
6.4 Reaktiokinetiikka ja lämpötilakäyttäytyminen 65
6.5 Teknistaloudellinen tarkastelu 67
7. JOHTOPÄÄTÖKSET 74
LÄHTEET 77

KUVALUETTELO

Kuva 1. Karbonointireitit. Muokattu lähteestä [16], [24]. 13

Kuva 2. Suoran vesikarbonoinnin pintapeittymismalli. Muokattu lähteestä [10]. 17

Kuva 3. Kaaviokuva suorasta karbonoitumismekanismista kutistuvan ytimen mallin perusteella. Muokattu lähteestä [21], [32]..... 18

Kuva 4. Tutkimusstrategia 43

Kuva 5. Kuonatestien laitteisto. Käytetty esimerkkinä laitteistoa lähteestä [25]. 45

Kuva 6. Esimerkki suorien punnitustulosten kehityksestä ilman veden haihtumisen korjausta (30 °C, 5 h). Oikealla kuva tarkennettuna 1 h tarkkuudelle..... 48

Kuva 7. Karbonoinnin prosessikaavio sekä tulo- ja menovirrat..... 50

Kuva 8. Kuonapedin kuivuminen 50 °C lämpötilassa 0,2 l/min ilmavirralla. 55

Kuva 9. Kuonanäytteiden kokeellinen hiilidioksidinsidonta ensimmäisissä koeajoissa (g/100 g)..... 56

Kuva 10. Lämpötilan (vasemmalla) ja kosteuden (oikealla) vaikutus karbonoitumiseen..... 57

Kuva 11. Prosessilämpötilan ja kosteuspitoisuuden vaikutus toisen BOF-kuonaerän hiilidioksidinsidontaan ajan funktiona..... 58

Kuva 12. Hiukkaskoon (≤0,18 mm vs. ≤0,8 mm) vaikutus BOF-kuonan hiilidioksidinsidontakinetiikkaan vakioiduissa olosuhteissa (50 °C, L/S=0,18, virtaus 200 ml/min). 59

Kuva 13. Mekaanisen välikäsittelyn vaikutus hiilidioksidinsidonnan nopeuteen ja kokonaissaantoon. Välikäsittely 15 min karbonoinnin jälkeen (punainen) ja 30 min karbonoinnin jälkeen (sininen). 60

Kuva 14. BOF-kuonan kumulatiivinen hiilidioksidinsidonta neljän tunnin reaktioajalla..... 61

Kuva 15. Kokeellisesti saavutettu hiilidioksidin kokonaissidonta (massahäviö %) eri koeajoissa yli 800 °C kuumennuskokeen perusteella..... 62

Kuva 16. Sitoutuneen hiilidioksidin määrä määritettynä dekarbonoinnilla kuumentamalla näytteet >800 °C. 63

Kuva 17. Teräskuonan lämpötilan kehitys karbonointireaktiossa. 65

Kuva 18. Mallin ennustama hiilidioksidin sidonta verrattuna kokeissa mitattuun arvoon..... 70

Kuva 19. Pelkällä kirjallisuusdatalla koulutetun mallin ennuste omille kokeellisille mittauksille..... 70

Kuva 20. Optimoidun prosessin nettotulos suhteessa hiilikrediittiin ja kuonatuotteen hintaan kokeellisesti todennetussa toimintapisteessä (T=50 °C, w=15 %, t=0,5 h, d≤0,18 mm)..... 73

LYHENTEET JA MERKINNÄT

ANN	Artificial Neural Network, keinotekoinen neuroverkko
AOD-kuona	Argon-Oxygen Decarburization slag, AOD-konvertterikuona, ruostumattoman teräksen konvertterikuona
BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage, bioenergian tuotantoon yhdistetty hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
BF-kuona	Blast Furnace slag, masuunikuona
BOF-kuona	Basic Oxygen Furnace slag, konvertterikuona
CAPEX	Capital Expenditures, pääomakustannukset
CDM	Clean Development Mechanism, puhtaan kehityksen mekanismi
CDR	Carbon Dioxide Removal, hiilenpoisto
DAC	Direct Air Capture, hiilidioksidin suora talteenotto ilmasta
DNSH-periaate	Do No Significant Harm -periaate, merkittävän haitan välttäminen
EAF-kuona	Electric Arc Furnace slag, sähkövalokaariuunikuona
FFNN	Feedforward Neural Network, eteenpäin kytketty neuroverkko
LF-kuona	Ladle Furnace slag, senkkakuona
LOO-CV	Leave-One-Out Cross-Validation, yksittäispoiston ristiinvalidointi
L/S	Liquid-to-solid ratio, neste-kiintoainesuhde
OPC	Ordinary Portland Cement, portlandsementti
OPEX	Operating Expenditure, käyttökustannukset
SCM	Supplementary Cementitious Material, sementin seosaine
SS	Steel Slag, teräskuona (yleisimmin BOF- tai EAF-kuona)
VCM	Voluntary Carbon Market, vapaaehtoiset hiilimarkkinat

1. JOHDANTO

Ilmastonmuutos on globaali haaste, joka edellyttää sekä kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistä että hiilen poistamista ilmakehästä. Ihmistoiminnan on osoitettu yksiselitteisesti aiheuttaneen ilmaston lämpenemisen globaalin keskilämpötilan noustua jo lähes 1,2–1,5 °C esiteolliseen aikaan verrattuna [1], [2]. Kansainväliset ilmastotavoitteet, kuten Pariisin sopimus, ohjaavat voimakkaasti päästövähennyksiin, mutta yksinään ne eivät riitä rajoittamaan ilmaston lämpenemistä 1,5 °C:seen [3]. Ilman hyvin merkittäviä lisätoimia lämpeneminen ylittää pysyvästi 1,5 °C:n rajan lähivuosikymmeninä [1]. IPCC:n kuudennen arviointiraportin mukaan globaalien kasvihuonekaasupäästöjen olisi pitänyt kääntyä laskuun ennen vuotta 2025 ja vähennyttävä 43 % vuoteen 2030 mennessä vuoden 2019 tasosta, jotta 1,5 °C:n lämpenemisraja voitaisiin saavuttaa [1].

Teollisuuden päästövähennykset ovat keskeisessä roolissa ilmastotavoitteiden saavuttamisessa. Terästeollisuus on yksi merkittävimmistä yksittäisistä päästölähteistä, sillä se tuottaa vuosittain noin 2,6–3 Gt hiilidioksidia, mikä vastaa noin 7–9 % globaaleista kasvihuonekaasupäästöistä [4]. Maailmassa tuotetaan terästä noin 1,85 Gt vuodessa, josta Kiinan osuus on yli puolet (noin 1,0 Gt) [5].

Pysyvä hiilensidonta (carbon dioxide removal, CDR) on noussut keskeiseksi osaksi ilmastopolitiikkaa vaikeasti vähennettävien päästöjen tasapainottamiseksi. Hiilidioksidin pitkäaikaiseen varastointiin on tarjolla useita poistoteknologioita, kuten bioenergia hiilidioksidin talteenotolla ja varastoinnilla (BECCS), suoraan ilmasta talteenotto (DAC) sekä mineraalinen karbonointi [6]. Näistä mineraalinen karbonointi on erityisen kiinnostava, koska se mahdollistaa teollisten sivuvirtojen, kuten teräskuonien hyödyntämisen raaka-aineena. Pan et al. [7] mukaan globaalien alkalisten kiinteiden sivuvirtojen mineraalisella karbonoinnilla ja lopputuotteiden hyödyntämisellä rakennusmateriaaleina voitaisiin vähentää jopa 19,2 % Kiinan vuotuisista kokonaispäästöistä. Tästä potentiaalista suoran hiilensidonnan osuus on 132 Mt ja loppuosa (1,6 Gt) muodostuu sementin korvaamisesta aiheutuvista epäsuorista päästövähennyksistä [7], [8].

Perinteisesti teräksen tuotannon sivutuotteena syntyvät kuonat on mielletty jätemateriaaleiksi, joiden hyötykäyttö on rajoittunut pääasiassa maanrakennukseen tai läjitykseen [9]. Tämä tutkimus käsittelee teräskuonan mineraalista karbonointia pysyvänä hiilidioksidin (CO_2) varastointimenetelmänä sekä mahdollisuutena tuottaa kestäviä sementtimateriaaleja. Kuonat sisältävät runsaasti kalsium- ja magnesiumoksideja ja silikaatteja,

jotka mahdollistavat hiilidioksidin sitomisen pysyvään mineraaliseen muotoon. Esimerkiksi konvertterikuona (BOF) sisältää huomattavia määriä kalsiumoksidia (42–55 % CaO) sekä magnesiumoksidia (5–11 % MgO), jotka karbonoituessa muuttuvat karbonaateiksi [10].

Mineraalinen karbonointi perustuu hiilidioksidin sekä metallioksidipitoisten materiaalien väliseen reaktioon, jossa syntyy pysyviä kiinteitä karbonaatteja. Varhaisimpia tutkimuksia, joissa käsitellään hiilidioksidin sitomista teräskuoniin, on tehty jo 2000-luvun alkupuolella [11]. Karbonointiprosessi jäljittelee luonnollista rapautumista/karbonointia. Siinä kalsium- ja magnesiumpitoiset emäksiset silikaattimineraalit reagoivat hiilidioksidin kanssa muodostaen stabiileja karbonaatteja, kuten kalsiumkarbonaattia ($CaCO_3$) [11], [12].

Vaikka hiilidioksidin sitomista teräskuoniin on tutkittu jo vuodesta 2005 lähtien [11], [12], [13], teollisen mittakaavan sovelluksista, prosessien optimoinnista sekä karbonoitujen tuotteiden korkean arvonlisän hyödyntämisestä on yhä rajallisesti kokeellista ja teknistaloudellista tietoa. Useat aiemmat tutkimukset ovat keskittyneet ensisijaisesti karbonoinnin reaktiomekanismeihin [14], [15], [16], mutta tässä työssä tarkastellaan erityisesti sitä, kuinka karbonointiprosessi voi muokata kuonasta suorituskykyisen sementtimateriaalin. Tutkimus on tärkeä, sillä se vastaa tarpeeseen vähentää sementtiteollisuuden päästöjä, jotka muodostavat noin 8–9 % globaaleista kasvihuonekaasupäästöistä [17].

Työn tavoitteena on määrittää terästeollisuuden sivutuotteiden (BOF-kuonan) hiilidioksidin sidontapotentiaali eri prosessiolosuhteissa sekä arvioida karbonoidun kuonatuotteen teknistaloudellista hyödynnettävyyttä ja arvoketjun kaupallista toteutettavuutta. Koska prosessissa voidaan hyödyntää biokaasulaitoksista talteenotettavaa biogeenistä hiilidioksidia, karbonointi mahdollistaa parhaimmillaan hiilinegatiivisen kierron, jossa hiiltä poistetaan pysyvästi ilmakehästä.

Asetetun tavoitteen saavuttamiseksi tutkimustehtävä jakautuu kahteen toisiaan tukevaan menetelmälliseen päävaiheeseen:

1. Kokeellinen tutkimus: Laboratoriomittakaavan kokeellisessa osuudessa selvitetään prosessiparametrien vaikutus hiilensidontaan miedoissa olosuhteissa. Kokeellisen osuuden tehtävänä on selvittää lämpötilan, nestepitoisuuden, hiukkaskoon ja reaktioajan vaikutus BOF-kuonan hiilensidontaan ja -kinetiikkaan sekä tuottaa vertailukelpoista aineistoa mallinnukseen.

2. Kustannusmallinnus ja teknistaloudellinen arviointi: Kokeelliseen ja kirjallisuudesta saatavaan dataan pohjautuen rakennetaan teknistaloudellinen kustannusmalli, jolla arvioidaan reaktorin läpisyöttöä, pääoma- ja käyttökustannuksia (CAPEX/OPEX) sekä prosessin taloudellista kannattavuutta eri markkinaskenaarioissa.

Valittujen tutkimusmenetelmien avulla työssä pyritään vastaamaan seuraaviin kysymyksiin:

TK1. Miten eri prosessiparametrit vaikuttavat teräskuonan karbonointiin ja lopputuotteen laatuun kirjallisuuden perusteella?

TK2. Mitkä ovat nykyiset yleisesti käytössä olevat tekniset ratkaisut karbonoinnissa, ja ovatko ne skaalattavissa teolliseen mittakaavaan?

TK3. Mikä on kokeellisesti määritetyn karbonoinnin hiilidioksidin sidontakapasiteetti verrattuna laskennalliseen teoreettiseen sidontapotentiaaliin ja aiempaan kirjallisuuteen?

TK4. Millä reunaehdoilla prosessi on kaupallisesti kannattava, kun rakennetaan kokeelliseen dataan pohjautuva malli karbonoinnille?

Luvussa 2 kuvaillaan yleisesti, mitä karbonointi on ja käydään läpi erilaiset olemassa olevat karbonointiteknologiat sekä karbonointiin vaikuttavat prosessiparametrit. Luvussa käsitellään tarkemmin erityisesti vesipohjaista karbonointia sekä sen kineettisiä malleja. Luvussa 3 käydään läpi lopputuotteen käyttöpotentiaalia betonissa sementtimäisenä materiaalina sementin seosaineena. Luvussa 4 perehdytään vapaaehtoisiin hiilimarkkinoihin sekä karbonoinnin teknistaloudellisiin reunaehtoihin ja kannattavuuteen. Luvussa 5 esitellään aineisto ja tutkimusmenetelmät. Luvussa 6 esitellään kokeelliset ja laskennalliset tulokset. Luvussa 7 kootaan työn keskeiset johtopäätökset sekä arvioidaan tulosten merkitystä prosessin teollisen skaalautumisen kannalta.

2. MINERAALINEN KARBONOINTI: TEKNOLOGIAT JA MATERIAALIT

Mineraalinen karbonointi jäljittelee luonnollista rapautumisprosessia. Reaktiossa ilmakehän hiilidioksidi reagoi kalsium- ja magnesiumpitoisten silikaattimineraalien kanssa muodostaen stabiileja karbonaatteja [15], [18], [19]. Luonnonolosuhteissa karbonoituminen on kuitenkin hyvin hidasta, eikä se tarjoa riittävän nopeaa ratkaisua ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden alentamiseksi. Karbonoitumisreaktiota voidaan kuitenkin nopeuttaa hallituissa olosuhteissa säätelemällä prosessiparametreja, kuten lämpötilaa, painetta ja kosteuspitoisuutta [15], [20], [21]. Lisäksi käyttämällä puhdasta hiilidioksidikaasua karbonointiin, voidaan tehostaa hiilen sitoutumista materiaaliin.

Mineraalinen karbonointi tarjoaa turvallisen ja pysyvän tavan hiilidioksidin varastointiin hyödyntäen raaka-aineina terästeollisuuden sivuvirtoja, kuten teräskuonaa [15], [22], [23]. Tässä luvussa tarkastellaan kokonaisvaltaisesti mineraalista karbonointia sekä siihen liittyviä reaktiomekanismeja. Alaluvussa 2.1 käydään läpi yleisimmät karbonointiteknologiat ja karbonoinnin kineettiset mallit. Alaluvussa 2.2 syvennytään teräskuoniin ja niiden mineralogiaan. Alaluvussa 2.3 ja 2.4 selvitetään kuinka eri prosessiparametrit vaikuttavat karbonointitehokkuuteen sekä tarkastellaan olemassa olevia teknisiä ratkaisuja karbonointiin.

2.1 Karbonoinnin teknologiat ja reaktiomekanismit

Mineraalisessa karbonoinnissa hiilidioksidi sidotaan pysyvään ja termodynaamisesti stabiiliin muotoon [13], [15], [16]. Vastaavaa reaktiota tapahtuu myös luonnossa kallioperän silikaattimineraalien rapautuessa [18], [19]. Kasvien juuret, mikrobiologia ja orgaanisen aineksen hajoaminen tuottavat maaperään hiilihappoa (H_2CO_3) ja orgaanisia happoja [19]. Nämä happamat maaperässä olevat vedet reagoivat kallioperän silikaatti- ja karbonaattimineraalien kanssa muodostaen bikarbonaatti-ioneja (HCO_3^-). Bikarbonaatit kulkeutuvat veden mukana vesistöihin ja saostuvat ylimääräisen kalsiumin kanssa muodostaen kiinteää kalsiumkarbonaattia [18], [19]. Nämä maaperässä tapahtuvat reaktiot ovat esitettyinä reaktioyhtälöissä 1–3. Reaktiossa 1 kalsiumsilikaatti reagoi veden ja hiilidioksidin kanssa (hiilihappona) muodostaen karbonaatti- ja kalsiumioneja [18]. Reaktiossa 2 ionit muodostavat kalsiumkarbonaattia.

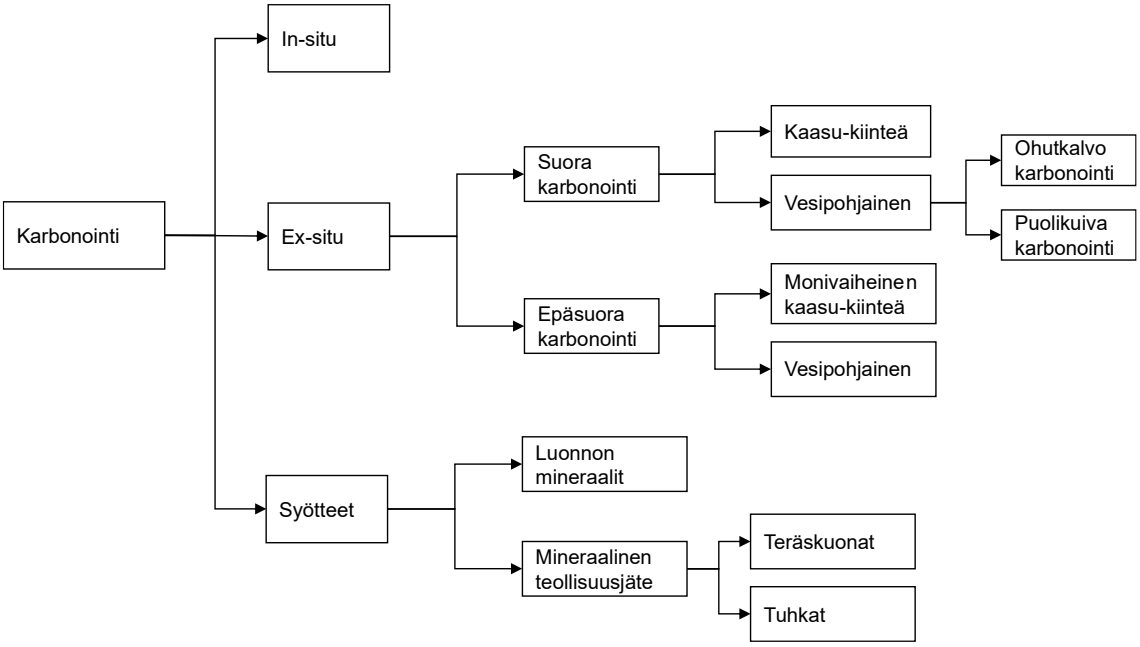
$$2CO_2 + 3H_2O + CaSiO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_4SiO_4 \quad (R1)$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \quad (R2)$$

$$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 \quad (R3)$$

Reaktioyhtälöt 1 ja 2 voidaan yhdistää kokonaisreaktioksi (R3), jossa kalsiumsilikaatti (wollastoniitti) reagoi suoraan hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia ja piioksidia. Reaktiot ovat luonnostaan hyvin hitaita, minkä vuoksi reaktiota pyritään kiihdyttämään prosessiparametreja muuttamalla reaktiolle suotuisammiksi [15], [16]. Karbonointia tehdään erityisesti kalsium- ja magnesiumoksidipitoisille mineraalisille materiaaleille [13].

Karbonointimenetelmät jaetaan in situ- ja ex situ -tekniikoihin (Kuva 1) [12], [16], [23]. In situ -menetelmässä hiilidioksidi injektoidaan suoraan maaperän geologisiin muodostumiin, mikä simuloi luonnollista hiilen sidontaprosessia, mutta siihen liittyy kuitenkin riskejä hiilidioksidin vuotamisesta sekä pohjavesistöjen saastumisesta [15], [16]. Tämä tutkimus keskittyy ex situ -karbonointiin, joka suoritetaan hallituissa reaktoriolosuhteissa lähellä hiilidioksidin päästölähdettä [15]. Erilaiset karbonointireitit ja syötteet on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Karbonointireitit. Muokattu lähteestä [16], [24].

Ex situ -menetelmät jaetaan edelleen suoraan- (direct carbonation) ja epäsuoraan karbonointiin (indirect carbonation) [10], [12], [20]. Epäsuorassa karbonoinnissa metalli-ionit uutetaan materiaalista liuottimella erillisessä vaiheessa ennen karbonointia. Epäsuora menetelmä vaatii siis kalliita liuottimia ja on prosessina monivaiheinen, eikä ole kaupallisesti yhtä skaalautuva kuin suora reitti. Suorassa karbonoinnissa hiilidioksidi syötetään suoraan karbonoitavaan materiaaliin joko vesiliuoksessa, kosteana tai kuivana. Karbonointi tapahtuu suoraa reittiä kaasu-kiinteä- tai kaasu-neste-kiinteä -reaktion kautta [12].

Tässä työssä tarkastellaan suoraa karbonointia, erityisesti puolikuiva- (semi-dry) ja vesikarbonointia (direct aqueous carbonation). Suorassa vesikarbonoinnissa vesi toimii reaktioväliaineena, joka helpottaa ionien siirtoa [10], [20], [25]. Mekanismi perustuu hiilidioksidin ja kuonan mineraalien liukenemiseen, jolloin muodostuvat karbonaatti-ionit (CO_3^{2-}) reagoivat vapautuneiden kalsiumionien (Ca^{2+}) kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia $CaCO_3$.

2.1.1 Suora kaasu-kiinteä karbonointi

Suorassa kaasu-kiinteä karbonoinnissa (direct gas-solid carbonation) kaasumainen hiilidioksidi reagoi suoraan kiinteän materiaalin kanssa ilman erillistä nestefaasia [14], [20]. Reaktio perustuu hiilidioksidin adsorptioon ja diffuusioon materiaalin pinnalla sekä huokosverkostossa [21]. Menetelmä on teknisesti yksinkertainen, mutta sen haasteena on hidas kinetiikka matalassa lämpötilassa ja paineessa [10], [20]. Tyypillisiä kaasu-kiinteä reaktioita ovat oksidien, hydroksidien ja kalsiumsilikaattien karbonoituminen:

$$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) \quad (R4)$$

$$MgO(s) + CO_2(g) \rightarrow MgCO_3(s) \quad (R5)$$

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad (R6)$$

$$\frac{1}{3}C_3S(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + \frac{1}{3}SiO_2(s) \quad (R7)$$

Karbonointireaktion edetessä hiukkasten pinnalle muodostuu tiivis tuotekerros, joka koostuu kalsiumkarbonaatista sekä amorfisesta piioksidista. Tämä passivoitumiskerros alkaa estää reagenssien diffuusiota syvemmälle kuonamatriisiin, mikä pysäyttää reaktion ennenaikaisesti ja rajoittaa lopputuotteen karbonointiastetta [10], [21].

2.1.2 Suora vesipohjainen karbonointi

Suora vesipohjainen karbonointi (direct aqueous carbonation) hyödyntää vettä reaktioväliaineena, mikä nopeuttaa prosessia merkittävästi. Suoraa vesipohjaista karbonointimenetelmää on tutkittu hyvin laajasti sen karbonointitehokkuuden vuoksi [8], [11], [25], [26], [27]. Vesipohjaisessa karbonoinnissa voidaan hyödyntää hyvinkin erilaisia olosuhteita. Teräskuonan suoraa vesipohjaista lietekarbonointia on tutkittu korkeassa paineessa (>10 bar) ja lämpötilassa (>100 °C) [11], [26], [27]. Tutkimukset osoittavat, että reaktio etenee tehokkaasti myös miedommissa olosuhteissa (<100 °C, <10 bar) [27], [28].

BOF-kuonan tärkeimmät karbonoituvat faasit kuten vapaa kalsiumoksidi (CaO), portlandiitti ($Ca(OH)_2$) ja kalsiumsilikaatit reagoivat vesipohjaisessa ympäristössä muodostaen

kalsiumkarbonaattia. Nämä keskeiset karbonointireaktiot sekä niiden termodynaamiset arvot on koottu taulukkoon 1. Kaikkien reaktioiden reaktioentalpiat (ΔH) ja Gibbsin vapaaenergia (ΔG) ovat selvästi negatiivisia (ΔH<0, ΔG<0), mikä osoittaa reaktioiden olevan termodynaamisesti spontaaneja ja eksotermisiä eli vapauttavat lämpöä huoneenlämpötilassa ja miedossa lämpötilassa [29].

Taulukko 1. BOF-kuonan karbonointireaktiot. Taulukko muokattu lähteestä [29].

Kemialliset reaktiot	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔG_T (kJ/mol)**
$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$	-99	-57,16
$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$	-68	-73,04
$MgO(s) + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2(s)$	-78	-26,99
$Mg(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow MgCO_3(s) + H_2O(l)$	-37	-38,06
$\frac{1}{3}C_3S(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + \frac{1}{3}SiO_2(s)$	-148	-91,86
$\frac{1}{2}C_2S(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + \frac{1}{2}SiO_2(s)$	-81	-64,02

Kuten taulukosta 1 nähdään, reaktiot tuottavat kiinteitä karbonaatteja, lisäksi silikaattien karbonoitumisreaktiossa muodostuu piioksidia. Toisin kuin kuivassa menetelmässä, vesipohjaisessa karbonoinnissa reaktio ei tapahdu yhtenä suorana kaasufaasin reaktiona, vaan se etenee kolmivaiheisen kaasu-neste-kiinteä-reitin kautta [11], [28].

Prosessin aluksi hiilidioksidi liukenee veteen muodostaen hiilihappoa (H_2CO_3), joka kuitenkin hajoaa nopeasti muodostaen edelleen bikarbonaatti- (HCO_3^-) ja karbonaatti-ioneja (CO_3^{2-}), josta seuraa myös vetyionin (H^+) vapautuminen. Hiilidioksidin liukenemisen voi kuvata seuraavilla reaktioyhtälöillä [30]:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq) \quad (R8)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \quad (R9)$$

$$HCO_3^-(aq) \rightarrow H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad (R10)$$

Kun liuokseen sekoitetaan kalsiumsilikaattia, tapahtuu hydratoituminen, jossa vapautuu kalsiumioneja:

$$Ca_2SiO_4(s) + 4H^+(aq) \rightarrow 2Ca^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + SiO_2(s) \quad (R11)$$

Vapaat karbonaatti-ionit reagoivat vapaiden kalsiumionien (Ca^{2+}) kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia ($CaCO_3$). Reaktio etenee seuraavasti:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3(s) \qquad (R12)$$

Edellä kuvatut kolme vaihetta tapahtuvat samanaikaisesti yhdessä reaktorissa. Vesipohjainen karbonoinnin etuna on, että tehokkaan ioninsiirron ansiosta prosessi voidaan toteuttaa suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa ja paineissa hyvällä hyötysuhteella, mikä tekee siitä energiatehokkaan vaihtoehdon teräskuonien karbonointiin [10], [25].

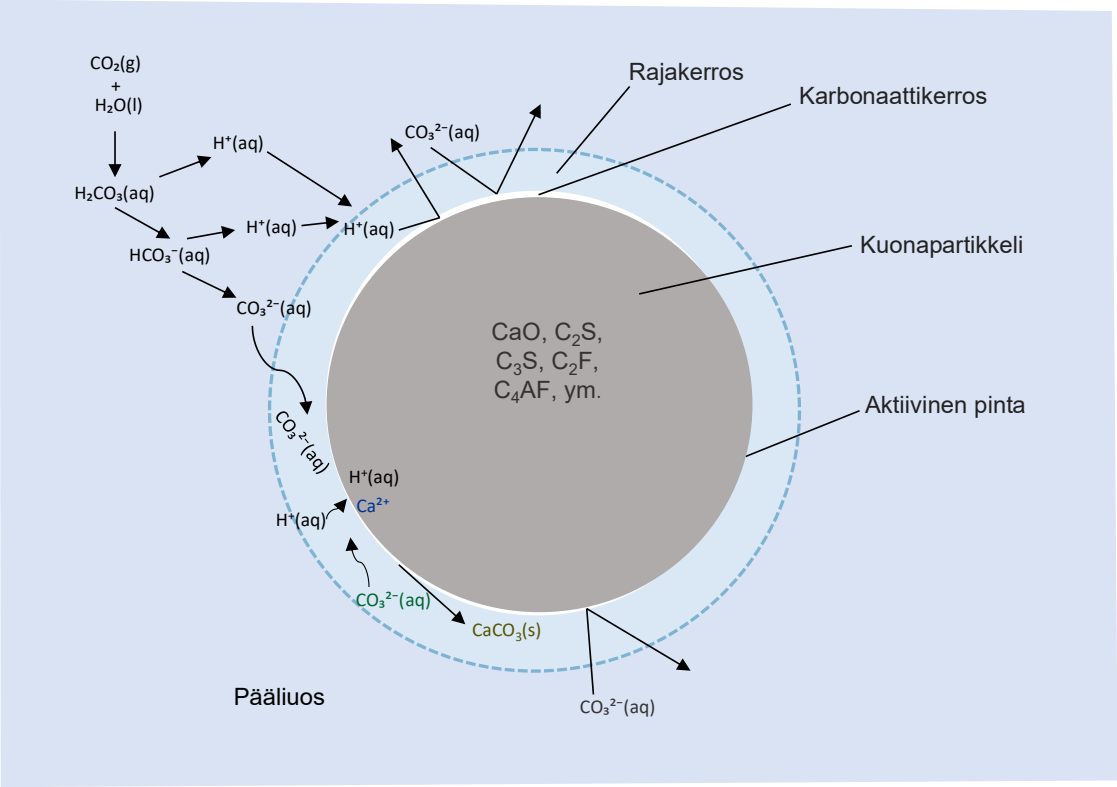
Liete- ja ohutkalvokarbonointi

Vesipohjaiset menetelmät jaetaan nestepitoisuuden perusteella kahteen pääryhmään. Lietekarbonoinnissa (slurry carbonation) nestepitoisuus on korkea (L/S=5–50 L/kg), mikä tehostaa ionien massansiirtoa, mutta vaatii prosessin jälkeen suodatusta, jäteveden käsittelyä ja materiaalin kuivausta [28], [31]. Ohutkalvokarbonoinnissa (thin-film carbonation) vettä käytetään vain sen verran, että partikkelien pinnalle muodostuu ohut nestekalvo (L/S=<1,5 L/kg) [28]. Tällöin vesi riittää välittämään ioninvaihtoa, mutta välttää ylimääräisen jäteveden syntymisen, mikä parantaa prosessin taloudellisuutta ja skaalautuvuutta. Ohutkalvokarbonoinnista käytetään myös termiä puolikuivakarbonointi (semi-dry carbonation) [28], [31].

Vesipohjaisen karbonointiprosessin merkittävimpiä rajoitteita ovat hiilidioksidin rajallinen liukoisuus veteen sekä reaktiotuotteiden aiheuttama oksidipintojen passivoituminen [31]. Korkea nestepitoisuus voi heikentää kaasun diffuusiota ja prosessitehokkuutta. Vesikarbonoinnissa muodostuvat kalsiumkarbonaattisaostumat voivat myös edistää hiukkasten agglomeroitumista, mikä heikentää massansiirtoa ja vaikeuttaa materiaalin jatkokäsittelyä [21]. Lopputuote on lisäksi yleensä kuivattava karbonoinnin jälkeen, mikä kasvattaa prosessin energiankulutusta ja kustannuksia [32].

2.1.3 Vesipohjaisen karbonoinnin kineettiset mallit

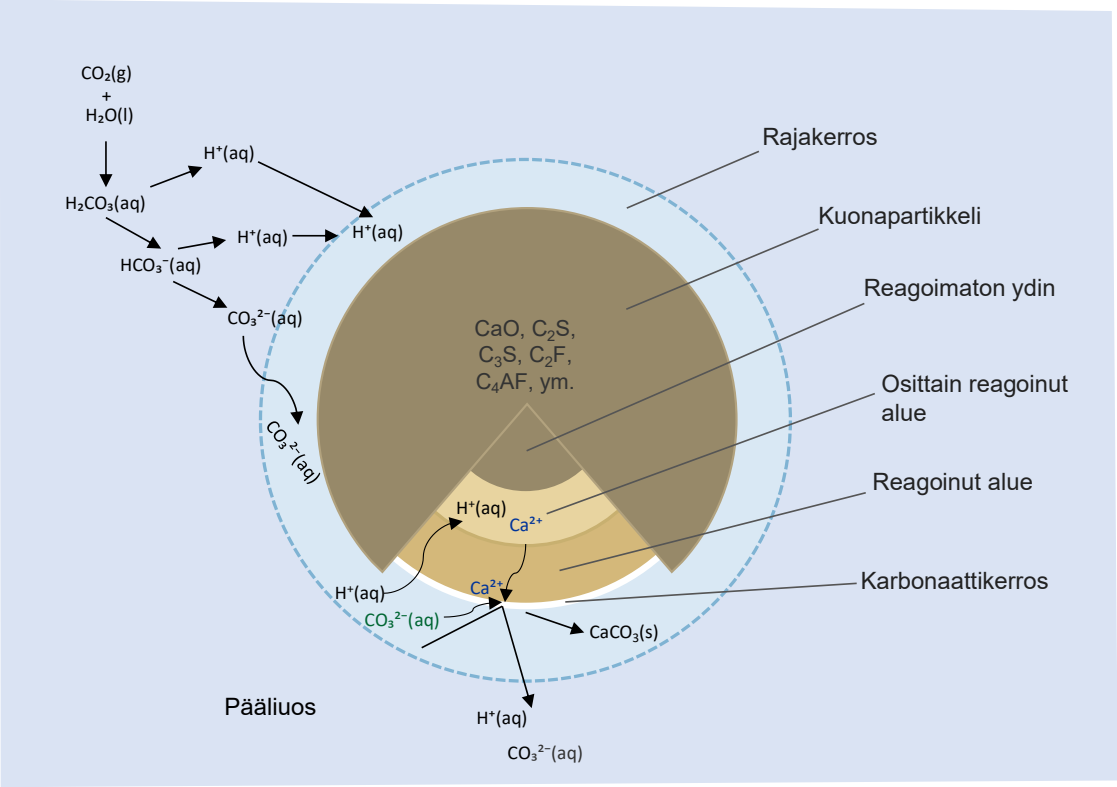
Karbonointireaktion kinetiikkaa kuvataan yleisesti kahdella kineettisellä mallilla, jotka on esitetty kuvissa 2 ja 3 [14]. Pintapeittymismallissa (surface coverage model) reaktio tapahtuu ainoastaan vapailla, reagoimattomilla pintakohdilla (Kuva 2) [10], [14], [31], [32]. Reaktion edetessä kalsiumpitoinen faasi reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia ($CaCO_3$), joka peittää partikkelin aktiivisen pinnan ja estää jatkoreaktiot.



Kuva 2. Suoran vesikarbonoinnin pintapeittymismalli. Muokattu lähteestä [10].

Kutistuvan ytimen mallissa (shrinking core model) partikkelin reagoimaton ydin pienenee asteittain reaktion edetessä keskustaa kohti (Kuva 3) [14]. Kiinteän aineen pinnalle muodostuvat pienet kalsiumkarbonaattikiteet luovat passivoitumiskerroksen, joka ympäröi alla olevia reaktiivisia hiukkasia. Tämä kerros toimii diffuusioesteenä, joka rajoittaa karbonaatti-ionien ja kalsiumionien välistä vuorovaikutusta sekä hiilidioksidin pääsyä hiukkasen sisäosiin [10], [31], [32]. Karbonointireaktio on nopeimmillaan alkuvaiheessa, mutta tietyn ajan jälkeen karbonointiasteen nousu hidastuu merkittävästi juuri diffuusioesteen vuoksi.

Hiukkasten pinnalle karbonoinnin aikana muodostuva karbonaattikerros hidastaa karbonointireaktion etenemistä, koska se estää liuenneen hiilidioksidin pääsyn kosketuksiin hiukkasen reagoimattoman ytimen kanssa. Tätä pidetään yleisesti haasteena prosessin tehokkuuden kannalta. Kerros tuottaa kuitenkin ympäristöteknisen hyödyn, se rajoittaa raskasmetallien uuttumista, kun ydinosan reagoimattomat ja heikosti reagoivat faasit jäävät veden ulottumattomiin [31], [32], [33]. Karbonoinnin aikana emäksiset hydroksidit muuttuvat karbonaateiksi, mikä laskee kuonan pH:ta. Osa metalleista (Mo, Pb, Zn) uuttuu vähemmän pH:n laskiessa. Kromin (Cr) uuttumisriski vähenee sääntelyrajan alle vasta pH:n ollessa noin 10 tai alle [33].



Kuva 3. Kaaviokuva suorasta karbonoitumismekanismista kutistuvan ytimen mallin perusteella. Muokattu lähteestä [21], [32].

Reaktiivisuuden säilyttämistä ja diffuusioesteiden poistamista on tutkittu erilaisia mekaanisia tehostamismenetelmiä [31], [32]. Santos et al. ovat selvittäneet ultraäänen vaikutusta karbonaattikerroksen poistamiseen. Tutkimustulosten mukaan ultraääntä käyttämällä hiukkasten pinnalta voidaan rikkoa kalsiittia ja piioksidia sisältävä passivoitumiskerros, mikä paljastaa uutta aktiivista pintaa ja edistää karbonoitumisreaktion etenemistä [27]. Lisäksi karbonointireaktorin tehokas sekoitus kasvattaa karbonoitavan kuonan pinta-alaa ja ehkäisee karbonaattikerroksen aiheuttamaa reaktiivisuuden vähenemistä.

2.2 Terästeollisuuden kuonatyypit ja niiden mineraloginen koostumus

Mineraaliseen karbonointiin soveltuvat parhaiten kalsium- ja magnesiumpohjaiset materiaalit, sillä kalsiumionit (Ca^{2+}) ja magnesiumionit (Mg^{2+}) reagoivat herkästi liuenneen hiilidioksidin kanssa muodostaen pysyviä karbonaatteja [13]. Vaikka luonnon silikaatit, kuten oliviini ja serpentiini, sisältävät näitä alkuaineita runsaasti, vaativat ne usein korkeaa esikäsittelyenergiaa. Terästeollisuuden kuonat ovat puolestaan potentiaalisia ja reaktiivisia karbonoinnin raaka-aineita, koska niiden mineraloginen koostumus perustuu pitkälti kalsium- ja magnesiumoksideihin sekä -silikaatteihin. Historiallisesti nämä kuonat on usein mielletty matalan arvonlisän sivuvirroiksi, joiden hyötykäyttö on rajoittunut pääasi-

assa maanrakennukseen tai läjitykseen [34]. Nykyään kuonia tutkitaan aktiivisesti korkean jalostusasteen sovelluksissa, kuten sementtiä korvaavina sideaineina [32]. Erityisesti vesijäähdytteistä eli granuloitua masuunikuonaa käytetään rakennusmateriaalina laajalti sementin rinnalla [35].

Teräksen valmistusprosessissa syntyy erilaisia kuonia, joiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet määräytyvät tuotantovaiheen sekä käytetyn prosessireitin mukaan. Raudanvalmistus tapahtuu masuunissa, josta poistuu sivutuotteena masuunikuonaa (Blast Furnace slag, BF) [32]. Teräksen valmistus jatkuu konvertterissa, jossa sulaan rautaan puhalletaan happea hiilipitoisuuden alentamiseksi ja epäpuhtauksien poistamiseksi. Tässä vaiheessa raudan sisältämät alkuaineet, kuten pii (Si), mangaani (Mn) ja fosfori (P) hapettuvat ja sitoutuvat lisättyyn kalkkiin muodostaen konvertterikuonaa (Basic Oxygen Furnace slag, BOF) [36]. Prosessin lopuksi teräksen kemiallinen koostumus ja mekaaniset ominaisuudet viimeistellään seosaineilla senkkakäsittelyssä, jonka yhteydessä syntyy senkkakuonaa. Teräsromun sulatukseen perustuvassa sähkövalokaariuuniprosessissa syntyy puolestaan sähkövalokaariuunikuonaa (Electric Arc Furnace slag, EAF), jonka laatu vaihtelee käytetyn romun mukaan [36].

Kemiallinen ja mineraloginen koostumus

Kuonien kemiallinen koostumus on keskeinen tekijä niiden karbonointipotentiaalin kannalta. Pääkomponentit esiintyvät tyypillisesti oksidien, hydroksidien ja silikaattien muodossa, joista yleisimmät ovat CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 ja MnO [32], [36]. Karbonoinnin kannalta kriittisin komponentti on reaktiivinen kalsiumoksidi (CaO). MgO-pitoisuuksissa on vain vähän eroja kuonien välillä. Taulukossa 2 on esitetty BOF- ja EAF-kuonan tyypillinen koostumus verrattuna portlandsementtiin (OPC, Ordinary Portland Cement).

Konvertterikuonaa kutsutaan yleisesti teräskuonaksi. Sen mineraalikoostumus sisältää muun muassa seuraavia komponentteja: vapaa kalkki (CaO, kalsiumoksidi), portlandiitti ($Ca(OH)_2$ ja dikalsiumsilikaatti (Ca_2SiO_4, C_2S) [21]. Konvertterikuonan hyödyntämisessä kohdataan useita haasteista sen kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. Näihin ongelmiin voidaan kuitenkin vaikuttaa karbonoinnilla, karbonoinnin muuttaessa vapaita oksideja karbonaateiksi.

Kuten taulukosta 2 havaitaan, kuonien CaO-pitoisuus on merkittävä, mutta alhaisempi kuin sementillä. Olennaista on kuitenkin kalsiumin esiintymismuoto eli erottaa toisistaan materiaalin kokonaiskalsiumoksidipitoisuus ja niin sanottu vapaa kalkki (f – CaO). Se-

mentissä CaO on sitoutunut kalsiumsilikaattifaaseihin (C_2S ja C_3S) klinkkerin polttoprosessin aikana, kun taas teräskuonassa osa kalsiumista esiintyy vapaana kalsiumoksidina (f – CaO) tai portlandiittina ($Ca(OH)_2$) [21].

Taulukko 2. BOF- ja EAF-kuonan kemiallinen koostumus (paino-%) verrattuna portlandsementtiin. Muokattu lähteestä [37].

Komponentti	BOF-kuona	EAF-kuona	OPC
Kalsiumoksidi (CaO)	32,2	34	63,8
Alumiinioksidi (Al_2O_3)	6,5	6,9	4,6
Piidioksidi (SiO_2)	26,9	27,5	19,6
Magnesiumoksidi (MgO)	9,2	8,6	2,6
Rautaoksidi (Fe_2O_3)	16,2	13,6	3,9
Fosforipentoksidi (P_2O_5)	0,3	0,4	0,1
Rikkitrioksidi (SO_3)	1,2	0,9	3,6
Kromioksidi (Cr_2O_3)	0,6	1	0
Titaanidioksidi (TiO_2)	0,4	0,4	0,2
Mangaanioksidi (MnO)	4,5	5,4	0,1
Sivuoksidit (Muut oxides)	0,8	1	1,7
Hehkutuskevennys (LOI)	1,3	0,3	0

Vapaa kalkki aiheuttaa kuonalle heikon tilavuuspysyvyyden, sillä se laajenee hydratoituessaan. Karbonointi tarjoaa tähän ratkaisun muuntamalla vapaat oksidit stabiileiksi karbonaateiksi, mikä samalla immobilisoi raskasmetalleja sekä laskee materiaalin korkeaa pH-arvoa [21], [32].

Eri kuonatyypit sitovat hiilidioksidia eri määriä riippuen kuonan koostumuksesta. Kuonatyyppien keskimääräinen hiilidioksidin sidontatehokkuus suorassa vesikarbonoinnissa on koottu taulukkoon 3 eri tutkimusten perusteella [10]. Tulokset osoittavat merkittäviä eroja eri kuonalaatujen välillä, mikä heijastaa niiden mineralogisen koostumuksen vaihtelua ja reaktiivisuutta.

Taulukko 3. Eri kuonatyyppien keskimääräinen hiilidioksidin sidontatehokkuus suorassa vesikarbonoinnissa kirjallisuuden mukaan. Muokattu lähteestä [10].

Kuonatyyppi	Näytemäärä	Keskiarvo CO_2-sidonta (%)	Vaihteluväli (min–max, %)
AOD	3	53,5	44,6–66,0
BOF	8	31,0	15,7–53,0
LF	2	31,4	24,7–38,0
EAF	4	23,9	1,7–59,5
BF	2	14,7	1,4–28,0

Taulukon perusteella AOD-kuona (Argon Oxygen Decarburization) eli ruostumattoman teräksen valmistuksen yhteydessä syntyvä kuona sitoo hiilidioksidia tehokkaimmin (ka. 53,5 %). Senkkakuona (Ladle Furnace Slag, LF) sijoittuu keskitasolle (ka. 31,4 %), samaa luokkaa kuin BOF-kuona. Masuunikuonan (Blast Furnace Slag, BF) alhaista reaktiivisuutta selittää sen korkeampi piioksidipitoisuus ja vakaampi silikaattirakenne sekä vapaan kalkin puuttuminen. EAF-kuonan vaihteluväli on poikkeuksellisen laaja (1,7–59,5 %), mikä johtuu käytetyn teräsromun laadun vaihtelusta.

Hiilidioksidin sidontapotentiaalin laskenta

Materiaalin karbonoitumisaste määräytyy materiaalin ominaisuuksien sekä karbonointiympäristön olosuhteiden mukaan. Materiaalin teoreettinen maksimi hiilidioksidin sidontapotentiaali on määrä, jonka materiaali voi kemiallisen koostumuksensa perusteella sitoa [17]. Se lasketaan Steinour-kaavalla:

$$Th_{CO_2} = 0{,}785(\%CaO) + 1{,}091(\%MgO), \quad (1)$$

jossa $\left(\frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \approx\ 0{,}785\ ja \frac{M_{CO_2}}{M_{MgO}} \approx\ 1{,}091\right)$. Kaavaa käytetään arvioimaan epäorgaanisten jätemateriaalien, kuten teräskuonan ja lentotuhkan teoreettista maksimikykyä sitoa hiilidioksidia niiden kemiallisen koostumuksen perusteella. Todellinen sidottu hiilidioksidimäärä määritetään kokeellisesti joko painonlisäysmenetelmällä tai termogravimetrisellä analyysillä (TGA), jotka kuvataan yhtälöissä 2 ja 3 [24].

$$Todellinen\ CO_2\ sidonta = \frac{m_2 + m_{vesi} - m_1}{m_0}, \quad (2)$$

jossa kuivamassa karbonoinnin jälkeen m_2, lisätyn veden massa m_{vesi}, märkämassa ennen karbonointia m_1 ja kuivamassa ennen karbonointia m_0. Termogravimetrisessä analyysissä näyte kuumennetaan yli 800 °C:seen karbonaattien hajottamiseksi näytteestä.

$$Todellinen\ CO_2\ sidonta = \frac{m_{800°C-900°C}}{m_0} \quad (3)$$

Painonlisäysmenetelmässä on huomioitava, että kosteuden muutokset voivat vääristää tulosta. TGA-analyysissä on kyettävä erottamaan kalsiumkarbonaatin ja muiden faasien hajoaminen toisistaan [24].

Karbonointiaste kuvaa, kuinka paljon materiaalin tiettyihin komponentteihin voi sitoutua hiilidioksidia suhteessa teoreettiseen maksimiin [11]. Karbonointiaste voidaan laskea todellisen ja teoreettisen sidonnan suhteen avulla:

$$Karbonointiaste = \frac{Sidottu\ CO_2}{Th_{CO_2}} \times 100 \quad (4)$$

Lisäksi karbonointiastetta voidaan tutkia röntgendiffraktiolla (XRD) lähtöaineiden kulutuksen tai tuotteiden muodostumisen määrittämiseksi [17], [24].

2.3 Prosessiparametrien vaikutus karbonointiin

Karbonoitavien materiaalien ominaisuuksien lisäksi ulkoiset prosessiolosuhteet määrittävät karbonointireaktion kinetiikan ja saavutettavissa olevan hiilensidontakapasiteetin [30]. Teräskuonan kemiallinen heterogeenisyys tekee optimaalisten olosuhteiden määrittämisestä monimutkaista, koska eri mineraalifaasien reaktiivisuus ja liukenemisnopeudet vaihtelevat merkittävästi [20], [38].

Suorassa vesikarbonoinnissa prosessitehokkuuteen vaikuttavat kriittisimmin hiukkaskoko, lämpötila, hiilidioksidin osapaine sekä kuonan kosteuspitoisuus. Näillä muuttujilla on monimutkainen, usein toisistaan riippuvainen yhteisvaikutus karbonointireaktion mekanismeihin [20], [30], [38]. Parametrien keskinäisten riippuvuuksien ymmärtäminen on edellytys teollisen karbonointiprosessin optimoinnille.

2.3.1 Hiukkaskoko ja kuonan mekaaninen aktivointi

Materiaalin hiukkaskoon pienentäminen jauhamalla eli mekaaninen aktivointi kasvattaa kuonan reaktiivista pinta-alaa, mikä lisää reaktiivisten mineraalifaasien kontaktia hiilidioksidin ja veden kanssa [20], [21], [31], [38]. Hiukkaskoolla on usein suurin yksittäinen vaikutus reaktion alkunopeuteen sekä hiilen kokonaissidontamäärään.

Karbonoidun kuonan jauhatus vapauttaa passiivisten kerrosten alla olevia reaktiivisia faaseja, kuten vapaata kalkkia. Lisäksi pienemmillä teräskuonahiukkasilla on korkeampi hydrataatioaktiivisuus. Hiukkaskoon vaikutus ei siis perustu pelkästään pinta-alan kasvuun, vaan myös lyhyempiin diffuusiomatkoihin sekä nopeampaan kalsiumionien vapautumiseen kiinteästä faasista karbonoinitiliuokseen [20], [30], [39]. Tutkimuksissa havaittiin, että kalsiumin liukenemisnopeus oli 90 % korkeampi 125 µm:n teräskuonahiukkasilla verrattuna suurempiin hiukkasiin (840–1190 µm) [39], [40].

Hienojauhatus on kuitenkin erittäin energiaintensiivinen prosessi, mikä lisää teollisen mittakaavan käyttökustannuksia [15], [22]. Pahimmillaan se voi heikentää prosessin nettohiilitasetta, jos jauhatukseen kulutettu sähköenergia synnyttää enemmän päästöjä kuin prosessi pystyy sitomaan. Lisäksi liian hienojakoinen materiaali lisää prosessilaitteiden tukkeutumisriskiä sekä taipumusta kuonan agglomeroitumiseen eli paakkuuntumiseen, mikä lopulta heikentää karbonointitulosta [21].

Karbonointiprosessin taloudellisuuden kannalta onkin kriittistä määrittää optimaalinen hiukkaskokojakauma, joka maksimoi sidontatehokkuuden ilman kohtuutonta energiankulutusta [40]. Karbonointireaktio muuttaa materiaalin hiukkaskokojakaumaa. Reaktion aikana reaktiiviset mineraalifaasit liukenevat ja niiden pinnalle saostuu kalsiumkarbonaattia, mikä muuttaa hiukkasten rakennetta ja johtaa hiukkaskoon kasvuun. [20], [33], [34]

2.3.2 Lämpötila ja termodynaaminen tasapaino

Lämpötila vaikuttaa karbonointiin merkittävästi kahden fysikaaliskemiallisen ilmiön kautta, mikä tekee siitä kineettisesti monimutkaisen parametrin [20], [32]. Lämpötilan nostaminen kiihdyttää kalsium- ja magnesiumionien liukenemista, mutta samalla se heikentää hiilidioksidin liukoisuutta vesifaasiin [38]. Matalassa paineessa suoran vesikarbonoinnin optimilämpötilaksi on useissa tutkimuksissa määritetty noin 60 °C [30].

Karbonointireaktio on eksoterminen, minkä vuoksi kuonan lämpötila nousee reaktiolämmön ansiosta. Vaikka karbonointi pyritään tekemään vakiolämpötilassa, reaktiolämpö siis nostaa kuonan lämpötilaa heti reaktioiden alettua [21]. Shi et al. tutkivat karbonoinnin lämpötilaa betonin hiilidioksidikovetuksessa ja tulokset osoittavat reaktiolämpötilan nousevan maksimiinsa heti 15 minuutin jälkeen [41].

Lämpötilan vaikutus on myös sidoksissa järjestelmän paineeseen. Korkeissa paineissa (yli 100 bar) hiilidioksidin liukoisuuden väheneminen ei toimikaan reaktiota rajoittavana tekijänä, jolloin korkeampi lämpötila voi kasvattaa karbonointiastetta tehostuneen ioniluovutuksen ansiosta [14], [30]. Lämpötilalla voi siis olla karbonoitumisreaktioon sekä positiivinen että negatiivinen vaikutus riippuen muista prosessiparametreista. Korkeassa paineessa optimilämpötila voi olla lähellä 200 °C [11]. Yleisesti vesipohjaisessa karbonoinnissa käytetään lämpötiloja välillä 20–100 °C, eikä yksiselitteistä, kaikille kuonatyypeille ja paineille yhteistä optimilämpötilaa ole osoitettu [20], [32].

2.3.3 Kosteus ja neste-kiintoainesuhde (L/S)

Veden läsnäolo on lähes välttämätön edellytys suoralle karbonoinnille reaktion nopeuttamiseksi, sillä vesi toimii reaktioympäristönä ionien siirrolle. Yleisesti vesimäärää kuvataan neste-kiinteä-suhteella (L/S-suhde), joka kuvaa nesteen määrää suhteessa kiinteän materiaalin massaan. L/S-suhde määrittää paljonko vettä on saatavilla karbonointireaktioon [20]. Suurempi L/S johtaa yleensä nopeampaan reaktioon, koska vettä on enemmän saatavilla hiilidioksidin liukenemiseen sekä reaktioon kuonan kanssa. Liian pieni

L/S rajoittaa karbonointia ja hidastaa reaktiota veden puutteen vuoksi. Optimaalinen L/S-suhde riippuu valitusta prosessireitistä [20].

Lietekarbonoinnissa käytetään korkeita L/S-suhteita (tyypillisesti välillä 10–20), mikä takaa tehokkaan massansiirron ja helpottaa kaasun liukenemista nestefaasiin. Korkean nestemäärän haittapuolena on kutenkin prosessin heikompi taloudellisuus, sillä lopputuotteen erottaminen lietteestä vaatii energiaintensiivistä kuivatusta sekä vedenkäsittelyä [20], [28]. Ohutkalvokarbonoinnissa L/S-suhde on huomattavasti matalampi (tyypillisesti alle 1, ja usein välillä 0,1–0,3). Tällöin vesi muodostaa hiukkasen pinnalle ohuen nestekalvon, joka riittää ioninvaihdolle ja karbonaattien saostumiselle ilman tarvetta materiaalin raskaalle jälkikuivausprosessille [28].

L/S-suhde vaikuttaa siis monin eri tavoin karbonointireaktioon. Liian matala L/S-suhde voi pysäyttää reaktion veden puutteen vuoksi [20], [29]. Liian korkea nestemäärä taas voi muodostaa liian paksun diffuusiovastuksen hiukkasen ympärille vaikeuttaen massan sekoitusta. Tu et al. havaitsivat, että L/S-suhteen ylittäessä arvon 10, karbonoitumisaste laski [21], [30]. Tämä voi johtua useista tekijöistä, kuten siitä, että kosteuspitoisuuden saavutettua tietyn tason, kapillaarivoimat saavat osan vesimolekyyleistä adsorboitumaan hiukkasten huokosiin, mikä estää hiilidioksidin diffuusiota edelleen. Syynä voi olla myös karbonaattikerroksen aiheuttama huokosten tukkeutuminen, jolloin hiilidioksidi jää vain materiaalin pinnalle. Liiallinen nestemäärä pienentää myös kalsiumionien pitoisuutta nestefaasissa [21].

2.3.4 Hiilidioksidipitoisuus ja paine

Hiilidioksidin osapaine ja pitoisuus määrittävät kaasun liukenemisnopeuden vesifaasiin ja kemiallisen reaktion etenemisen. Kaasun paine ja lämpötila riippuvat toisistaan eli kaasun paineen nousu johtaa lämpötilan nousuun [38]. Miedoissa olosuhteissa paineen ja pitoisuuden nostaminen kasvattaa huomattavasti reaktion alkunopeutta hiilidioksidin päästessä reagoimaan heti syvemmälle kuonahiukkasiin [20], [38]. Esimerkiksi puhtaalla hiilidioksidikaasulla (100 %) saavutetaan merkittävästi nopeampi käynnistysvaihe verrattuna laimeisiin savukaasuihin, joiden hiilidioksidipitoisuus on tyypillisesti polttoaineen mukaan 4–15 % [20], [42].

Paineella ja reaktiolämpötilalla on karbonoinnissa suora keskinäinen riippuvuus. Koska reaktio on eksoterminen eli lämpöä vapauttava, paineen nostaminen ja siitä seuraava reaktion kiihtyminen johtavat reaktorin sisäisen lämpötilan nousuun [38]. Paineen kasvattaminen edistää hiilidioksidin liukenemista veteen, mikä parantaa reaktionopeutta.

Sitä vastoin pelkällä hiilidioksidin virtausmäärän kasvattamisella ei Tu et al. mukaan ole merkittävää vaikutusta karbonoitumisasteeseen, mikäli osapaine pysyy vakiona [30].

Vaikka hiilidioksidipitoisuuden ja paineen nostaminen tehostavat reaktion alkuvaihetta, ne eivät ole kuitenkaan edellytys korkealle karbonointiasteelle. Huang et al. [21] osoittavat, että matalammilla hiilidioksidipitoisuuksilla voidaan pidemmällä aikavälillä saavuttaa sama tai jopa korkeampi kokonaissidontamäärä, kunhan reaktioaikaa pidennetään.

Erittäin korkeisiin paineisiin liittyy myös prosessiteknisiä haasteita. Korkeassa paineessa vesifaasin pH laskee muodostuvan hiilihapon vaikutuksesta [20]. Hapan ympäristö kasvattaa kalsiitin liukoisuutta merkittävästi, mikä voi johtaa jo saostuneiden ja stabiilien karbonointituotteiden taikaisinliukenemiseen veteen ja vaikuttaa näin haitallisesti karbonointitulokseen [38]. Tästä syystä korkeassa paineessa karbonoinnin reaktioaika on optimoitava tarkasti, jotta liukenemisen ja saostumisen välinen tasapaino saadaan pidettyä lopputuotteen lujuuden kannalta suotuisana.

2.3.5 Reaktioaika

Karbonointiaste kasvaa tyypillisesti reaktioajan pidentyessä, mutta reaktion kinetiikka ei ole lineaarista. Karbonoitumisreaktio on usein nopeimmillaan alkuvaiheessa ensimmäisten minuuttien aikana, minkä jälkeen muodostuneet karbonaatit alkavat passivoida hiukkasen pintaa [30]. Tätä ilmiötä kuvataan usein kutistuvan ytimen mallilla, jossa reaktiivinen rintama etenee hidastuen pintakerroksista kohti keskustaa [29]. Hiilidioksidin liuetessa veteen kuonaliuoksen pH laskee, mikä myös osaltaan hidastaa karbonaatin saostumista reaktion loppuvaiheessa [20].

Pidemmän karbonointiajan on havaittu johtavan korkeampaan karbonointiasteeseen, mutta prosessiteknisesti reaktioaika on optimoitava tarkasti. Optimaalisella reaktioajalla voidaan minimoida reagoimattoman materiaalin määrä ja toisaalta maksimoida hiilensidonta ilman tarpeetonta ajanhukkaa [20], [21].

Kuonan varastointiaika ja esikäsittelyhistoria vaikuttavat myös reaktiivisuuteen. Mikäli kuonaa varastoidaan pitkään avoimissa olosuhteissa ennen teollista karbonointia, luonnollista karbonoitumista ehtii tapahtua ennen varsinaista karbonoimista [37]. Tämä kuluttaa helpoimmin liukenevia kalsiumfaaseja ja heikentää siten kiihdytetyllä karbonoinnilla saavutettavaa hiilensidontapotentiaalia.

Taulukko 4 kokoaa yhteen keskeisten prosessiparametrien vaikutukset teräskuonan karbonointiin, niiden pääasialliset vaikutusmekanismit, tyypilliset optimialueet sekä teolliset hyödyt ja rajoitteet. Kuten taulukosta havaitaan, karbonointiprosessin optimointi vaatii

jatkuvaa tasapainoilua kineettisten hyötyjen ja teollisten kustannusten välillä. Hiukkaskoon pienentäminen nopeuttaa merkittävästi reaktiota, mutta on erittäin energiaintensiivistä. Korkea reaktiolämpötila puolestaan tehostaa ionien liukenemista korkeassa paineessa, mutta normaalipaineessa se heikentää hiilidioksidin liukoisuutta ja voi siten hidastaa reaktiota.

Taulukko 4. Keskeisten prosessiparametrien vaikutus teräskuonan karbonointiin.

Prosessiparametri	Pääasiallinen vaikutusmekaniikka	Tyypillinen optimialue	Keskeiset hyödyt	Haittapuolet ja rajoitteet
Hiukkaskoko	Kasvattaa reaktiivista pinta-alaa, lyhentää ionien diffuusiomatkoja [20], [39].	Hienojauhatus (≤ 125 µm) [39]	Kiihdyttää merkittävästi reaktion alkunopeutta ja parantaa karbonointiastetta [39].	Hienojauhatus erittäin energiaintensiivinen (jopa yli 65 % kokonaisenergian kulutuksesta) [43].
Lämpötila	Säätelee kalsiumionien liukenemiskinetiikkaa ja kaasun liukoisuutta nestefaasiin [24].	Normaalipaine: 20–60 °C Korkea paine: 200 °C [11]	Madaltaa aktivaatioenergiaa ja tehostaa mineraalien liukenemisnopeutta [20].	Yli 60 °C lämpötila heikentää veden hiilidioksidipitoisuutta ja haihduttaa vettä [11], [38].
Neste-kiintoainesuhde (L/S)	Vesi toimii ionien siirron ja reaktion mahdollistavana väliaineena [20].	Ohutkalvo: < 1,5 L/kg Liete: 5–50 L/kg [28]	Riittävä vesi varmistaa nopean ioninvaihdon ja estää reaktion pysähtymisen kuivuuteen [20].	Liian korkea L/S (>10) muodostaa paksun diffuusiovastuksen ja laimentaa Ca-pitoisuutta [21], [30].
CO_2-osapaine ja pitoisuus	Kasvattaa hiilidioksidin liukenemisnopeutta ja kemiallista reaktiokäyttövoimaa [20].	Ympäristönpaine (1 bar) tai lievä ylipaine (1–2,5 bar) [44], [45]	Nopeuttaa hiilidioksidin liukenemista ja varmistaa reaktion nopean käynnistymisen [20], [38].	Veden happamoituminen ja kalsiitin takaisinliukeneminen sekä tiiviin karbonaattikerroksen muodostuminen [20], [38].
Reaktioaika	Määrittää karbonointiasteen etenemisen: kinetiikka hidastuu karbonaattikerroksen kasvaessa [29], [30].	Optimaali: 1–30 min (varhaislujuus) tai tunteja (maksimisidonta) [44]	Pidempi aika nostaa kokonaissidontamäärää matalissakin pitoisuuksissa [44].	Pitkä aika kääntää lujuuden laskuun kuonan omien mineraalien kulumisen vuoksi [44].

2.4 Reaktoriteknologiat karbonoinnissa

Teräskuonan karbonointia on tutkittu laajasti erilaisissa kokeellisissa olosuhteissa, joissa reaktorivalinnalla on ratkaiseva merkitys sekä reaktion kinetiikkaan että prosessitalouteen [31], [32]. Reaktorityyppi vaikuttaa suoraan massansiirtonopeuteen, energiankulutukseen, saavutettavaan karbonointiasteeseen sekä prosessin skaalattavuuteen. Yleisimmät laboratoriotason ratkaisut ovat lietereaktori, autoklaavireaktori sekä pyörivä täytekerrosreaktori (Rotating Packed Bed, RPB) [31], [32].

Suurin osa nykyisestä tutkimustiedosta perustuu panostoimisiin kokeisiin, jossa reaktio-olosuhteita on helppo hallita. Teollisuuskäytössä jatkuvatoiminen reaktori on kuitenkin usein optimoinnin kannalta parempi valinta. Jatkuvatoimisten järjestelmien haasteita ovat kiinteän kuonamateriaalin syöttö ja poisto paineistetusta reaktorista, laitteiston kuluminen sekä prosessin skaalaus teolliseen mittakaavaan [24].

Perusreaktorityypit

Karbonointiin käytettävät reaktorityypit voidaan jaotella niiden toimintaperiaatteen ja massansiirto-ominaisuuksien perusteella. Lietereaktori on yksinkertaisin ja helppokäyttöisin reaktori, jossa hiilidioksidi syötetään suoraan nesteen ja kuonan muodostamaan lietteeseen [46]. Reaktorin käyttökustannukset ovat alhaiset, koska prosessi toimii yleensä alhaisessa paineessa ja energiankulutus on pieni. Massansiirto on kuitenkin hidasta, mikä johtaa pitkiin reaktioaikoihin ja matalampaan karbonointiasteeseen verrattuna tehokkaisiin reaktorityyppeihin [46].

Autoklaavireaktori mahdollistaa korkean paineen ja lämpötilan käytön, mikä nopeuttaa hiilidioksidin liukenemista sekä ionien massansiirtoa nesteessä [26]. Autoklaavissa on saavutettu korkea konversioaste suhteellisen lyhyessä ajassa. Reaktorin merkittävä haittapuoli on korkea energian kulutus, mikä aiheuttaa suurimmat prosessinaikaiset lisäpäästöt. Lämmitys ja paineistus vaativat huomattavan määrän sähköenergiaa, mikä kasvattaa sekä operointikustannuksia että prosessin aikaisia hiilidoksidipäästöjä. [22], [31]

Pyörivä täytekerrosreaktori (RPB) hyödyntää kovan pyörimisen tuottamaa keskipakoisvoimaa, joka voidaan säätää moninkertaiseksi maan gravitaatioon verrattuna [47]. Tällä saavutetaan erittäin tehokas kaasun ja nesteen välinen massansiirto, mikä on karbonointireaktiossa ratkaisevaa, sillä reaktion nopeutta rajoittaa ennen kaikkea hiilidioksidin liukenemisnopeus veteen. Pan et al. (2014) [47] osoittivat, että kaasufaasin massansiirtokerroin on RPB:ssä merkittävästi korkeampi kuin perinteisissä sekoitusreaktoreissa. BOF- kuonaa käyttämällä on saavutettu jopa 93 %:n konversio, ja reaktiokinetiikkaa on

mallinnettu pintapeittymismallin avulla. RPB:n merkittävin haittapuoli on korkea sähköenergiankulutus pyörimismekanismin takia, mikä nostaa operointikustannuksia [47]. Tutkimuksissa on esitetty liete- ja täytekerrosreaktorin yhdistämistä karbonointiasteen maksimoimiseksi [32].

Kehitteillä olevat reaktorityypit

Vakiintuneiden reaktorityyppien lisäksi kirjallisuudessa on esitelty useita erikoistuneempia ratkaisuja, joilla pyritään vastaamaan tiettyjen materiaalien tai olosuhteiden erityishaasteisiin [31]. Hienojakoisille materiaaleille, kuten lentotuhkalle, on kehitetty leijupetireaktoreita, joissa karbonoitavasta materiaalista muodostettua leijupetiä kuplitetaan hiilidioksidilla alhaalta päin [31].

Ilmasta tapahtuvaa suoraa hiilidioksidin sidontaa (DAC) varten on puolestaan suunniteltu suihkukammioon perustuvia ratkaisuja, joissa teräskuonakerrosten läpi suodatettua emäksistä vettä suihkutetaan ohutkalvona hiilidioksidin imeytymisen tehostamiseksi [41]. Menetelmän kustannusarvioksi on esitetty noin 8 $/t CO_2 [13], [31].

Karbonointiprosessin energiankulutusta voidaan minimoida hyödyntämällä paineistamattomia matalia altaita, joissa syötemateriaali levitetään ohuena kerroksena ja annetaan reagoida hiilidioksidin kanssa ilman ulkoista lämmitystä tai painetta [42]. Hallitsemalla nestesuhdetta (L/S) sekä pinta-tilavuussuhdetta menetelmällä on saavutettu jopa 88 %:n karbonointiaste kalsiumhydroksidijätteellä [31], [48].

Korkeaa painetta ja lämpötilaa vaativiin prosesseihin on kehitetty syvälle maaperään sijoitettavia tulppavirtausautoklaaveja (gravity pressure vessel, GPV), joissa hyödynnetään jopa 1200 metrin syvyyden tuottamaa hydrostaattista painetta (noin 150 bar) ja reaktion omaa lämpöenergiaa [49]. Menetelmän lietevirtausta on simuloitu laboratoriomittakaavassa jaksoittain 180 astetta kääntyvällä keinuautoklaavilla [49].

Taulukkoon 5 on koottu erilaisten karbonointireaktorityyppien ominaisuuksia, saavutettuja karbonointiasteita sekä arviot kustannuksista. Reaktorien kustannuksia arvioidaan sekä investointikustannusta (CAPEX) että käyttökustannusten (OPEX) kautta suhteessa mineraalisen karbonoinnin yleiseen globaaliin kustannustasoon [22]. Kustannusarviot kohdistuvat nimenomaan reaktoriyksikön ja sen operoinnin aiheuttamiin kuluihin. Kustannusrajat ovat suuntaa antavia arvioita, jotka perustuvat kirjallisuudessa raportoituihin kustannushaarukoihin. Kustannustasot on jaettu kolmeen pääluokkaan sidottua hiilidioksiditonnia kohden:

- Matala (< 80 €/t CO_2): Prosessi on mekaanisesti passiivinen, eikä vaadi juurikaan jatkuvaa ulkoista paineistusta ja lämmitystä.

- Kohtalainen (80–250 €/t CO_2): Hyödyntää teknologiaa, jolla saavutetaan korkea karbonointiaste nopeasti, mutta sähkönkulutus nostaa juoksevia kuluja.
- Korkea (250–500 €/t CO_2): Prosessi vaatii massiivista ulkoista lämpöenergiaa, korkeaa toimintapainetta tai jatkuvaa kaasun kierrätystä / leijutusta, mikä nostaa kustannuksia korkeaksi.

Taulukko 5. Karbonoinnin reaktorityypit. Muokattu lähteistä [26], [31], [39], [42], [43], [46].

Reaktori-tyyppi	Paine / lämpötila	Konversio/ karbonointi-aste	Kustannus ($/t CO_2)	Huomioita
Lietereaktori	~1 bar / 60°C	89,4 % (pitkä viipymäaika)	Matala CAPEX ja kohtalainen OPEX	Yksinkertainen, alhainen energiankulutus, hidas massansiirto
Autoklaavi-reaktori	10–15 bar / 50–150 °C	~50–70 % (saavutetaan nopeasti)	Korkea CAPEX ja OPEX	Erinomainen kinetiikka, mutta suuri ulkoisen energian tarve luo lisäpäästöjä [26].
Suihkukammio	~1 bar / 450–550 °C	~40–60 %	Matala CAPEX ja OPEX	Ohutkalvomenetelmä, tehokas matalille pitoisuuksille [41].
Leijupeti	1 bar / 20–80 °C	>90 %	Kohtalainen CAPEX, korkea OPEX	Soveltuu hienojakoisille tuhkille, herkkä hiukkaskoolle.
Pyörivä täytekerros (RPB)	1 bar / 30 °C	93 % (BOF-kuona)	Kohtalainen CAPEX, korkea OPEX	Lyhyt viipymäaika, suuri energiankulutus
Karbonointiallas	1 bar / 20 °C	88 % (asetyleenituotannon jäte)	Matala CAPEX ja OPEX	Karbonaattikerros hidastaa reaktiota
Keinuautoklaavi	150 bar / reaktiolämpö	>90 %	Korkea CAPEX, matala OPEX	Hydrostaattinen paine, minimaalinen ulkoinen energiansyöttö, kallis paineastia

Skaalauksen haasteet

Laboratoriomittakaan tulokset eivät ole suoraan skaalattavissa teolliseen mittakaavaan. Korkea paine ja pitkä reaktioaika ovat hallittavissa pienissä panostoimisissa kokeissa, mutta jatkuvatoimisessa teollisessa prosessissa ne asettavat merkittäviä teknisiä ja taloudellisia vaatimuksia laitteistolle. Zhang et al. [24] toteavat, että karbonointiteknologian skaalaushaasteisiin kuuluvat kiinteän syötteen syöttäminen paineistettuun reaktoriin,

kuonamateriaalin aiheuttama laitteiston mekaaninen kuluminen sekä energiatehokkuuden optimointi koko prosessijärjestelmän tasolla.

Reaktorivalinta on siten keskeinen muuttuja teknistaloudellisessa arvioinnissa. Korkean konversion saavuttaminen esimerkiksi pyörivällä täytekerrosreaktorilla tai autoklaavilla voi tulla kalliimmaksi kuin matalamman konversion lietereaktori. Kun otetaan huomioon koko elinkaaren kustannukset ja hiilidioksiditase, lietereaktorilla tarjoaa energiatehokkaamman kokonaisratkaisun kuin pyörivä täytekerrosreaktori [22], [31], [32].

3. KARBONOIDUN TERÄSKUONAN SEMENTTI-TEKNISET OMINAISUUDET

Teräskuonan karbonointi tarjoaa mahdollisuuden yhdistää hiilidioksidin pysyvä varastointi ja teollisen sivuvirran jalostaminen sementtiä korvaavaksi rakennusmateriaaliksi. Vaikka tutkimus hiilidioksidin sitomisesta terästeollisuuden kuoniin on ollut aktiivista jo kaksi vuosikymmentä, teollisen mittakaavan soveltamisessa ja lopputuotteiden uusiokäytössä on edelleen merkittäviä aukkoja. Tällä hetkellä globaalista yli 400 miljoonan tonnin vuotuisesta teräskuonamäärästä pystytään hyödyntämään yli 80 %, mutta merkittävä osa materiaalista kohdistuu matalan arvonlisän sovelluksiin, kuten teiden rakentamiseen ja maantäyttöihin [35]. Sen sijaan vain murto-osa päätyy korkean jalostusasteen sovelluksiin, kuten sementin seosaineeksi, mikä johtuu pitkälti teräskuonien mineralogisesta vaihtelevuudesta ja vapaan kalsiumin aiheuttamasta tilavuuden epästabiiliudesta [35].

Tässä luvussa keskitytään erityisesti siihen, kuinka karbonointiprosessi muokkaa teräskuonasta teknisesti suorituskykyisen sementtimateriaalin, vastaten samalla sementtiteollisuuden globaaleihin päästövähennystavoitteisiin. Aiheen tutkimus on perusteltua, sillä sementintuotannon päästöt muodostavat merkittävän osan, noin 8–9 %, maailmanlaajuisista kasvihuonekaasupäästöistä [17].

Tällä hetkellä terästeollisuuden kuonista sementtiteollisuudessa käytetään laaja-alaisesti vain masuunikuonaa sementin seosaineena. BOF- ja EAF-kuonaa ei käytetä niiden laajenemisongelmien vuoksi, eivätkä ne ole sementtistandardin mukaisia sementin seosaineita, kuten masuunikuona. Alaluvussa 3.1 käsitellään karbonoinnin vaikutusta kuonan mineralogiaan ja mikrorakenteeseen. Alaluvussa 3.2 käydään läpi karbonoidun teräskuonan vaikutuksia sementin lujuuskäyttäytymiseen. Alaluvussa 3.3 keskitytään teräskuonan laajenemiseen ja sen hallintaan sementin seosainekäytössä.

3.1 Karbonoidun kuonan mineralogia ja mikrorakenne

Teräskuonan fysikaaliskemialliset ominaisuudet muistuttavat sementtiklinkkeriä, mikä luo pohjan sen hyödyntämiselle sementin seosaineena [50], [51]. Teräksen valmistusprosessin aikainen kuumentaminen korkeaan lämpötilaan aiheuttaa kuitenkin sen, että kuonan sementoivat pääkomponentit, kuten dikalsiumsilikaatti (C_2S) ja trikalsiumsilikaatti (C_3S), ovat usein karkearakeisia ja hitaasti hydratoituvia. Tämä tekee kuonasta sellaisenaan huonosti soveltuvan sementtimateriaaliksi [21].

Kirjallisuudessa [29], [52] on esitetty kuonan karbonoinnin muokkaavan näitä passiivisia mineraaleja reaktiivisen muotoon. Kun kalsiumsilikaatit hajoavat karbonointireaktiossa hiilidioksidin vaikutuksesta reaktioyhtälön 13 mukaisesti, vapaat kalsiumionit siirtyvät partikkelin pinnalle muodostaen kalsiumkarbonaattikerroksen ($CaCO_3$) [15]. Tämän reaktion seurauksena kuonapartikkelin ytimen ympärille muodostuu myös runsaasti pozzolaanista, amorfista piioksidia (SiO_2) sisältävä kerros.

$$Ca_2SiO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2CaCO_3 + SiO_2 \qquad (R13)$$

Karbonoinnissa syntyvä kalsiumkarbonaatti esiintyy kolmessa eri polymorfi- eli kidemuodossa, jotka ovat kalsiitti, aragoniitti ja vateriitti [53], [54]. Lyhyillä karbonointiajoilla tai tietyillä lisäaineilla muodostuu metastabiileja faaseja, kuten neulamaista aragoniittia tai nanomittakaavan vateriittia, jotka muuttuvat karbonoinnin pitkittyessä stabiiliksi kalsiitiksi [52]. Näistä vateriitti liukenee parhaiten veteen ja reagoi kaikkein voimakkaimmin aluminaattifaasien (kuten C_3A) kanssa muodostaen monokarboaluminaattia, joka osallistuu lujuuden kehitykseen muodostaessaan C-A-S-H-geeliä [52]. Suurin osa muodostuvasta kalsiumkarbonaatista on aragoniittia ja kalsiittia. Aragoniitti on neulamaista ja kuitumaista, minkä ansiosta se täyttää tehokkaasti betonin sementtimatriisin suurempia huokosia tiivistäen betonin mikrorakennetta ja pienentäen täten betonin huokoisuutta [55].

3.2 Karbonoidun kuonan mekaaninen suorituskyky ja lujuuskehitys

Kun esikarbonoitua teräskuonaa käytetään sementin rinnalla sementin seosaineena sementin hydrataation kinetiikka muuttuu kahdella tavalla. Karbonoinnissa vapautunut amorfinen piioksidi reagoi sementin hydrataatiossa syntyvän kalsiumhydroksidin ($Ca(OH)_2$) eli portlandiitin kanssa [52]. Tämä pozzolaaninen reaktio muodostaa betonille lisää lujuutta antavaa kalsiumsilikaattihydraattigeeliä (C-S-H- tai C-(A)-S-H-geeliä [44]. C-S-H- geeli täyttää tyhjiöitä ja halkeamia, mikä tiivistää sementtikiven huokosrakennetta ja nostaa lopputuotteen lujuutta [21], [56]. Samaan aikaan karbonoinnissa muodostuneet kuonapartikkelien pinnalle muodostuneet hienojakoiset kalsiumkarbonaattikiteet toimivat nukleaatiopintoina eli tarttumapintana sementin hydrataatiotuotteille, mikä kiihdyttää varhaisvaiheen hydrataatiota ja tiivistää betonin mikrorakennetta [57].

Mikrorakenteen tiivistyminen ja lujittuminen näkyvät suoraan materiaalin mekaanisessa suorituskyvyssä. Useiden tutkimusten [38], [41], [44], [45] mukaan karbonoitua teräskuonaa käytettäessä betonin lopullinen lujuus on parantunut verrattuna karbonoimattoman kuonan käyttöön. Gouda et al. havaitsivat, että esikarbonoitu EAF-kuona antoi sel-

västi paremmat lujuudet kuin karbonoimaton kuona, ja sen 28 vuorokauden puristuslujuus nousi lähes puhtaan sementin tasolle [58]. Lujuuden kehitykseen vaikuttavat kuitenkin useat tekijät, kuten seossuhde, näytteen koko, sekä karbonointiolosuhteet [21].

Taulukkoon 6 on koottu, kuinka teräskuonan karbonointikäsittely vaikuttaa betonin puristuslujuuteen, kun karbonoidulla kuonalla korvataan sementtiä. Tulosten perusteella hiilensidontakapasiteetti ei suoraan korreloi paremman lujuuskehityksen kanssa, vaan ratkaisevaa on karbonointiprosessin nopeus ja kesto.

Taulukko 6. Karbonoidun teräskuonan käyttö sementin seosaineena, teräskuonabetonin puristuslujuuksien vertailu eri tutkimuksissa. Muokattu lähteestä [52].

Karbonointiolosuhteet (L/S, lämpötila, aika, paine jne.)	**CO_2-sidonta [%]**	**Ominaisuudet ja lujuusvaikutukset (verrattuna karbonoimattomaan kuonaan)**
L/S: 5,00, 5–60 min, SS, EDTA-kemikaali	14,3	Puristuslujuus parantui enimmillään 25–30 % 28d, mutta kääntyi laskuun EDTA-pitoisuuden kasvaessa. Paisunta väheni hieman. [53]
L/S: 0,08, 20 °C, 30 min, 2,5 bar, SS	6,1	Puristuslujuus parantui 10–15 % ja materiaalin paisunta väheni verrattuna karbonoimattoman teräskuonan käyttöön. [59]
L/S: 25,00, 25–80 °C, 1–40 min, 1 bar, EAF	16	Puristuslujuus parantui merkittävästi ja 28 päivän lujuus nousi sementtiä korkemmalle. Paisunta väheni selvästi. [60]
Lietekarbonointi: L/S 3,33, 40 °C, 120 min, 1 bar	16,3	Puristuslujuus laski 15–23 % puhtaaseen sementtiin verrattuna korvaustasolla 10–30 %. [61]
Puolikuiva: L/S: 0,3, 20 °C, 28 d, 20 % CO_2	4,9	Puristuslujuus hieman matalampi kuin lietekarbonoinnilla saavutettu puristuslujuus. [61]
L/S: 0,10, 20 °C, 6 h, 1,5 bar, seoksessa mukana metakaoliinia	11,2	Teräskuonan karbonaattikerros estää piioksidigeelin reaktioita, mutta metakaoliinin lisäys mahdollistaa jopa 45 % sementinkorvaustason ilman lujuushäviöitä. [62]
L/S: 0,11, 30–60 °C, 60–240 min, 1–5 bar, DeSS- ja BOF-kuona	2,5-13	DeSS saavutti korkeamman karbonointiasteen (13 %) kuin BOF-kuona, mutta BOF-kuona soveltuu paremmin sementin seosaineeksi. Tällä saavutettiin sementin tasoinen 28 päivän lujuus. Liian korkea paine heikentää lujuutta karbonaattikerroksen kasvaessa. [63]
L/S: 0,10, 72 h, 20 % CO2-pitoisuus, normaalipaine ja huoneen lämpötila	10,7	Puristuslujuus parantui jopa 30 % ja 45 % sementinkorvaustasoilla, sillä karbonoinnissa syntynyt amorfinen piidioksidigeeli reagoi pozzolaanisesti muodostaen mikrorakennetta tiivistävää C-S-H-geeliä. [64]
L/S: 0,08, 1–30 min, 2 bar, 99,9 % CO2	7	Varhaislujuus (3 d) nousi 1 ja 3 min karbonoiduilla kuonilla 17,0 % ja 5,7 %. Pidempi käsittelyaika kääntää lujuuden laskuun. [45]

Kuten taulukosta 6 havaitaan, karbonointikäsittely nostaa teräskuonapohjaisten materiaalien puristuslujuutta verrattuna pelkkään karbonoimattomaan kuonaan. Li et al. [40]

käyttivät karbonoitua kuonaa sementin seosaineena korvaamalla sementistä 10 % karbonoidulla kuonalla. Kaikki karbonoidut teräskuonanäytteet saavuttivat selvästi korkeamman puristuslujuuden kuin vastaavat tuoreet karbonoimattomat kuonanäytteet. Karbonoitujen näytteiden puristuslujuus kasvoi tasaisesti sitä mukaa, kun kuonan hiukkaskoko pieneni. Kaikkein hienointa karbonoitua kuonajauhetta (22,4 µm) sisältänyt näyte saavutti 28 vrk kohdalla 73,6 MPa puristuslujuuden. Tämä tulos oli lähes yhtä suuri kuin puhtaalla sementillä. Hienomman kuonajauheen korkeampi karbonaattipitoisuus paransi sementin hydrataatiota.

Fang et al. [45] osoittivat, että erittäin lyhyt vain 1-3 minuutin esikarbonointi (CO_2: 99,9 %, 2 bar) nostaa varhaislujuutta (3 d) merkittävästi (jopa 17 %). Tässä ajassa herkästi reagoiva vapaa kalkki ja portlandiitti ($Ca(OH)_2$) sitovat hiiltä nopeasti muodostaen hienojakoista kalsiittia ja C-S-H-nukleaatiopintoja, jotka kiihdyttävät sementin hydrataatiota. Pidempi karbonointikäsittely aiheutti lujuuden laskemisen. Syynä on se, että hiilidioksidi alkaa kuluttaa kuonan omia lujuutta antavia kaliumsilikaattifaaseja, kuten beliittiä (C_2S), mikä tuhoaa kuonan itsenäisen hydraulisen potentiaalin.

BOF-kuona soveltuu parhaiten seosainekäyttöön, kun amorfinen piioksidigeeli muodostuu hiukkasten pinnalle [63], [64]. Matalassa paineessa amorfinen piioksidigeeli reagoi pozzolaanisesti sementin oman portlandiitin kanssa muodostaen sekundääristä C-S-H-geeliä, mikä tiivistää betonin huokosrakennetta ja kompensoi sementtipitoisuuden pienenemisestä aiheutuvaa lujuushäviötä jopa 45 % korvaustasolla [64]. Rikinpoistokuona (DeSS) saavuttaa korkeamman karbonointiasteen kuin BOF-kuona, mutta siitä puuttuvat kalsiumsilikaattifaasit, jolloin tästä syntyy vain passiivista kalsiumkarbonaattifilleriä ilman lujuutta antavaa silikaattigeeliä [63].

Useat tutkimukset [60], [63] osoittavat, että paineen nostaminen tehostaa karbonointia, mutta on haitaksi sementtikäytön kannalta. Liian nopea karbonoitumisreaktio kasvattaa paksumman ja tiiviin karbonaattikerroksen suoraan muodostuneen silikaattigeelin päälle. Tämä kerros passivoi kuonahiukkasen ja estää sen pozzolaanisen toiminnan.

Kun teräskuona karbonoidaan pelkästään vedessä ilman aktivaattoreita, sementin korvaustason nousu 10 %:sta 30 %:iin johtaa usein lujuuden laskuun sementin laimenemisilmiön (dilution effect) vuoksi [61]. Tätä passivoivaa karbonaattikerrosta voidaan kuitenkin murtaa muun muassa kemiallisella aktivoinnilla. Chen et al. [53] osoittivat, että EDTA-kemikaalin avulla kuonasta voidaan uuttaa enemmän kalsiumia, mikä parantaa lujuutta jopa 25–30 %, kunnes liian suuri kemikaalipitoisuus kääntää reaktion laskuun. Zhou et al. [62] esittivät ratkaisun, jossa kuonan pinnalle muodostunut passivoiva karbonaatti-

kerros murretaan mineralogisesti metakaoliinilla. Järjestelmään lisätyn metakaoliinin sisältämä reaktiivinen alumiinioksidi (Al_2O_3) reagoi kuonan $CaCO_3$:n kanssa muodostaen karboaluminaatteja. Tämä reaktio kuluttaa passivoitumiskerrosta ja vapauttaa sen alla olevan amorfisen piioksidigeelin (SiO_2) pozzolaaniseen reaktioon, mikä mahdollistaa jopa 45 %:n sementinkorvaustason ilman lujuushäviöitä [62].

3.3 Teräskuonan tilavuuspysyvyys ja laajenemisen hallinta

Suurin tekninen haaste terästeollisuuden sivuvirtojen laajamittaiselle hyödyntämiselle maanrakennuksessa ja betonitekniikassa on niiden heikko tilavuuspysyvyys [21], [65]. Korkeassa lämpötilassa syntyvä teräskuona sisältää epästabiileja ja paisuvia komponentteja, kuten vapaata kalkkia ja magnesiumoksidia. Kun nämä oksidit joutuvat kosketuksiin veden kanssa, ne hydratoituvat hitaasti muodostaen kalsiumhydroksidia ja magnesiumhydroksidia seuraavien reaktioiden mukaisesti [29]:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (R14)$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (R15)$$

Tämä hidas hydrataatioreaktio on voimakkaasti laajeneva prosessi. Kalsiumoksidin muuttuminen kalsiumhydroksidiksi aiheuttaa noin 98 %:n tilavuuden kasvun ja vastaava magnesiumoksidin muuttuminen magnesiumhydroksidiksi noin 148 %:n tilavuuden kasvun [21].Tästä syystä joidenkin tutkimusten mukaan rakennusteknisissä sovelluksissa kuonan vapaan kalkin pitoisuuden on oltava alle 4 %, ja tiukempien infrarakentamisen standardien mukaan jopa alle 1–2 % [50].

Karbonointikäsittely tarjoaa tähän stabiilisuusongelmaan suoran kemiallisen ratkaisun kuluttamalla laajenevat vapaat oksidit hallitusti reaktorissa jo ennen materiaalin hyödyntämistä seosaineena. Hiilidioksidi reagoi herkästi sekä vapaiden oksidien että jo muodostuneiden hydroksidien kanssa muuttaen ne stabiileiksi karbonaateiksi [21], [29]. Hydroksidit reagoivat hiilidioksidin kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (R16)$$

$$Mg(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O \quad (R17)$$

Koska karbonointituotteet (kuten $CaCO_3$ ja $MgCO_3$) ovat kemiallisesti stabiileja ja veteen liukenemattomia, kuonan mineraalirakenne ”lukitaan” pysyvään muotoon. Tällöin haitallista, viivästynyttä hydrataatiota kovettuneessa betonimatriisissa ei pääse enää tapahtumaan [29], [45].

Kuten taulukon 6 tutkimustulokset osoittavat, tehokas karbonointi korreloi suoraan kuonapohjaisten materiaalien puristuslujuuden parantumisen kanssa. Hyvin lyhytkin ohutkalvokarbonointi (alle 30 min) matalassa paineessa kykenee reagoimaan vapaan kalkin kanssa, mikä riittää vakauttamaan kuonan tilavuuden sementtikäyttöön sopivaksi [21], [45]. Tämä vähentää materiaalin laajenemisriskiä ja parantaa mekaanista suorituskykyä merkittävästi [59], [63].

Tilavuuspysyvyyden parantuminen avaa mahdollisuuden nostaa teräskuonan korvausastetta seossementissä ilman pelkoa betonin pitkäaikaiskestävyyden vaarantumisesta [45], [52]. Esimerkiksi autoklaavikokeessa 30 % karbonoidulla kuonalla korvattu sementtitahna säilyi halkeamattomana ja saavutti vain 0,17 %:n laajenemisen, selvästi standardin 0,5 %:n rajan alapuolella [59]. Vastaava karbonoimaton näyte halkeili niin voimakkaasti, ettei sen pituutta voitu edes mitata. Kun kuonan laajeneminen hydrataatiossa saadaan näin hallintaan esikarbonoinnilla, materiaalin huokosrakenne tiivistyy sekä karbonaattien täyttövaikutuksen että pozzolaanisen C-S-H-geelinmuodostuksen ansiosta [59], [63]. Tämä estää myös haitallisten aineiden, kuten kloridien ja sulfaattien, tunkeutumisen rakenteeseen ja parantaa näin betonin säilyvyyttä [59], [66]. Oikein toteutettuna esikarbonointi voi näin jalostaa terästeollisuuden sivuvirrasta teknisesti turvallisen, tilavuudeltaan vakaan sementin seosaineen, mutta lopputulos riippuu voimakkaasti karbonointiolosuhteista.

4. HIILIMARKKINAT JA KARBONOINNIN TALOUDELLISUUS

Teräskuonan karbonointi tarjoaa teknologisen ratkaisun hiilidioksidin pysyvään varastointiin, mutta sen laajamittainen teollinen toteutus vaatii taloudellisesti kannattavan toimintaympäristön. Teknologisilla hiilenpoistomenetelmillä (CDR) arvioidaan olevan merkittävä rooli nettonollapäästötavoitteiden (Net Zero) saavuttamisessa [67]. Mikäli karbonoinnissa käytetty hiilidioksidi on peräisin biogeenisestä lähteestä tai otettu talteen suoraan ilmasta, kyseessä on aito hiilenpoisto. Fossiiliperäisen hiilidioksidin käyttö sen sijaan vähentää päästöjä, mutta ei poista hiiltä ilmakehästä [68]. Sertifioitujen hiilenpoistohankkeiden avulla voidaan tuottaa sidottua hiilidioksiditonnia kohden hiilikrediittejä, joilla käydään kauppaa vapaaehtoisilla hiilimarkkinoilla. Globaalissa ilmastopolitiikassa hiilikompensoinnilla ei voida täysin korvata organisaatioiden omia, suoria päästövähennyksiä [69].

Tämä luku käsittelee vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden roolia karbonointiprosessien rahoituksessa, hiilikrediittien hinnoittelua ja sertifiointia sekä niitä taloudellisia reunaehtoja, jotka määrittävät teräskuonapohjaisen hiilensidonnan kaupallisen potentiaalin. Alaluvussa 4.1 käydään läpi vapaaehtoisia hiilimarkkinoita ja niiden toimintaa. Alaluvussa 4.2 syvennytään hiilensidonnan laadunvalvontaan sekä sertifiointikriteereihin, joita täytyy noudattaa tarjotakseen hiilikompensaatiota hiilimarkkinoilla. Alaluku 4.3 syventyy karbonoinnin taloudellisiin reunaehtoihin sekä kannattavuuteen.

4.1 Vapaaehtoiset hiilimarkkinat

Vapaaehtoiset hiilimarkkinat (VCM, Voluntary Carbon Market) perustuvat ilmastoyksiköiden (hiilikrediittien, engl. carbon credit) kauppaan [70], [71]. Markkinat mahdollistavat sen, että yritykset voivat vapaaehtoisesti myydä tai hyvittää omia kasvihuonekaasupäästöjään ilmastoyksiköiden kaupankäynnillä. Yksi hiilikrediitti vastaa yhtä ilmakehästä pysyvästi poistettua tai vältettyä hiilidioksiditonnia (tCO_2) [71], [72].

Markkinoilla myytävät ilmastoyksiköt jaetaan kahteen pääluokkaan, jotka ovat tärkeä erottaa toisistaan: päästövähennyksiin (emission reductions) ja hiilensidontaan (carbon dioxide removal, CDR) [71]. Päästövähennykset ovat hankkeita, jotka estävät uusien päästöjen syntymisen, kun taas hiilensidontahankkeissa hiilidioksidia poistetaan aktiivisesti ilmakehästä ja varastoidaan pitkäaikaisesti [71], [73].

Organisaatioiden tulee priorisoida omien arvoketjupäästöjensä vähentämistä globaalin 1,5 °C tavoitteen mukaisesti [69]. Omien päästövähennystoimien lisäksi hillintätuloksia voidaan tukea ostamalla ulkopuolisia ilmastoyksiköitä, mutta lähtökohtaisesti niillä ei voi kuitenkaan korvata omia päästövähennysvelvoitteita [69], [71].

Mineraalinen karbonointi asettuu markkinoilla teknologisen hiilensidonnan (CDR) kategoriaan [73]. Luontopohjaisiin hiilensidontamenetelmiin liittyy hiilen takaisinvapautumisen riski esimerkiksi metsäpalojen vuoksi. Sen sijaan karbonointi sitoo hiilidioksidin pysyvään muotoon kemiallisesti stabiileiksi karbonaateiksi [15]. Tämä geologinen pysyvyys täyttää teknologisen hiilenpoiston tiukimmatkin kriteerit, minkä ansiosta mineraalisella karbonoinnilla tuotetut ilmastoyksiköt luokitellaan vapaaehtoisilla hiilimarkkinoilla pysyviksi ja todennettaviksi hiilenpoistoiksi [69], [71], [73].

4.2 Hiilensidonnan laadunvalvonta ja sertifiointikriteerit

Jotta teräskuonan karbonointiprojektista voitaisiin luoda markkinakelpoisia ilmastoyksiköitä, sen on täytettävä vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden hyvän käytännön vakiintuneet kriteerit. Valtioneuvoston oppaan (2023) mukaan vakiintuneet kansainväliset minimikriteerit ovat lisäisyys, vankka perusura, vankka laskentamenetelmä, seuranta ja raportointi, pysyvyys, hiilivuodon välttäminen, aitous, riippumaton todentaminen ja sertifiointi, kaksoislaskennan välttäminen sekä merkittävän haitan välttäminen (DNSH, Do No Significant Harm -periaate) [71]. Keskeisimmät reunaehdot ja niiden soveltuvuus teräskuonan karbonointiprosessiin liittyvät pysyvyyteen, lisäisyyteen, kaksoislaskennan estämiseen sekä DNSH-periaatteeseen [70], [71], [72].

Soveltuvuus ja kriteerien täyttyminen voidaan perustella tarkemmin seuraavien tekijöiden kautta:

Pysyvyys (permanence): Ilmastoyksiköistä on hyötyä ilmastonmuutoksen hillinnässä vain, mikäli voidaan todentaa, että hiilidioksidia on sidottu pysyvästi ilmakehästä [71], [72]. Karbonoinnin suurin etu vapaaehtoisilla hiilimarkkinoilla on sidotun hiilidioksidin korkea pysyvyys, mikä tarkoittaa, ettei varastoitu hiili saa päätyä takaisin ilmakehään. Teräskuonien karbonointiprosessissa syntyvät kalsium- ja magnesiumkarbonaatit ovat termodynaamisesti stabiileja mineraaleja. Hiilen vapautumisriskiä ei siis käytännössä ole, mutta karbonointiprosessi tulee olla suunniteltu tarkkaan siten, ettei laitteistossa olisi hiilidioksidin vuotoriskejä.

Lisäisyys (additionality): Kriteeri edellyttää sen osoittamista, ettei teräskuonan karbonointiprojekti olisi toteutunut taloudellisesti tai teknisesti ilman hiilimarkkinoilta saatavaa rahoitusta [71], [72]. Hiilikrediiteistä saatava tulo on siis esitettävä kriittisenä tekijänä,

joka mahdollistaa investoinnin (CAPEX) ja korkeiden jauhatuskustannusten (OPEX) taloudellisen katteen. Tällä voidaan saada toteutumaan lisää projekteja, jotka hillitsevät ilmastonmuutosta.

Kaksoislaskennan estäminen (avoidance of double counting): Mikäli prosessista myydään vapaaehtoisille hiilimarkkinoille hiilikrediitti, hiilensidonnan omistusoikeus siirtyy sen ostajalle. Hiilikrediitin perustana oleva ilmastovaikutus katsotaan siis vain yhden toimijan hyväksi. [71], [72] Teräskuonapohjaisessa prosessissa on kaksoislaskennan vaara, sillä prosessi kytkee yhteen hiilidioksidin toimittajan ja kuonaa tuottavan terästehtaan sekä lopputuotetta hyödyntävän rakennusmateriaalin valmistajan.

Merkittävän haitan välttäminen (DNSH-periaate): Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi tehtävät toimet eivät saa aiheuttaa haittaa muille ympäristötavoitteille [71], [72]. Teräskuonan karbonoinnissa DNSH-periaate kytkeytyy vahvasti prosessin elinkaarenaikaisen energiankulutuksen hallintaan sekä lopputuotteen ympäristökelpoisuuteen.

Näiden minimikriteerien täyttymisen arvioimiseksi ja ilmastoyksiköiden myöntämiseksi on kehitetty lukuisia sertifiointiohjelmia. Historiallisesti keskeisiä kansainvälisiä ohjelmia ovat esimerkiksi Kioton pöytäkirjan puhtaan kehityksen mekanismi (CDM, Clean Development Mechanism) sekä Pariisin sopimuksen 6.4 artiklan alla perustettu hiilimarkkinamekanismi [74].

4.3 Karbonointiprosessin teknistaloudelliset reunaehdot ja kannattavuus

Karbonointiprosessin teollisen mittakaavan käyttöönotto ja kaupallinen kannattavuus riippuvat investointikustannusten (CAPEX) ja käyttökustannusten (OPEX) lisäksi prosessiteknisistä muuttujista, lopputuotteen markkina-arvosta sekä vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden kehityksestä [21]. Mineraalinen karbonointi tarjoaa pysyvän ja todennettavan tavan sitoa hiilidioksidia, mutta prosessin vaatima laitteisto sekä sähkö- ja lämpöenergian tarve muodostavat merkittävät kustannukset. Tällä hetkellä teräskuonan vesipohjaiset karbonointimenetelmät ovat pääasiassa laboratoriomittakaavassa tai pilottivaiheen valmiusasteella (TRL 3–6), mikä lisää teollisen skaalauksen kustannusepävarmuutta [21], [33].

Esikäsittely ja jauhatus

Karbonointiprosessin taloudellinen kannattavuus alkaa raaka-aineen hankinnasta ja esikäsittelystä. Teräskuona ostetaan terästeollisuudesta tietyllä markkinaperusteisella hankintahinnalla tai vaihtoehtoisesti läjityksen välttämisestä syntyvällä negatiivisella kustan-

nuksella eli porttihinnalla [22]. Koska raakakuona sisältää usein merkittäviä määriä jäännösmetalleja, esikäsittelyvaiheeseen integroitu magneettinen metallien erotus luo prosessiin sivutulovirran ennen varsinaista karbonointia.

Teräskuonan mekaaninen jauhatus on karbonointiprosessin kriittisin OPEX-kustannustekijä. Pan et al. (2016) osoittivat, että hiukkaskoon pienentäminen on erittäin energiaintensiivinen prosessi, joka vastaa yli 65 % koko karbonointiprosessin kokonaisenergian kulutuksesta RBP-reaktoria käytettäessä [43]. Hiukkaskoon optimointi on tasapainoilua jauhatuskustannusten ja karbonointisaannon välillä. Li et al. [40] mukaan teräskuonan jauhaminen pienempään hiukkaskokoon on kokonaisuudessaan kannattavaa. Tutkimuksessa havaittiin, että hiukkaskoon pienentäminen 113 µm tasolta 22 µm tasolle voi jopa kaksinkertaistaa sitoutuvan hiilidioksidin määrän [40]. Watjanatepin et al. vahvistavat, että optimoidulla hiukkaskoolla saavutettu korkeampi karbonointiaste kattaa jauhatuksen lisääntyneen energiankulutuksen ja kasvattaa prosessin nettotuloa [75].

Karbonointireaktori ja energiatase

Karbonointireaktorin OPEX muodostuu pääasiassa sekoituksen, lietteen pumppauksen ja kaasun nesteytyksen sekä kompressoinnin vaatimasta sähkönkulutuksesta. Koska karbonointireaktio on voimakkaasti eksoterminen, reaktiolämpö nostaa reaktorin sisälämpötilaa. Lämpötilan nousu voi parantaa reaktiokinetiikkaa alussa, mutta se heikentää hiilidioksidin liukoisuutta ja kiihdyttää veden haihtumista. [11]

Laitoksen todellinen ilmastohyöty ja taloudellinen kannattavuus määritetään netto-CO_2-taseen kautta, jossa sidotusta hiilidioksidimäärästä vähennetään prosessin energiankulutuksen aiheuttamat välilliset päästöt [22]. Tämä tase on riippuvainen käytetyn sähköenergian päästökertoimesta (g CO_2/kWh). Mikäli prosessi toimii korkeapäästöisellä sähköntuotannolla, jauhatuksen ja reaktorin välilliset päästöt voivat ylittää kuonaan sitoutuvan hiilen määrän, jolloin prosessin nettotase muuttuu negatiiviseksi. Vähäpäästöinen sähköenergia on siis edellytys sille, että karbonoinnilla voidaan tuottaa aitoja ja verifioitavia hiilikrediittejä vapaaehtoisille hiilimarkkinoille [70], [71].

Tulovirrat ja kannattavuus

Prosessi muodostuu kolmesta pääasiallisesta tulovirrasta: eroteltujen metallien myynnistä, karbonoidun kuonan myynnistä ja vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden ilmastoyksiköistä. Kirjallisuuden mukaan suoran vesipohjaisen teräskuonakarbonoinnin vältettyä hiilidioksiditonnia kohden asettuvat tyypillisesti välille 64–77 €/t CO_2 [21], [22]. Kustannustaso on alhaisempi kuin luonnollisten mineraalien karbonointi, sillä kuona saadaan prosessiin edullisena terästeollisuuden sivuvirtana [22].

Teknologisen hiilensidonnan hiilikrediittien hinnat vaihtelevat markkinoilla välillä 111–1608 \$/t CO_2 [76]. Mineraalisesta karbonoinnista maksettava hiilikrediitin hinta on CDR.fyi:n mukaan 390 \$/t CO_2 [76]. Watjanatepin et al. [75] huomauttavat, että pelkkä hiilikrediitin tulo ei riitä kuitenkaan kattamaan hiilenpoiston kokonaiskustannuksia. Tutkimuksen arvion mukaan hiilenpoistokustannukset olisivat 490 €/t CO_2, ilman karbonoidun kuonan hyötykäyttöä. Kun hyötykäytön myyntitulot huomioidaan, kustannus laskee 81 €/t CO_2:een [75]. Käsitellystä kuonatuotteesta saatava myyntitulo on siis kriittinen tekijä prosessin taloudellisen yhtälön tasapainottamiseksi. Taulukossa 7 on koottu kirjallisuudessa esitettyjä arvioita prosessivaiheiden kustannuksista ja energiankulutuksesta.

Taulukosta 7 havaitaan, että karbonointiprosessin käyttökustannukset painottuvat vahvasti esikäsittelyyn ja sähköenergian kulutukseen. Teräskuonan energiaintensiivinen jauhatus muodostaa suurimman yksittäisen OPEX-erän [15]. Vaikka hiilidioksidin nesteytys lisää prosessin energiankulutusta ja kustannuksia, se on välttämätön vaihe kaasun tehokkaan kuljetuksen varmistamiseksi [77]. Kirjallisuudessa esitetyt suuret erot kokonaishiilenpoistokustannuksissa (64–490 €/t CO_2) selittyvät erolla tarkasteltavissa reaktoriteknologioissa, laitosmittakaavassa sekä energian ja raaka-aineiden hintaoletuksissa [22], [75].

Taulukko 7. Arvioita karbonointiprosessin eri vaiheiden kustannuksista ja energiankulutuksesta.

Prosessin vaihe	Kustannus	Yksikkö	Lähde
Teräskuonan jauhatus	54	€/t CO_2	[22]
CO_2:n nesteytys / hinta (biogeeninen CO_2)	250 80–100	kWh/t CO_2 €/t CO_2	[77], [78], [79]
Kokonaisinvestointi yli 100 000 t CO_2/v (CAPEX)	30	M€	[22]
Hiilenpoistokustannus (kokonais-OPEX)	64–77	€/t CO_2	[22]
Korkean vaatimustason hiilenpoistokustannus	490	€/t CO_2	[75]
Mineraalisen karbonoinnin krediittihinta	390	\$/t CO_2	[76]

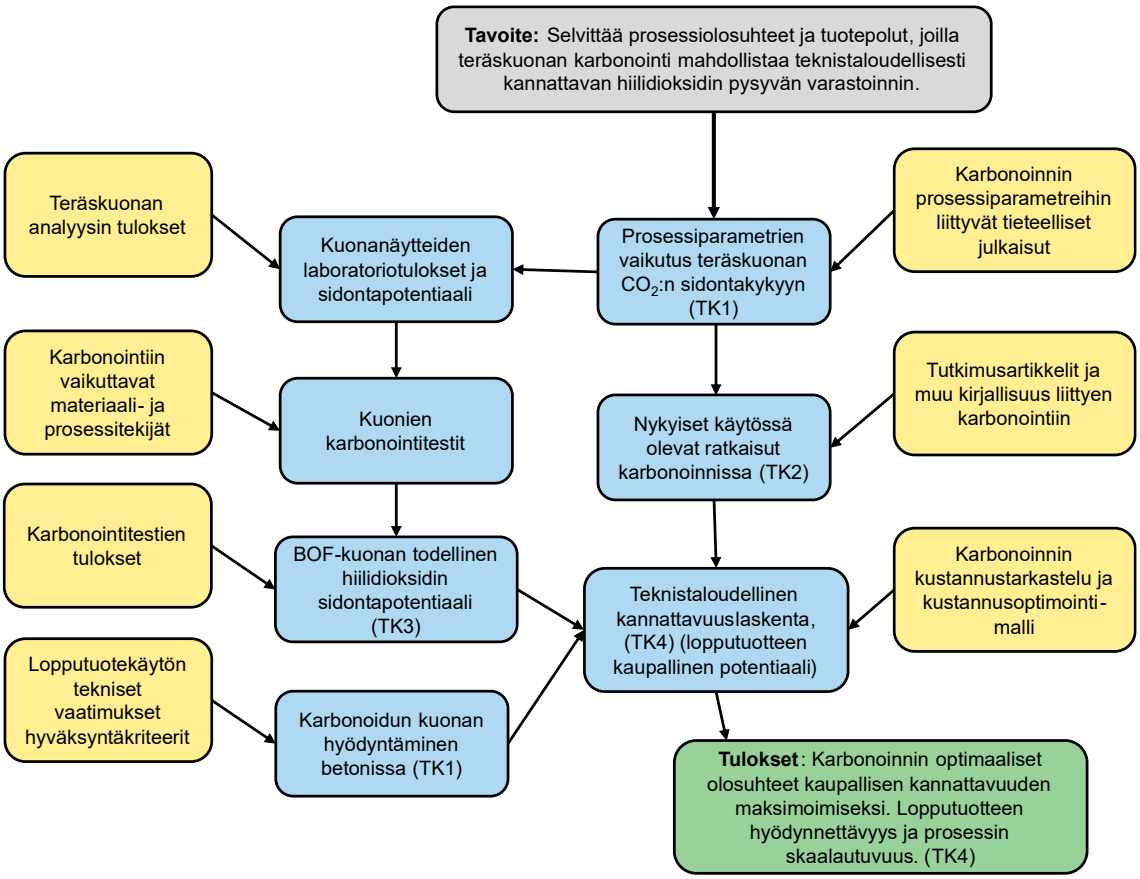
5. AINEISTO JA MENETELMÄT

Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää, kuinka paljon teräskuona pystyy sitomaan hiilidioksidia miedoissa olosuhteissa ilman paineen kasvattamista. Tutkimukseen sisältyi kokeellinen osuus, jossa teräskuonaan syötettiin hiilidioksidia eli sitä karbonoitiin vaihtelevissa olosuhteissa. Kokeellisen osuuden testit tehtiin Tampereen yliopiston laboratoriossa siellä käytettävissä olleella laitteistolla. Testeissä materiaalina käytetiin konvertterikuonaa, johon hiilidioksidia syötettiin eri lämpötiloissa. Työssä selvitettiin, kuinka lämpötila, hiukkaskoko ja kosteus vaikuttavat teräskuonan karbonoitumiseen. Koejärjestelyt toteutettiin aiemman tutkimustiedon sekä tarpeiden pohjalta. Tuloksia verrattiin aiempaan tutkimuskirjallisuuteen ja johtopäätökset tehtiin teorian sekä kokeellisten tulosten perusteella. Kokeellisten tutkimusten lisäksi työssä tehtiin laskennallinen tarkastelu, jossa arvioitiin teräskuonan teoreettista ja toteutunutta hiilidioksidin sidontakapasiteettia sekä laskettiin, paljonko eksoterminen karbonoitumisreaktio tuottaa lämpöä.

Alaluvussa 5.1 esitellään tutkimusstrategia, joka käy läpi tutkimuksen vaiheet tavoitteesta tuloksiin asti. Alaluvussa 5.2 käydään läpi prosessikuvaus ja testimenetelmät. Alaluvussa 5.3 selitetään tutkimuksessa käytetyt laskentamenetelmät sekä neuroverkkopohjaisen kustannusmallin rakentaminen.

5.1 Tutkimusstrategia

Tutkimusstrategia on esitetty kuvassa 4. Kuvassa tutkimuksen tavoite on harmaalla, tulokset vihreällä, sinisellä on esitelty tutkimusprosessin eteneminen ja keltaisella on tutkimuksessa käytettävät aineistot. Eri kohdissa merkattuna suluissa (TK) ja numero, mikä viittaa, mihin tutkimuskysymyksiin kussakin kohdassa vastataan. Tutkimus aloitettiin perehtymällä karbonointiin liittyvään kirjallisuuteen sekä siihen vaikuttaviin prosessiparametreihin. Tästä siirryttiin nopeasti suunnittelemaan ja toteuttamaan käytännön testejä laboratoriossa. Testeissä päädyttiin prosessiparametrien tarkastelu rajaamaan lämpötilaan, kosteuteen sekä hiukkaskokoon.



Kuva 4. Tutkimusstrategia

Tieteelliset julkaisut ja tutkimusartikkelit ohjasivat aiheeseen perehtymistä alusta alkaen. Ensimmäiseen tutkimuskysymykseen löydettiin nopeasti vastauksia erilaisista tutkimuksista, mutta usein niissä huomattiin olevan eroavaisuuksia. Artikkelit osoittivat, että erot johtuvat usein eri käsittelymenetelmistä sekä teräskuonan koostumuksen vaihtelusta, joka juontaa juurensa eri alueilla käytettävästä erilaisesta malmista. Tämä osaltaan osoitti, että kokeellinen tutkimus juuri halutulle materiaalille on tarpeen, jotta saadaan tutkimustuloksia juuri kyseisellä materiaalilla halutuissa olosuhteissa.

Teorian keräämisen ohella aloitettiin siis laboratoriotestien suunnittelu ja toteuttaminen. Koeasetelman muodostaminen testeille oli aikaa vievä ja merkittävä vaihe luotettavien lopputulosten kannalta. Koeasetelma ja siihen liittyvät komponentit esitellään tarkemmin alaluvussa 5.2. Ensimmäisten testien jälkeen koeasetelmaa hiottiin paremmaksi luotettavampien tulosten saavuttamiseksi.

Työn tavoitteena oli tutkia ja selvittää, millä prosessiparametreilla saadaan kustannustehokkaasti aikaan mahdollisimman hyvä karbonoitumisaste. Suunnitteluvaiheessa päädyttiin valitsemaan kaksi tutkittavaa matalaa lämpötilaa ja sekä kahta eri hiukkaskokoa eri kosteuksilla. Saatavilla olevien laitteistojen puitteissa suunniteltiin koeasetelma, jossa hiilidioksidi johdetaan silikoniletkussa lämpökäsittelyuunissa oleviin ruiskuihin.

5.2 Prosessikuvaus ja testimenetelmät

Tutkimusmateriaalit

Materiaalina testeissä käytettiin SSAB:n Raahen terästehtaan tuoretta konvertterikuonaa (BOF-kuona), jonka pääasiallinen karbonoitava komponentti on kalsiumoksidi, CaO. Testeissä oli mukana kaksi erilaista erää BOF-kuonaa. Toinen kuonista oli valmiiksi selkeästi kosteampaa. Kuona sisältää myös muun muassa magnesium- (MgO) ja mangaanioksidia (MnO), jotka karbonoituvat myös osittain. Myös muut alkuaineet osallistuvat karbonointiprosessiin, kuten rauta (Fe), pii (Si) ja alumiini (Al) [80]. Kokeissa käytettyjen BOF-kuonaerien kemiallinen koostumus on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Testattujen BOF-kuonien koostumus verrattuna Portlandsementtiin, mitattu XRF-analyysillä. Hehkutushäviö on mitattu erikseen alkuperäisestä näytteestä.

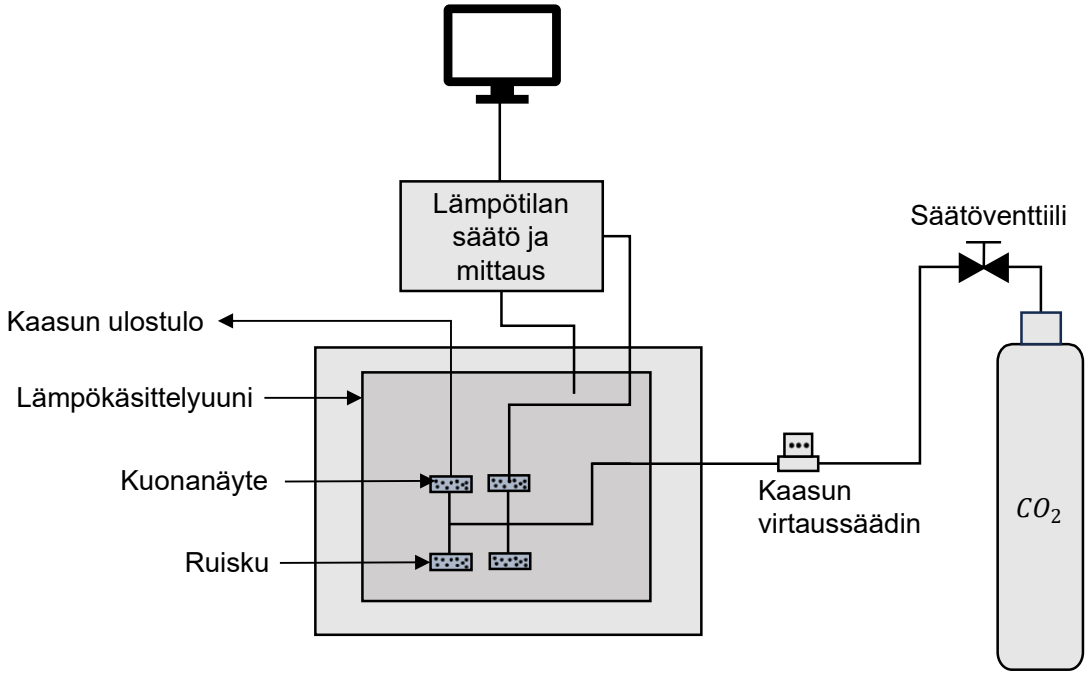
Komponentti	1. erä BOF-kuona	2. erä BOF-kuona	OPC
Kalsiumoksidi (CaO)	47,3	52,1	63,8
Alumiinioksidi (Al_2O_3)	2,39	1,69	4,6
Piidioksidi (SiO_2)	17	12,3	19,6
Magnesiumoksidi (MgO)	1,67	2,04	2,6
Rautaoksidi (Fe_2O_3)	20,6	22,8	3,9
Fosforipentoksidi (P_2O_5)	0,99	1,06	0,1
Rikkitrioksidi (SO_3)	0,14	0,19	3,6
Kromioksidi (Cr_2O_3)	0,36	0,36	0
Titaanidioksidi (TiO_2)	1,34	1,03	0,2
Mangaanioksidi (MnO)	2,79	2,6	0,1
Vanadiinioksidi (V_2O_5)	4,41	3,65	0
Muut oksidit	0,8	0,03	1,7
Hehkutushäviö (LOI)	1,79	10,3	0

Koejärjestelyt ja laitteisto

Kokeellisia karbonointitestejä varten laboratorioon rakennettiin koeasetelma, joka mahdollisti hiilidioksidin syötön suoraan kuonanäytteisiin vakiolämpötilassa ilman koko uunitilan kyllästämistä kaasulla. Testilaitteiston toimintaperiaate on kuvattu periaatekaaviossa (Kuva 5).

Hiilidioksidi johdettiin kaasupullosta uuniin prosessilinjaa pitkin massavirtasäätimen kautta, jotta kaasuvirta pystyttiin säätämään sopivaksi. Uunin sisälämpötilaa hallittiin digitaalisella säätimellä asteen tarkkuudella. Säätimen ilmoittaman lämpötilan paikkansapitävyys ja vakaus varmistettiin kokeiden aikana erillisellä uuniin sijoitetulla lämpötila-anturilla.

Paineen kertyminen ja kaasun poistuminen ruiskuista ja uunista varmistettiin tekemällä pieni (d=1 mm) reikä jokaisen ruiskun sylinterin männänpuoleiseen päähän. Huoneen ilmanlaatua seurattiin happipitoisuutta mittaavan mittarin avulla, joka hälyttää kaasuvuodon sattuessa.



Kuva 5. Kuonatestien laitteisto. Käytetty esimerkkinä laitteistoa lähteestä [25].

Koejärjestely koostuu seuraavista keskeisistä laitteista ja komponenteista:

- Lämpökäsittelyuuni (Sarlin): Näytteiden lämmitys ja halutun lämpötilan säätö.
- Massavirtasäädin (Bronkforst EL-FLOW, 3 ln/min): Käytetään hiilidioksidin syöttövirtauksen tarkkaan säätöön ja vakiointiin.
- Tarkkuusvaaka (Fisher Scientific analyysivaaka, tarkkuus 120 g x 0,0001 g): Käytettiin näytteiden punnitsemiseen ja massanmuutoksen seurantaan.
- Lämpöanturi ja dataloggeri: Lämpöanturin avulla lämpötilaa saatiin seurattua uunissa ja ruiskujen sisällä olevassa kuonassa.
- Ruiskut: Reaktioastioina käytettiin 20 ml ja 60 ml lääkeruiskuja, joihin kuonamassa annosteltiin mahdollisimman ilmavasti.
- Kaasulinjat: Kytkennät laitteiden välillä tehtiin kaasuletkuilla ja tiiviillä silikoniletkulla kiinnitys ruiskuihin niiden kärkiosasta. Poistokaasu ohjattiin ulos ruiskun männän varteen tehdyn reiän kautta.

Koeproseduuri jakautuu kolmeen päävaiheeseen: näytteen esikäsittelyyn, reaktorin valmisteluun sekä varsinaiseen karbonointiin. Työvaiheet suoritettiin seuraavassa järjestyksessä:

1. Esikäsittely ja kuivaus: Testimateriaali (tuore BOF-kuona) kuivattiin ensin lämpökäsittelyuunissa 105 °C lämpötilassa noin 24 tunnin ajan näytteen kosteuden poistamiseksi. Kuivauksen lopussa suoritettiin kontrollipunnitus. Kuivauksen valmistuminen varmistettiin toteamalla, ettei materiaalin massa enää vähentynyt uunissa pidetyn ylimääräisen tunnin aikana. Kuivaamisen jälkeen kuona seulottiin ≤800 µm / ≤0,8 mm, jolloin saatiin hieno ja karkea jae kuonasta erilleen. Myöhemmin vielä hienomman jakeen karbonointia varten kuona seulottiin jakeeseen ≤180 µm / ≤0,18 mm. Täysin kuiva kuona siirrettiin suljettavaan muovipussiin ja sijoitettiin ilmatiiviiseen astiaan yhdessä silikageelin kanssa, jottei ilman kosteus sitoutuisi kuonaan.
2. Kokeen valmistelu ja kostutus: Kokeita varten ilmatiiviistä säiliöstä punnittiin kuonamassaa 20 ml ruiskuihin 12 g ja 60 ml ruiskuihin 40 g. Näytteisiin sekoitettiin vettä tavoiteltu määrä halutun kosteuspitoisuuden saavuttamiseksi. Massa annosteltiin ruiskuihin mahdollisimman ilmavasti. Tällä pyrittiin maksimoimaan kaasun ja kuonahiukkasten välinen reaktiopinta-ala ja varmistamaan kaasun tasainen virtaus näytteen läpi.
3. Karbonointi ja datan keruu: Ruiskut kytkettiin kiinni kaasulinjoihin. Linjaan kytkettiin massavirtasäätimen kautta CO_2-kaasuvirta 0,2 l CO_2/min. Reaktion etenemistä ja hiilidioksidin sitoutumista seurattiin ottamalla näytteet pois uunista 15 min, 30 min, 60 min ja 120 min kohdalla, jotta voitiin seurata karbonoinnin kehitystä ajan funktiona.
4. Kuivaus: Jokainen näyte kuivattiin, punnittiin ja eri karbonoitumisaikojen perusteella rakennettiin karbonoinnin kehitys ajan funktiona. Näytteet jouduttiin siis siirtämään pois ruiskuista ja kuivaamaan, mikä aiheutti jonkin verran virhettä massoihin. Karbonoidun ja kuivatun kuonan massaa verrattiin kuivaan massaan ennen karbonointia.
5. Pisimmän ajan karbonoinnissa ollut kuiva kuonamassa kuumennettiin vielä yli 800 °C:seen muodostuneiden karbonaattien hajottamiseksi. Massa punnittiin ennen ja jälkeen kuumentamisen, jolla saatiin selville hajonneiden karbonaattien määrä eli sitoutuneen hiilidioksidin määrä kuonassa.

Dekarbonointi

Ensimmäisenä testinä tehtiin hienomalle jakeelle (≤0,8 mm) dekarbonointitesti, jossa kuonaa kuumennettiin pieni määrä uunissa yli 800 °C:seen, jossa jo kuonassa olevat karbonaatit ($CaCO_3$) hajoavat muodostaen kalsiumoksidia (CaO) ja vapauttaen ilmaan hiilidioksidia. Tällöin jo luonnollisesti ilmasta kuonaan sitoutunut hiilidioksidi poistuu näytteestä. Tällä pystytään todentamaan, paljonko kuonassa on jo luonnostaan sitoutuneena hiilidioksidia eli paljonko luonnollista karbonoitumista kuonassa on tapahtunut.

Näytteen kuumentaminen 800 °C lämpötilaan tehtiin pienessä keramiikkauunissa noin 20 grammalle kuonaa karbonaattien hajottamiseksi näytteestä. Kaikissa testeissä mukana oli tarkkuusvaaka (0,0001 g tarkkuudella). Kuonaa punnittiin pieneen upokkaaseen 20 g ja sama punnitus toteutettiin kuumentamisen jälkeen. Näytettä poistettaessa uunista, upokas siirrettiin nopeasti eksikkaattoriin, jonka pohjalla oli silikageeliä, jolla pyrittiin vähentämään näytteen reagoimista ilmankosteuden kanssa.

Näytteiden kosteuspitoisuuksien säätämiseksi kuonanäytteisiin lisättiin vesijohtovettä pipetin avulla tarkkuusvaa'alla. Vesimäärä saatiin punnittua 0,05 gramman tarkkuudella. Kostutettu kuonamassa homogenisoitiin sekoittamalla ja annosteltiin reaktoreina toimiviin ruiskusylintereihin, joiden kokonaismassa varmistettiin vielä erillisellä punnituksella ennen uunin asettamista. Ruiskut kytkettiin uunissa tiiviisti silikoniletkuihin, joita pitkin hiilidioksidi johdettiin näytteisiin. Hiilidioksidikaasun virtausmäärä säädettiin massavirtasäätimellä 200 ml/min jokaista ruiskua kohden.

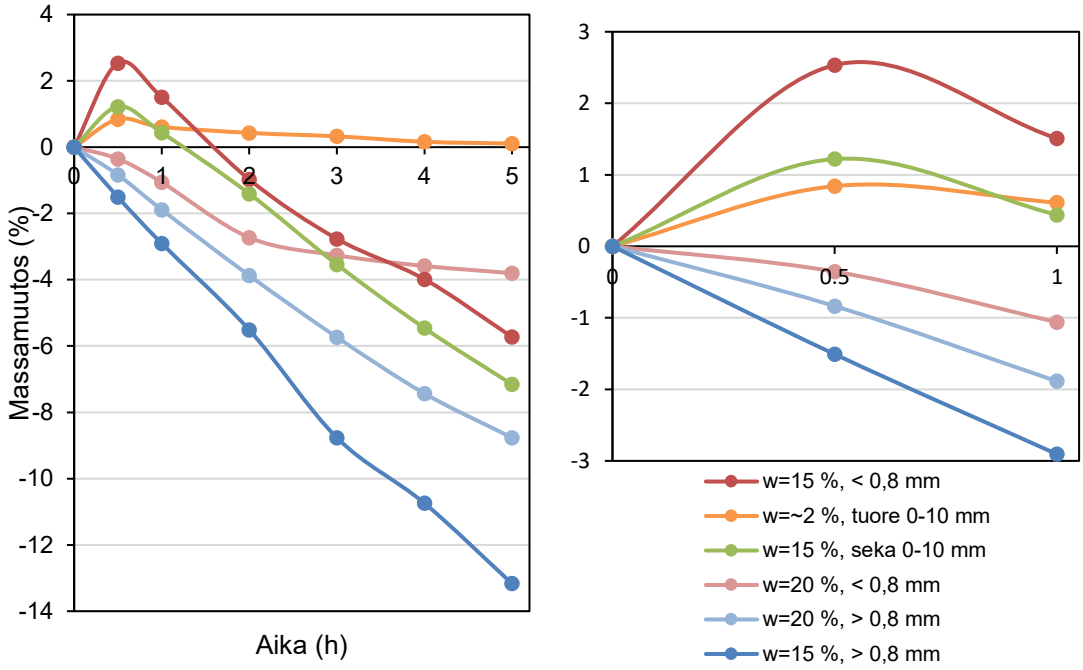
Karbonointiaika, jonka ruiskut olivat uunissa, mitattiin sekuntikellolla. Ruiskut otettiin pois uunista portaittain 15 minuutin, 30 minuutin, 1 tunnin ja 2 tunnin kohdalla, jotta reaktion kinetiikkaa voitiin seurata ajan funktiona. Käsittelyn jälkeen saadut neljä näytettä kuivattiin uunissa 105 °C lämpötilassa noin puolen tunnin ajan, jolla varmistettiin kaiken kosteuden poistaminen näytteistä. Näytteet siirrettiin uunista eksikkaattoriin silikageelin kanssa ja vietiin punnittaviksi. Näytteiden kuivamassaa verrattiin lähtömassaansa hiilidioksidin sitoutumisen määrittämiseksi.

5.3 Laskentamenetelmät

Koetulosten käsittely, matemaattinen laskenta ja graafinen esitys suoritettiin taulukkolaskentaohjelmistolla. Näytteiden kosteus määritettiin märkäperusteisesti lisättävän veden massan m_{vesi} ja kuivan kuonamassan m_{kuona} avulla kaavasta:

$$w(p-\%) = \frac{m_{vesi}}{m_{kuona} + m_{vesi}} \tag{10}$$

Jatkuvan kaasuvirtauksen (200 ml/min) ja karbonointireaktion eksotermisen lämpenemisen seurauksena näytteistä haihtuu vettä kokeen aikana. Tämä aiheuttaa suorissa välipunnituksissa merkittävän systemaattisen virheen. Suorat punnitustulokset (Kuva 6) osoittavat, että vaikka hiilidioksidin sitoutuminen lisää näytteen massaa, veden haihtuminen kääntää kokonaismassanmuutoksen nopeasti negatiiviseksi.



Kuva 6. Esimerkki suorien punnitustulosten kehityksestä ilman veden haihtumisen korjausta (30 °C, 5 h). Oikealla kuva tarkennettuna 1 h tarkkuudelle.

Veden haihtumisen aiheuttama virhe poistettiin määrittämällä näytteen todellinen kuivamassa kokeen jälkeen. Todellinen hiilidioksidin sitoutuminen laskettiin suhteessa kuivamassaan m_0 ennen karbonointia yhtälön 11 mukaisesti:

$$CO_2 sidonta\ (\%) = \frac{m_{\text{kuiva},2} - m_0}{m_0} \times 100, \qquad (11)$$

missä m_0 on näytteen kuivamassa ennen kokeen aloitusta ja $m_{kuiva,2}$ näytteen kuivamassa karbonoinnin ja kuivauksen jälkeen. Tällä menetelmällä veden haihtumisen vaikutus saatiin eliminoitua kokonaan lopullisista tuloksista.

Materiaalin teoreettinen maksimi hiilidioksidin sidontapotentiaali Th_{CO_2} kuvaa kemialliseen koostumukseen perustuvaa laskennallista ylärajaa. Se lasketaan Steinour-kaavalla, jossa kertoimet tulevat moolimassojen suhteisiin $\left(\frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \approx 0{,}785\ ja\ \frac{M_{CO_2}}{M_{MgO}} \approx 1{,}091\right)$.

$$Th_{CO_2} = 0{,}785(\%CaO) + 1{,}091(\%MgO) \qquad (12)$$

$$Th_{CO_2} = 0{,}785 \times 47{,}3\ \% + 1{,}091 \times 1{,}67\ \% = 38{,}95\ \%$$

Kaavaa käytetään arvioimaan epäorgaanisten jätemateriaalien, kuten teräskuonan ja lentotuhkan teoreettista kykyä sitoa hiilidioksidia niiden kemiallisen koostumuksen perusteella. Todellinen sidottu hiilidioksidimäärä määritettiin kokeellisesti joko painonlisäysmenetelmällä tai termogravimetrisellä analyysillä (TGA), joka kuvataan yhtälössä 13 [17], [24].

Materiaalin hiilidioksidin sidonta varmistettiin vielä kuumentamalla näyte yli 800 °C:seen 30 minuutin ajaksi. Hiilidioksidin sitoutuminen määritettiin painonpudotuksen perusteella seuraavasti:

$$Todellinen\ CO_2\ sidonta = \frac{m_0 - m_{800°C-900°C}}{m_0} \times 100 \tag{13}$$

Materiaalin karbonointiaste määräytyy materiaalin ominaisuuksien sekä karbonointiympäristön olosuhteiden mukaan. Karbonointiaste kuvaa, kuinka paljon materiaalin tiettyihin komponentteihin voi sitoutua hiilidioksidia suhteessa teoreettiseen maksimiin. Karbonointiaste voidaan laskea todellisen ja teoreettisen sidonnan suhteen avulla:

$$Karbonointiaste = \frac{Sidottu\ CO_2}{Th_{CO_2}} \times 100 \tag{14}$$

Karbonoinnissa syntyvä reaktiolämpö voidaan laskea reaktioentalpioiden kautta. [40]

$$Q = n_{CO_2} \Delta H, \tag{15}$$

jossa hiilidioksidin ainemäärä n_{CO_2} ja reaktioentalpia ΔH.

$$Q = \Delta H \frac{Sidottu\ CO_2}{100} \frac{m_{kuona}}{M_{CO_2}} \times 1000, \tag{16}$$

jossa kuonan massa m_{kuona} ja hiilidioksidin moolimassa M_{CO_2}.

Systeemin kokonaislämpökapasiteetti:

$$C_{tot} = C_k m_k + C_v m_v, \tag{17}$$

missä kuonan ominaislämpökapasiteetti C_k ja veden ominaislämpökapasiteetti C_v.

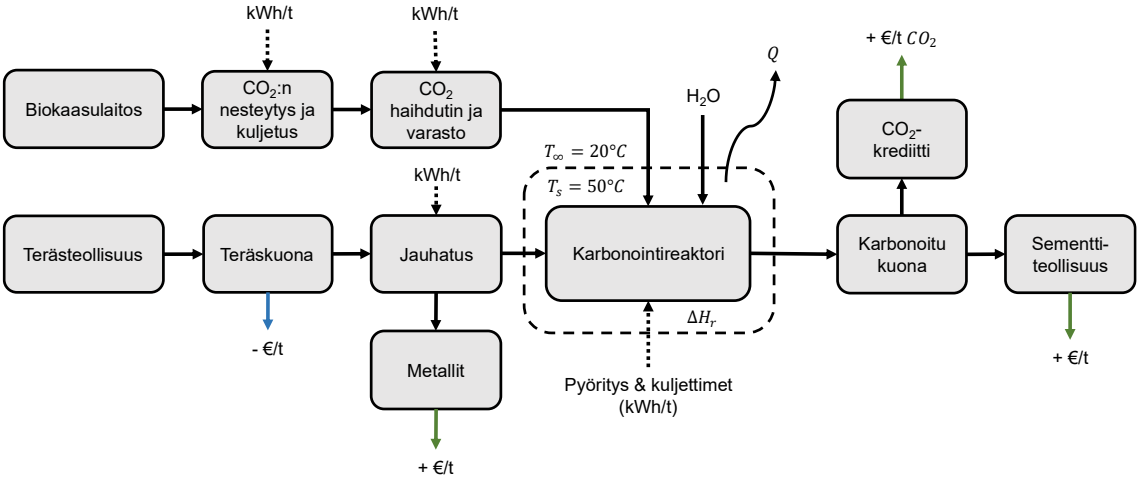
Teoreettinen lämpötilanmuutos:

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{tot}} \tag{18}$$

Laskennassa käytetään ominaislämpökapasiteettina teräskuonalle $C_{kuona} = 0{,}9 \frac{kJ}{kgK}$ ja vedelle $C_{vesi} = 4{,}18 \frac{kJ}{kgK}$ ja reaktioentalpiaa $\Delta H_r = -179 \frac{kJ}{mol}$.

5.4 Karbonoinnin kustannukset ja neuroverkkopohjainen optimointimalli

Kustannusoptimoinnissa huomioitiin prosessin kokonaiskustannukset (pääoma- ja käyttökustannukset CAPEX ja OPEX) suhteessa sitoutuneen hiilidioksidin määrään. Käyttökustannuksissa (OPEX, Operating Expenditures) tarkasteltiin suoria muuttuvia kustannuksia, joihin kuuluvat kuonan esikäsittelyn eli jauhatuksen energiankulutus, hiilidioksidin hankinta- ja logistiikkakustannukset sekä reaktorin ja apulaitteiden sähkönkulutus. Pääomakustannus (CAPEX, Capital Expenditures) arvioitiin mitoituskapasiteetilla 50 000 t kuonaa vuodessa. Prosessikaaviossa esitetään järjestelmän keskeiset vaiheet, tulo- ja menovirrat sekä sähköenergian jakautuminen eri osaprosesseille (Kuva 7).



Kuva 7. Karbonoinnin prosessikaavio sekä tulo- ja menovirrat

Teknistaloudellinen perusmalli

Kustannusoptimoinnin tavoitteena on minimoida sidottua hiilidioksiditonnia kohden laskettu ominaiskustannus $K_{ominais}(€/t\ CO_2)$:

$$K_{ominais} = \frac{K_{pääoma} + K_{jauhatus} + K_{reaktori} + K_{kaasu} + K_{muu}}{y_{saanto}/100}, \tag{19}$$

missä kustannukset €/t kuonaa.

Laitoksen kokonaisinvestoinniksi arvioitiin 5 M€. Investoinnin vuotuinen pääomakulu laskettiin annuiteettimenetelmällä:

$$Annuiteetti = c_{n/i}P, \tag{20}$$

missä annuiteettitekijä $c_{n/i}$ määritetään pitoajan n (10 vuotta) laskentakoron i (8 %) perusteella:

$$c_{n/i} = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \tag{21}$$

Käyttökustannukset

Muuttuvat käyttökustannukset määritettiin sähkönkulutuksen sekä muiden kustannusten perusteella:

1. Jauhatus: Kuonan jauhatuksen sähkönkulutus laskettiin Bondin yhtälöllä syöttökoosta 8 mm tavoitekokoon d:

$$E_{jauhatus} = 10W_i\left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{d_{alku}}}\right), \quad (22)$$

jossa Bondin työindeksi W_i.

$$K_{jauhatus} = E_{jauhatus}h_{sähkö} \quad (23)$$

2. Reaktori: Sekoitustehoksi oletettiin $P_{sekoitus} = 4\ kW/t$, jolloin kustannus riippuu suoraan sykliajasta t ja sähkön hinnasta:

$$K_{reaktori} = P_{sekoitus}\ t\ h_{sähkö} \quad (24)$$

3. CO_2-kaasu: Sidotun hiilidioksidin hankintahinta (100 €/t CO_2) ja 5 % prosessihäviökerroin:

$$K_{kaasu} = \left(\frac{y_{saanto}}{100}\right) \times 1{,}05 \times 100\ €/tCO_2 \quad (25)$$

4. Muut kulut

Prosessin taloudellista kannattavuutta ja teollista skaalattavuutta arvioitiin yhdistämällä koneoppimiseen perustuva kinetiikkamalli ja teknistaloudellinen kustannusmalli. Koska teräskuonan heterogeeninen koostumus ja monivaiheinen ohutkalvokarbonointi tekevät tarkan analyyttisen ilmiömallin muodostamisesta haastavaa, kokeellisen saannon ennustamiseen käytettiin keinotekoista neuroverkkoa (ANN, Artificial Neural Network) [81]. Neuroverkko approksimoi saannon (y) riippuvuutta kuudesta prosessiparametrista: lämpötila (T), kosteuspitoisuus (w), reaktioaika (t), paine (p), kuonan hiukkaskoko (d) ja mekaaninen välikäsittely (v).

Malli toteutettiin eteenpäin kytkettynä neuroverkkona (FFNN, Feedforward Neural Network) scikit-learn-kirjaston MLPRegressor-luokalla. Verkon syötekerroksessa on kuusi neuronia, jotka vastaavat edellä mainittuja prosessiparametreja. Verkossa on kaksi piilokerrosta, joissa kummassakin on kymmenen neuronia, ReLU-aktivointifunktio, sekä yksi ulostuloneuroni, joka vastaa ennustettua karbonointisaantoa y. Verkko sovitettiin L-BFGS-algoritmilla (regularisointiparametri a=0,01).

Mallin opetus- ja testausaineisto koostettiin kirjallisuusdatasta (n=47) sekä työssä suoritetuista omista kokeellisista mittauksista (n=13), jolloin kokonaisaineiston kooksi muodostui n=60. Syötemuuttujat normalisoitiin ennen sovitusta välille [0,1].

Neuroverkko mahdollistaa kinetiikan kytkemisen suoraan osaksi kustannusyhtälöä. Tällöin esimerkiksi reaktioajan t pidentäminen nostaa saantoa y, mutta kasvattaa samalla reaktorin sekoituskustannusta ja pienentää laitoksen todellista vuosittaista läpisyöttöä, mikä nostaa tonnikohtaista pääomakustannusta.

Pienen otoskoon vuoksi neuroverkon ennustamiskyky arvioitiin yksittäispoiston ristiinvalidoinnilla (LOO-CV, Leave-One-Out Cross-Validation) [81]. Menetelmässä malli sovitetaan siten, että vuorollaan yksi datapiste jätetään opetusjoukon ulkopuolelle riippumattomaksi testipisteeksi ja toisto suoritetaan koko aineistolle. Lisäksi mallin herkkyyttä opetusdatan koostumukselle arvioitiin kouluttamalla vertailumalli pelkällä kirjallisuusdatalla (n=47) ja testaamalla sen ennustekykyä omilla kokeellisilla mittauksilla (n=13), jotka eivät olleet mukana tämän vertailumallin koulutuksessa.

Laitoksen minimiominaiskustannus ($K_{ominais}, €/t\ CO_2$) etsittiin ajamalla neuroverkon ja kustannusyhtälön yhdistelmää ristikkohaulla. Hakualueeksi rajattiin kokeellisesti todennettu parametriavaruus, jossa lämpötila 20–50 °C, kosteus 5–30 %, reaktioaika 0,25–24 h, hiukkaskoko 0,1–0,8 mm.

Mallin luotettavuuden varmistamiseksi optimointiin sisällytettiin ekstrapoloinnin tunnistus ja esto. Koska neuroverkko voi epälineaarisena mallina yliarvioida saantoja harvasti katetulla parametriavaruuden alueella, optimipisteen etäisyys skaalatussa syöteavaruudessa lähimpään oikeaan opetusdatapisteeseen tarkistettiin. Mikäli etäisyys ylitti asetetun kynnysarvon (0,15), optimi kiinnitettiin parhaaseen kokeellisesti varmistettuun mittauspisteeseen epärealististen kinetiikkaennusteiden välttämiseksi.

6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli määrittää teräskuonan hiilensidontakapasiteetti miedossa lämpötilassa ja normaalipaineessa karbonointireaktiossa. Tässä luvussa esitellään ja analysoidaan saadut tulokset, arvioidaan keskeisten prosessiparametrien vaikutusta hiilensidontaan sekä tarkastellaan prosessin reaktiokinetiikkaa, mineralogisia muutoksia ja prosessin taloudellista kannattavuutta.

Tulosten käsittely aloitetaan teräskuonan kemiallisen ja mineralogisen koostumuksen tarkastelulla sekä näiden pohjalta laskettavalla teoreettisella sidontapotentiaalilla (luku 6.1). Tämän jälkeen esitellään koeasetelman validointi ja kaasuvirtauksen aiheuttama veden haihtumiskäyttäytyminen (luku 6.2). Varsinaisissa karbonointikokeissa (luku 6.3) analysoidaan eri prosessiparametrien vaikutusta saavutettuun karbonointiasteeseen. Prosessin reaktiokinetiikkaa ja eksotermisyyttä arvioidaan kuonapedin sisäisten lämpötilamuutosten perusteella (luku 6.4). Lopuksi luvussa 6.5 suoritetaan taloudellinen tarkastelu, jossa arvioidaan prosessin käyttökustannuksia ja teollista kannattavuutta kokeellisesti saavutettujen tulosten ja koneoppimismalliin perustuvan optimoinnin valossa.

6.1 Teoreettinen hiilensidontapotentiaali

Teräskuonan teoreettinen hiilidioksidin sidontakapasiteetti määritettiin materiaalin kemiallisen koostumuksen perusteella. Teoreettinen maksimi kuvaa tilannetta, jossa kaikki kuonan sisältämät reaktiiviset maa-alkalimetallioksidit, pääasiassa kalsium ja magnesium, reagoisivat täydellisesti karbonaateiksi.

Materiaalianalyysien perusteella tuoreen BOF-kuonan teoreettiseksi hiilensidontapotentiaaliksi saatiin 38,9 % yhtälön 12 mukaisesti laskettuna. Suurin osa tästä potentiaalista muodostuu kalsiumoksidista (CaO, 47,3 %), jonka osuus teoreettisesta maksimisidonnasta on 37,1 prosenttiyksikköä. Varastoidulle kosteammalle BOF-kuonalle laskennallinen teoreettinen sidontapotentiaali oli 43,1 %. Korkeampi sidontapotentiaali selittyy hieman korkeammilla kalsiumoksidi- (52,1 %) ja magnesiumoksidipitoisuuksilla (2,04 %).

Kokeellisissa olosuhteissa (15 % kosteus, 50 °C, ≤0,18 mm) saavutettu kokeellinen nettosidonta oli tuoreelle ensimmäisen erän kuonalle 9,4 % ja toisen erän kosteammalle kuonalle 10,9 % (25 %:n kosteudessa). Vertailemalla kokeellista tulosta teoreettiseen maksimiin saavutettiin molemmilla materiaaleilla lähes sama karbonointiaste, noin 24–25 %. Tämä osoittaa, että materiaalin suhteellinen hyödyntämisaste oli lähes identtinen raaka-aine-erästä riippumatta. Tulokset on koottu taulukkoon 9.

Taulukko 9. Vertailutaulukko kahden eri BOF-kuonaerän kemiallisesta koostumuksesta, teoreettisesta sidontapotentiaalista ja kokeellisesti saavutetusta karbonointiasteesta.

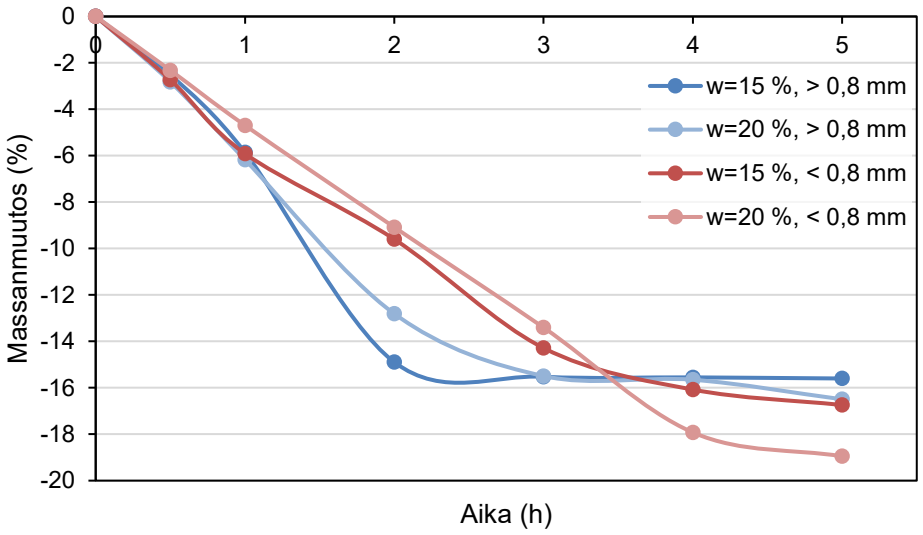
Materiaali	CaO (p-%)	MgO (p-%)	Teoreettinen CO_2-sidonta (p-%)	Todellinen sidonta (p-%)	Karbonointiaste (%)
BOF-kuona	47,3	1,67	38,9	9,4	24,1
BOF-kuona (kostea)	52,1	2,04	43,1	10,9	25,3

Saavutettu 24–25 % karbonointiaste miedossa reaktiolämpötilassa ja normaalipaineessa vastaa hyvin kirjallisuudessa raportoituja ohutkalvokarbonoinnin arvoja. Esimerkiksi Baciocchi et al. [28], [34] saavuttivat BOF-kuonalla ohutkalvokarbonoinnissa noin 8–15 % saantoja, kun taas korkeammat (30–40 %) konversiot vaativat tyypillisesti korkeapaineautoklaaveja, lieteolosuhteita ja voimakasta sekoitusta [20], [46].

6.2 Teräskuonan kuivumiskäyttäytyminen testeissä

Ennen varsinaisia karbonointikokeita koeasetelman toimivuus ja näytteiden kuivumiskäyttäytyminen testattiin syöttämällä ruiskusylintereihin paineilmaa samalla virtausnopeudella (0,2 l/min) kuin tulevissa CO_2-testeissä. Tämän esitestivaiheen tavoitteena oli selvittää ilmavirran aiheuttama kosteuden poistumisnopeus kuonamatriisista sekä arvioida fysikaalisen tilan muutoksia kokeen aikana.

Kokeellisten havaintojen perusteella materiaalin kuivumisnopeus on sidoksissa sekä hiukkaskokoon että alkukosteuteen (Kuva 8). Karkeampi kuonajae ($d \geq 0{,}8$ mm) saavutti vakaan massahäviön noin kahden tunnin kohdalla molemmilla testatuilla alkukosteuksilla 15 % ja 20 % (L/S = 0,18 ja L/S = 0,25). Hienomman kuonan ($d \leq 0{,}8$ mm) kuivuminen oli hieman hitaampaa. Erityisesti 20 % alkukosteudessa hieno kuonajae muodosti tiiviin kerroksen ruiskun pohjalle. Tämä hiukkasten paakkuuntuminen ja kuonapedin tiivistyminen rajoitti kaasun massansiirtoa, mikä näkyi kuivumisnopeuden merkittävänä hidastumisena ja kuivumisen pitkittymisenä aina viiteen tuntiin saakka.



Kuva 8. Kuonapedin kuivuminen 50 °C lämpötilassa 0,2 l/min ilmavirralla.

Kuonan kuivumiskäyttäytymistä tutkittiin esitesteissä myös 30 °C lämpötilassa 30 %:n ja 15 %:n kosteuksilla (L/S = 0,18 ja L/S = 0,43). Tulokset noudattivat samaa hiukkaskoon ja nestepitoisuuden määrittämää trendiä kuin 50 °C olosuhteissa. Alhaisemmassa lämpötilassa haihtuminen tapahtui kuitenkin odotetusti hieman hitaampaa.

Karkeamman jakeen (≥0,8 mm) nopeampi kuivuminen selittyy kuonan huokoisemmalla rakenteella, mikä pienentää ilmavirran virtausvastusta ja tehostaa konvektiivista massansiirtoa materiaalin sisällä [21]. Hienojakoisessa kuonassa vesi sitoutuu tehokkaasti hiukkasten välisiin rakoihin ja suurempaan pinta-alaan, kun taas karkeassa jakeessa vapaan veden sitoutuminen on heikompaa. Tämä nopeuttaa veden haihtumista ja johtaa vakaan massahäviön saavuttamiseen lyhyemmässä ajassa.

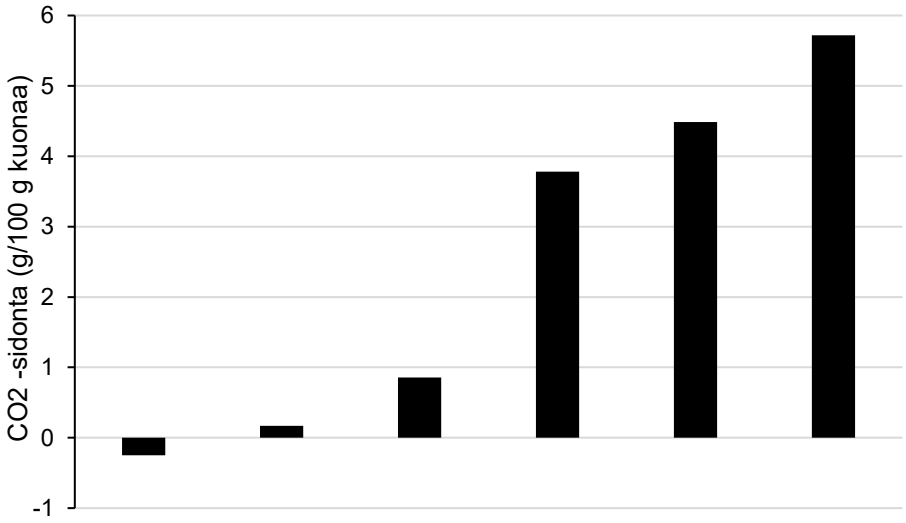
6.3 Karbonointikokeet hiilidioksidilla

Varsinaiset karbonointitestit suoritettiin samassa lämpökäsittelyuunissa 30 °C ja 50 °C lämpötiloissa. Reaktoreina käytettiin aluksi 20 ml:n ja 60 ml:n ruiskusylintereitä, joiden kärkiin syöttöletku kiinnitettiin tiiviisti. Kaasun jatkuvan virtauksen takaamiseksi ja paineen kertymisen estämiseksi sylinterien mäntäosaan tehtiin pienet halkaisijaltaan 1 mm poistoaukot kaasun ulosvirtausta varten.

Hiilidioksidin virtausmäärä säädettiin massavirtasäätimellä tasolle 200 ml/min ruiskusylinteriä kohden. Tällä varmistettiin, että CO_2-pitoisuus pysyy 100 %:ssa koko kokeen ajan. Samanlaista virtausta käytettiin lähes kaikissa testeissä, ja tuloksissa on erikseen mainittu, mikäli virtaus eroaa tästä arvosta.

Ensimmäisessä koesarjassa (30 °C, 5 h) tutkittiin hiukkaskoon, kosteuspitoisuuden (15 % ja 20 %, vastaten suhteita L/S = 0,18 ja L/S = 0,25) sekä kuonatyypin vaikutusta hiilensidontaan. Tulokset on laskettu luvussa 5.3 esitetyllä kuivamassakorjauksella veden haihtumisen eliminoimiseksi (Kuva 9). Tulosten perusteella hiilidioksidin sitoutuminen oli voimakkaasti riippuvaista hiukkaskoosta. Parhaan tuloksen saavutti hienompi kuonajae (≤0,8 mm) 15 %:n kosteudessa, jolloin hiilensidonnaksi muodostui 5,7 g CO_2/100 g kuonaa. Karkeammalla jakeella (≥0,8 mm) reaktiivinen ominaispinta-ala oli riittämätön, eikä merkittävää karbonoitumista havaittu.

Mittausten perusteella hiilidioksidin sitoutuminen on selkeästi voimakkaimmillaan heti prosessin alkuvaiheessa, ensimmäisen 30 minuutin aikana CO_2-syötön aloituksesta. Tämä havainto on linjassa kutistuvan ytimen mallin kanssa, jossa reaktiivisten pintojen passivoituminen hidastaa reaktiokinetiikkaa alkuvaiheen jälkeen [30]. Myös veden haihtuminen kuonasta voi olla syy karbonoitumisreaktion hidastumiseen.

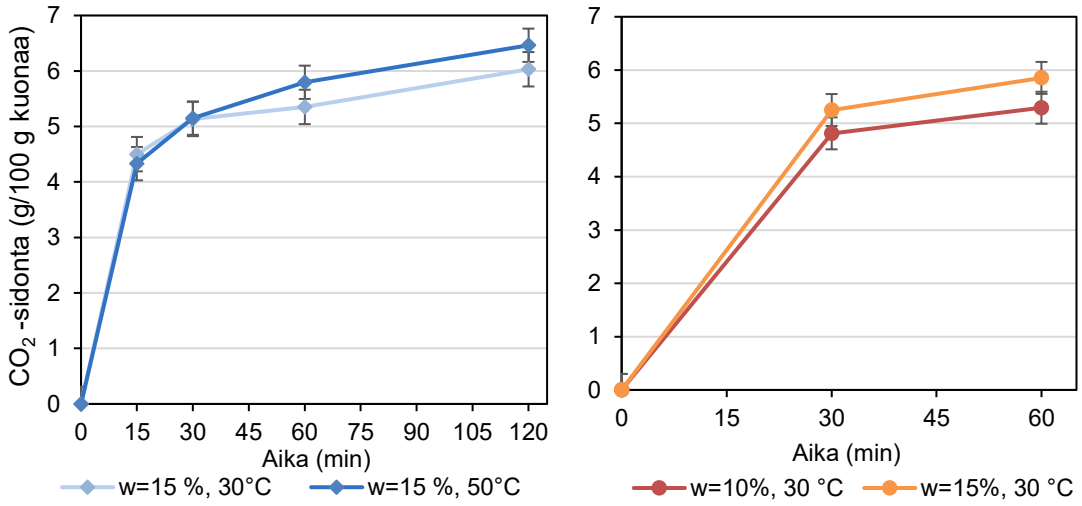


Kuva 9. Kuonanäytteiden kokeellinen hiilidioksidinsidonta ensimmäisissä koeajoissa (g/100 g).

Alustavien koeajojen perusteella yli 15 %: kosteudet rajattiin pois jatkotesteistä hienojakoisen kuonajauheen paakkuuntumishaasteiden vuoksi. Seuraavissa koeajoissa seurantaa jatkettiin 10 %:n (L/S = 0,11) ja 15 %:n (L/S = 0,18) kosteuksilla. Näissä olosuhteissa karbonointireaktion etenemistä seurattiin puolen tunnin välein kahden tunnin ajan.

Karbonointikokeet suoritettiin 30 °C ja 50 °C alkulämpötiloissa, prosessilämpötilan vaikutuksen arvioimiseksi (Kuva 10, vasen). Saatujen tulosten perusteella alkulämpötilalla ei ollut merkittävää vaikutusta etenkään alkuvaiheen kinetiikkaan, sillä molemmissa lämpötiloissa hiilidioksidin sidonta eteni samalla tavalla ensimmäisen 30 minuutin ajan. Kokeen loppuvaiheessa, kahden tunnin kohdalla 50 °C lämpötilassa saavutettu lopullinen

hiilidioksidin sidonta (6,45 g/100 g) oli noin 7 % korkeampi kuin 30 °C olosuhteissa (6,0 g/100 g).



Kuva 10. Lämpötilan (vasemmalla) ja kosteuden (oikealla) vaikutus karbonoitumiseen.

Matalassa reaktiopaineessa lämpötilan vaikutus jää usein rajalliseksi lämpötilan nousun kiihdyttäessä mineraalien liukenemista, mutta samanaikaisesti heikentäessä hiilidioksidin liukoisuutta vesifaasiin Henryn lain mukaisesti [20]. Alkuvaiheen lämpötilariippuvuuden puuttumista voi osittain selittää myös se, ettei näytteiden annettu stabiloitua riittävästi uunin tavoitelämpötilaan ennen kaasunsyötön aloittamista. Tämän vuoksi kuonan todellinen alkulämpötila on vastannut huonelämpötilaa ja reaktio on alkuun edennyt samalla tavalla molemmissa lämpötiloissa.

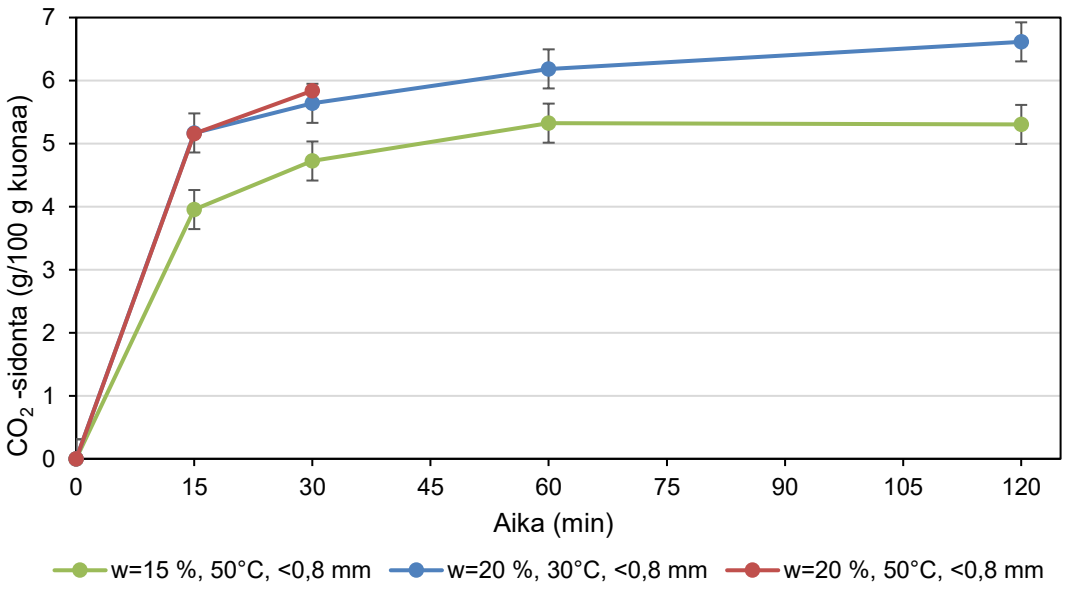
Kosteuspitoisuuden vaikutusta tutkittiin kahdella eri nestepitoisuudella 10 % ja 15 % (L/S = 0,11 ja L/S = 0,18) 30 °C alkulämpötilassa (Kuva 10, oikea). Tulosten perusteella hieman parempi hiilensidontakapasiteetti (5,9 g/100 g) saavutettiin korkeammalla nestepitoisuudella 15 %. Ohutkalvokarbonoinnissa riittävä vapaa vesi on välttämätöntä kalsiumionien uuttumiselle ja hiilidioksidin liukenemiselle hiukkasten pinnalle muodostuvassa nestekalvossa [28].

Jos nestepitoisuutta nostettiin yli 20 % tasolle, hiilensidonta heikentyi merkittävästi. Liiallinen vesi aiheutti hienojakoisen kuonajauheen agglomeroitumisen ja tiivistymisen reaktorin pohjalle tiiviiksi massaksi. Tämä tiivis lietteinen massa toimi tehokkaana massansiirtoesteenä, mikä esti kaasun pääsyn reagoimaan näytteen sisäosiin. Havainto 15–20 % nestepitoisuuden optimista tukee ohutkalvokarbonoinnin yleistä teoriaa, jossa riittävä vesikalvo vaaditaan kalsiumionien uuttumiselle ja hiilidioksidin liukenemiselle [28], [38]. Kuten Santos et al. [33] ja DiGiovanni et al. [20] toteavat, liian alhainen kosteus pysäyttää reaktion ionien kuljetuksen estyessä, kun taas liiallinen kosteus johtaa lieteolosuhteisiin,

joissa kaasun diffuusionopeus nesteessä on useita kertaluokkia hitaampaa kuin kaasufaasissa [28], [47].

Vastaavat karbonointikokeet kuin kuvassa 10 suoritettiin myös toiselle BOF-kuonaerälle, jonka koostumus erosi ensimmäisestä erästä erityisesti korkeamman alustavan hehkutushäviön ja hydroksidipitoisuuden vuoksi. Testeissä varioitiin sekä lämpötilaa (30 °C ja 50 °C) että kosteuspitoisuutta (15 % ja 20 %). Toisin kuin ensimmäisellä erällä korkeampi nestepitoisuus (20 %, L/S = 0,25) ei aiheuttanut materiaalin haitallista paakkuuntumista. Tämä osoittaa toisen kuonaerän koostumuksen eroavaisuuden ensimmäiseen kuonaerään. Tulokset (Kuva 11) osoittavat, että 20 %:n alkukosteus nopeutti reaktion alkuvaihetta merkittävästi ja nosti kokonaissidontaa koko kahden tunnin aikana saavuttaen korkeimman arvon 20 %:n kosteudella (30 °C), noin 6,6 g / 100 g kuonaa.

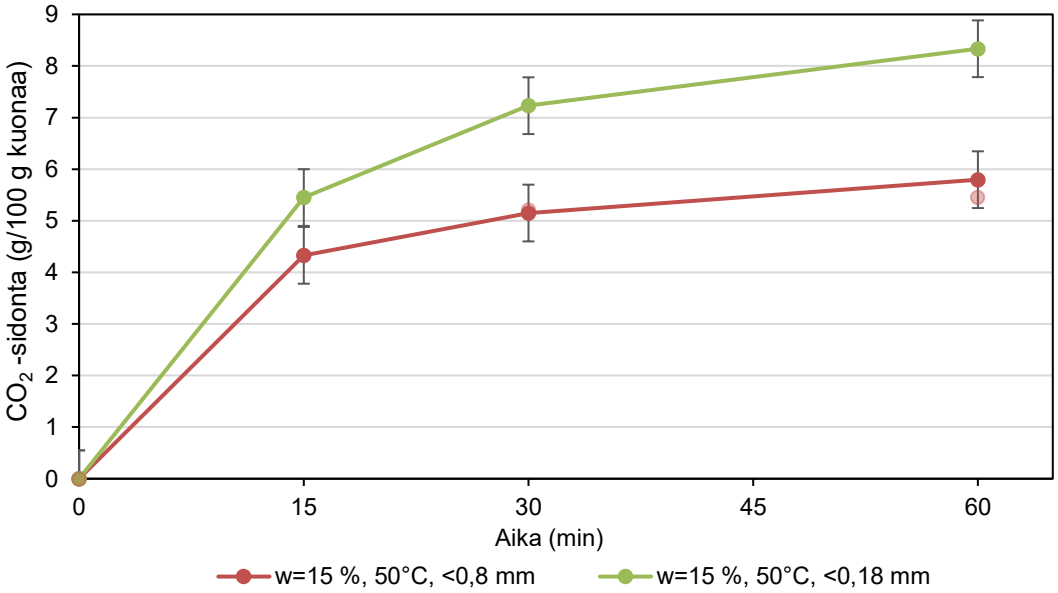
Toisen erän kyky sietää korkeampaa nestepitoisuutta selittyy sen mineralogialla. Osittain hydratoitunut kuona sitoo enemmän vettä huokosrakenteeseensa ja hydroksidifaaseihin, jolloin optimaalisen ohutkalvokarbonoinnin edellyttämä nestekalvo vaatii suuremman nestepitoisuuden. Lämpötilan nosto 30 °C:sta 50 °C:seen ei vaikuttanut reaktion alkuvaiheen kinetiikkaan 20 %:n kosteudessa (Kuva 11), mikä tukee ensimmäisessä koesarjassa tehtyjä havaintoja reaktion eksotermisyydestä ja alkulämpötilan rajallisesta roolista.



Kuva 11. Prosessilämpötilan ja kosteuspitoisuuden vaikutus toisen BOF-kuonaerän hiilidioksidinsidontaan ajan funktiona.

Teräskuonan hiukkaskoon vaikutusta tutkittiin vertaamalla hienompaa (≤0,18 mm) kuonajaetta tutkimuksen standardijakeeseen (≤0,8 mm) vakioiduissa olosuhteissa (50 °C,

L/S=0,18). Kokeelliset tulokset osoittavat hiukkakoon pienentämisen tehostavan karbonointia erittäin merkittävästi (Kuva 12). Hienompi kuonajae saavutti jo yhden tunnin karbonoinnin aikana noin 43 %:ia korkeamman hiilensidonnan saannon verrattuna karkeampaan verrokkiinsa.

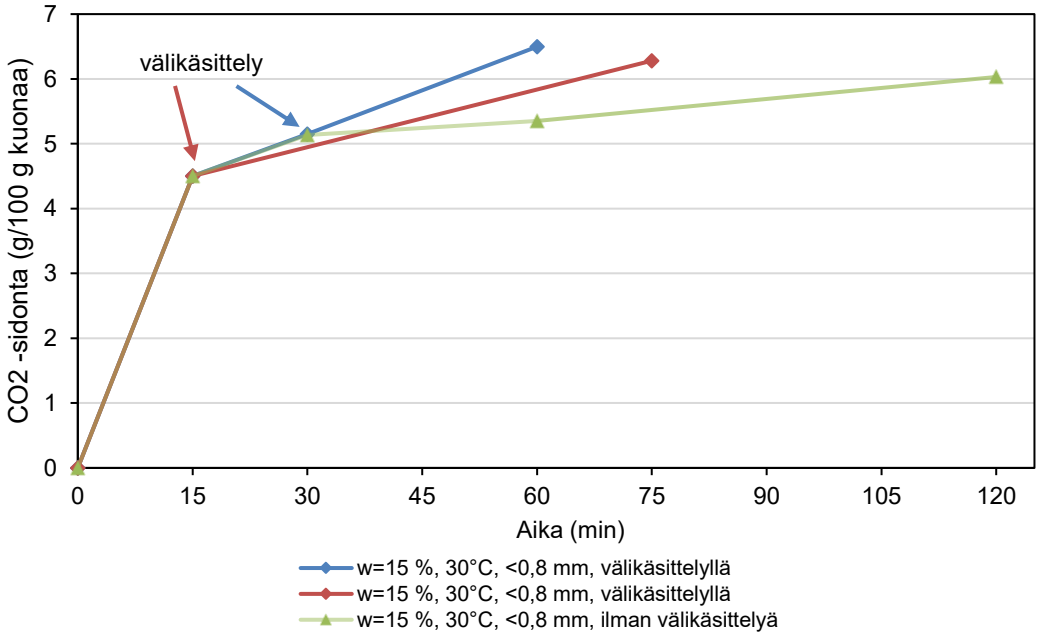


Kuva 12. Hiukkaskoon (≤0,18 mm vs. ≤0,8 mm) vaikutus BOF-kuonan hiilidioksidinsidontakinetiikkaan vakioiduissa olosuhteissa (50 °C, L/S=0,18, virtaus 200 ml/min).

Hienomman kuonajakeen nopeampi reaktio selittyy mekaanisen jauhatuksen tuomalla ominaispinta-alan kasvulla. Hiukkaskoon pienentäminen tehostaa reaktiokinetiikkaa kasvattamalla hiili- ja nestefaasin välistä reaktiivista pinta-alaa sekä lyhentämällä kalsiumionien diffuusioreittiä kuonamatriisin sisältä hiukkasen pinnalle. Hiukkaskoon pienentämisen tuoma merkittävä lisäys hiilensidontaan vahvistaa reaktion noudattavan kutistuvan ytimen mallia [25], [30]. Karbonoitumisen alkuvaiheessa partikkelin pinnalle saostuva tiivis karbonaattikuori estää hiilidioksidin ja kalsiumionien diffuusiota [21]. Mekaaninen aktivointi rikkoo tämän kuoren ja paljastaa reagoimatonta ydintä. Tulos on linjassa tutkimusten [37], [82] kanssa, joissa mekaanisen jauhatuksen on osoitettu parantavan teräskuonan reaktiivisuutta.

Karbonointireaktion kinetiikka hidastuu tyypillisesti nopeasti alkuvaiheen jälkeen hiukkasten pinnalle muodostuvan passivoivan karbonaattikerroksen vuoksi. Tämän esteen murtamiseksi kokeissa testattiin välikäsittelyä, jossa kuivattiin ja jauhettiin kevyesti pienellä myllyllä ja kostutettiin uudelleen tavoitetilaan (L/S=0,18). Tavoitteena testissä oli vapauttaa karbonoituneen kuonan reaktiivista pinta-alaa karbonaattikerroksen alta. Testitulokset osoittavat, että mekaaninen välikäsittely paransi ja nopeutti karbonoitumista

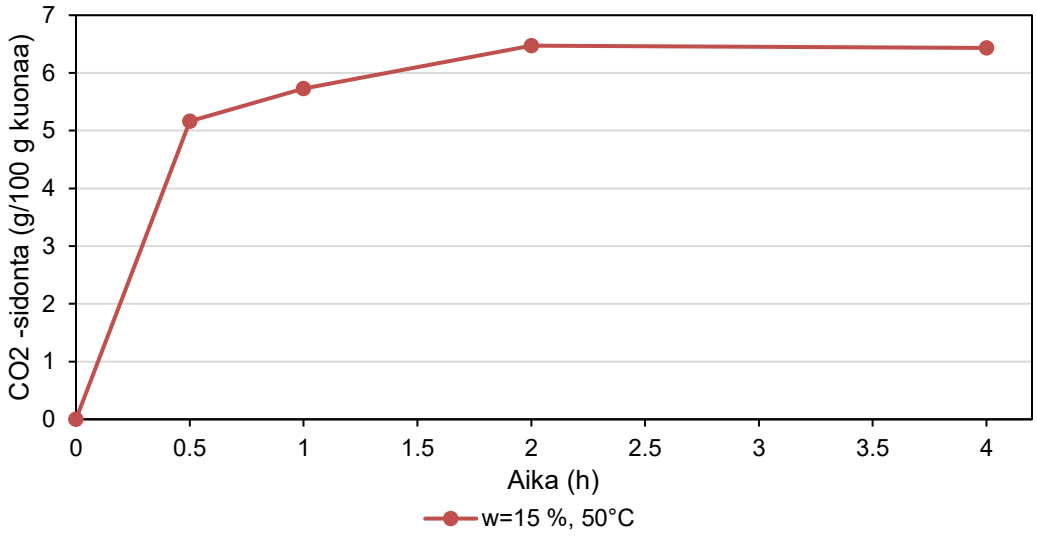
verrattuna käsittelemättömään näytteeseen (Kuva 13). Näytteet otettiin karbonointiuunista välikäsittelyyn 15 minuutin (punainen) ja 30 minuutin (sininen) karbonoinnin jälkeen. Molemmille näytteille tehtiin yksi välikäsittely, jonka jälkeen niiden annettiin vielä olla uunissa 30 min (sininen) ja 60 min (punainen).



Kuva 13. Mekaanisen välikäsittelyn vaikutus hiilidioksidinsidonnan nopeuteen ja kokonaissaantoon. Välikäsittely 15 min karbonoinnin jälkeen (punainen) ja 30 min karbonoinnin jälkeen (sininen).

Kevyt jauhatus kesken prosessin kykeni siis murtamaan kuonapartikkelien rakennetta vapauttaen aktiivista pintaa karbonointiin. Lisäksi näytteiden kostutus palautti kuonasta haihtuneen vapaan veden ja mahdollisti reagoimattomien kalsiumpintojen suoran kosketuksen hiilidioksidin ja nestekalvon kanssa. Välikäsittelyn suorittaminen 30 minuutin kohdalla tehosti reaktiota enemmän kuin 15 minuutin kohdalla tehty käsittely. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että 30 minuutin karbonoinnin jälkeen reaktio on jo saavuttanut diffuusiorajoitteisen vaiheen paksumman karbonaattikerroksen vuoksi, jolloin kuoren murtamisesta saatu hyöty on suurempi.

Karbonoitireaktion etenemistä seurattiin pitkäkestoisissa kokeissa neljään tuntiin saakka (Kuva 14). Tulokset osoittavat, että valtaosa hiilidioksidin sitoutumisesta tapahtuu erittäin nopeasti. Jo ensimmäisen 30 minuutin aikana saavutetaan yli 80 % (5,15 g / 100 g) ja yhden tunnin kohdalla noin 89 % (5,73 g / 100 g) neljän tunnin kokonaissaannosta. Kahden tunnin kohdalla reaktio saavuttaa lopullisen saturaatiopisteensä (6,48 g / 100 g), eikä reaktion pitkittäminen neljään tuntiin lisää hiilidioksidin sidontaa enää lainkaan.

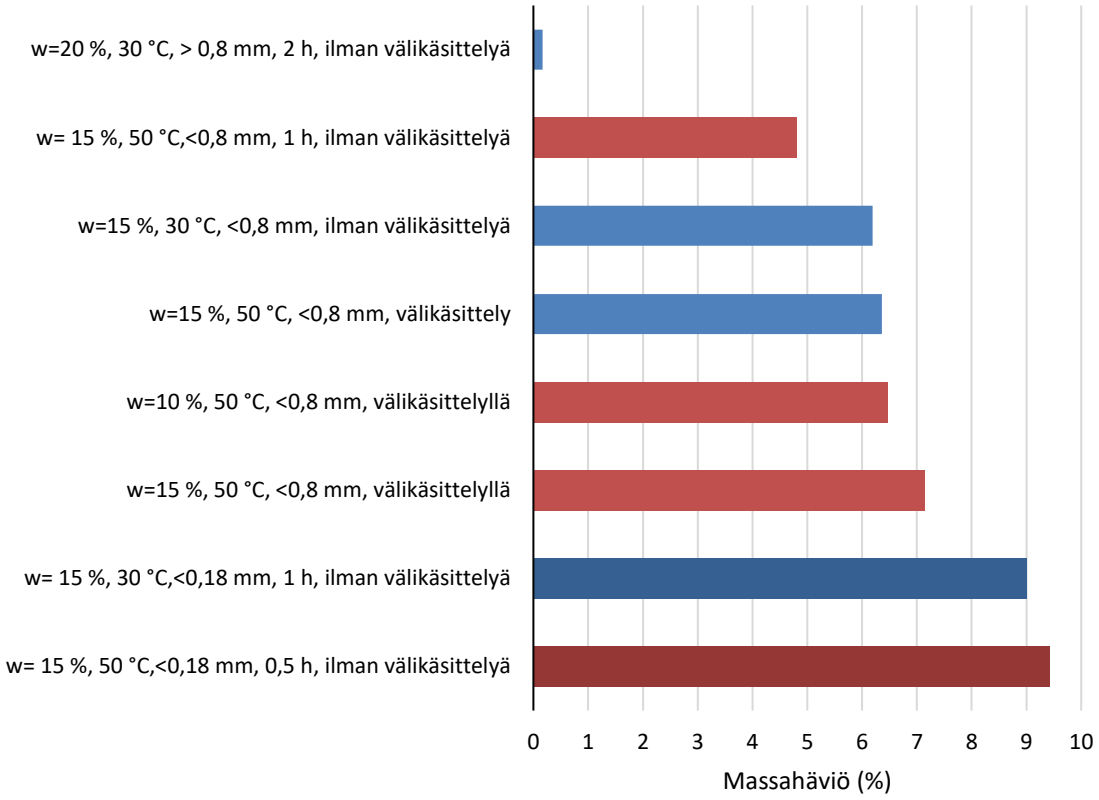


Kuva 14. BOF-kuonan kumulatiivinen hiilidioksidinsidonta neljän tunnin reaktioajalla.

Kirjallisuudessa on kuitenkin runsaasti viitteitä siitä, että karbonoituminen voi jatkua jopa 24 tuntiin saakka [28]. Tämä ero selittynee käytettyjen testimenetelmien ja koeasetelmien eroilla, kuten sekoituksella, korkeammalla suhteellisella kosteudella tai paineistuksella, jotka estävät massansiirtoesteiden muodostumista. Monissa vertailututkimuksissa kokeet suoritettiin olosuhdekaapeissa tai kaasutiiviissä reaktoreissa, joissa järjestelmän suhteellinen kosteus pidetään vakiona. Useissa tutkimuksissa kuonan nestepitoisuus onkin suurempi ja hiukkaskoko pienempi mikä mahdollistaa pidemmän karbonoitumisajan.

Ohutkalvokarbonointi vaatii toimiakseen nestemäisen vesikalvon kuonapartikkelien pinnalle. Tässä koeasetelmassa kuonapedin kuivuminen sekä hiukkasten pinnalle muodostuva karbonaattikuori pysäyttävät reaktion kahden tunnin kohdalla, vaikka kuonassa olisi vielä jäljellä reagoimatonta kalkkia tai kalsiumsilikaatteja. Lisäksi kuonan sekoitus karbonoinnin aikana voisi viedä karbonointia pidemmälle. Prosessiteknisesti tulos osoittaa, että ilman välikostutusta tai mekaanista aktivointia yli tunnin reaktioaika tarjoaa vain vähäisen lisähyödyn karbonointiin.

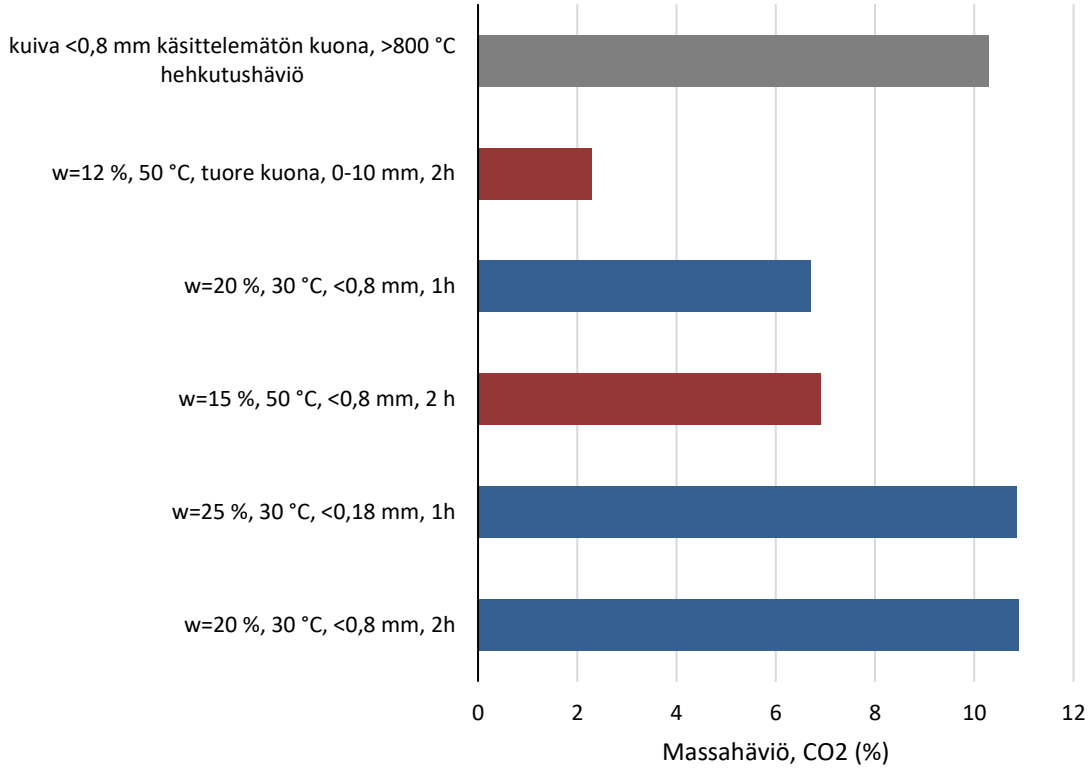
Lopullisen kemiallisesti sitoutuneen hiilidioksidin määrän varmistamiseksi näytteille suoritettiin dekarbonointi kuumentamalla niitä uunissa yli 800 °C lämpötilaan (Kuva 15). Kalsiumkarbonaatti ($CaCO_3$) hajoaa termisesti kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidikaasuksi tyypillisesti 500–850 °C lämpötilavälillä, jolloin mitattu massahäviö vastaa suoraan näytteeseen sitoutuneen hiilidioksidin määrää.



Kuva 15. Kokeellisesti saavutettu hiilidioksidin kokonaissidonta (massahäviö %) eri koeajoissa yli 800 °C kuumennuskokeen perusteella.

Kuumennuskokeen tuloksia tulkittaessa on kuitenkin huomioitava, että materiaalin koostumuksessa voi olla mukana myös kalsiumhydroksidia ($Ca(OH)_2$), kun vapaa kalkki on reagoinut lisätyn veden kanssa ennen karbonoitumista. Hydroksidien terminen hajoaminen ja kemiallisesti sitoutuneen veden poistuminen tapahtuu tyypillisesti 350–500 °C lämpötilavälillä [58]. Koska työssä mitattiin kokonaismassahäviötä uunikuumentamisella, tuloksiin sisältyy hydroksidien hajoamisesta aiheutuva pieni virhemarginaali. Tästä hydroksidista kuitenkin suuri osa reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia, joten kokonaismassahäviö antaa tästä huolimatta luotettavan ja vertailukelpoisen indikaation eri parametrien välisistä eroista ja kuonien hiilensidontakyvystä.

Ensimmäisen kuonaerän dekarbonointitesteissä (Kuva 15) saavutettiin korkein massahäviö (9,4 %) hienoimmalla jakeella (≤0,18 mm) 15 % kosteudessa ja 50 °C lämpötilassa. Vastaavalla hienojakeella 30 °C lämpötilassa saavutettiin 9,0 % massahäviö. Tulokset osoittavat selvästi, että hiukkaskoon pienentäminen alle 0,18 mm tasolle kasvattaa reaktiivista pinta-alaa ja nostaa CO_2-sidonnan 6–7 % tasolta yli 9 % tasolle. Ilmiön varmistamiseksi ja eräkohtaisten erojen selvittämiseksi kuumennuskokeet toistettiin myös toiselle, alkujaan kosteammalle kuonaerälle (Kuva 16).



Kuva 16. Sitoutuneen hiilidioksidin määrä määritettynä dekarbonoinnilla kuumentamalla näytteet >800 °C.

Toisen kuonaerän kuumennuskokeilla kaikkein korkein massahäviö (10,9 %) saavutettiin hienommalla (≤0,18 mm) jakeella sekä korkeammalla (25 %) kosteudella. Tämä vahvistaa, että kun kuonan spesifistä pinta-alaa kasvatetaan, kuona pystyy sitomaan suuremman vesimäärän (25 %) tehokkaan nestekalvon ylläpitämiseksi ja kalsiumionien uuttamiseksi. Vertailukohtana toiminut tuore kuona saavutti vähäisellä kosteudella vain noin 2,3 % massahäviön, kun kokonaishäviöstä (12,6 %) on vähennetty kuivan kuonan hehkutushäviö (10,3 %). Tämä osoittaa kuonan kostutuksen ja mekaanisen aktivoinnin jauhamalla olevan kriittisiä esikäsittelymenetelmiä teräskuonan tehokkaalle karbonoitumiselle. Tuloksista on vähennetty käsittelemättömän kuonan hehkutushäviö.

Dekarbonoinnilla määritetyn hiilensidontakapasiteetin lisäksi kuonan mineralogisia ja faasikoostumuksen muutoksia arvioitiin XRD-analyysillä ennen ja jälkeen karbonointikäsittelyn. Karbonoinnin aiheuttamat muutokset aineryhmittäin sekä niiden merkitys kuonan jatkokäytölle on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. BOF-kuonan koostumuksen muutokset miedossa ohutkalvokarbonoinnissa (käsittelemätön vs. karbonoitu näyte).

Aineryhmä	BOF, Tuore	BOF, käsitelty	Muutos (m-%)	Suhteellinen muutos (%)	Keskeiset faasit
Karbonaatit	18,09	31,40	+13,31	+73,6 %	Kalsiitti, vateriitti, dolomiitti, mangaanikarbonaatti
Vapaat / hydroksidiset Ca-faasit	7,57	0,34	-7,23	-95,5 %	Vapaa kalkki, portlandiitti
Kalsiumsilikaatit	9,43	24,00	+14,57	+154,5 %	Larniitti (β-C_2S), bredigiitti, montikelliitti, tobermoriitti
Rautaoksidit / metalli / ferriitit	18,50	22,50	+4,00	+21,6 %	Srebrodolskiitti, wüstiitti, magnetiitti, hematiitti, ruskeamilleriitti
Hydraatit / aluminaatit	5,24	0,09	-5,15	-98,2 %	Katoiitti, hydrokalumiitti, hydrotalkiitti, ettringiitti
Silikaatit / SiO_2 muut	0,35	0,98	+0,64	+184,1 %	Kvartsi, kristobaliitti
Amorfinen / tunnistamaton	41,50	20,60	-20,90	-50,4 %	Amorfinen / reagoimaton faasi

Kuten taulukosta 10 havaitaan, ohutkalvokarbonointi muuttaa BOF-kuonan mineralogista koostumusta sementtikäytön kannalta suotuisammaksi kahdella keskeisellä mekanismilla. Ensinnäkin karbonaattien osuus kasvaa merkittävästi kalsiumkarbonaatin muodostumisen myötä. Syntyneet hienojakoiset karbonaattifaasit, kuten kalsiitti ja vateriitti, toimivat sementissä aktiivisena ja rakennetta tiivistävänä täyteaineena.

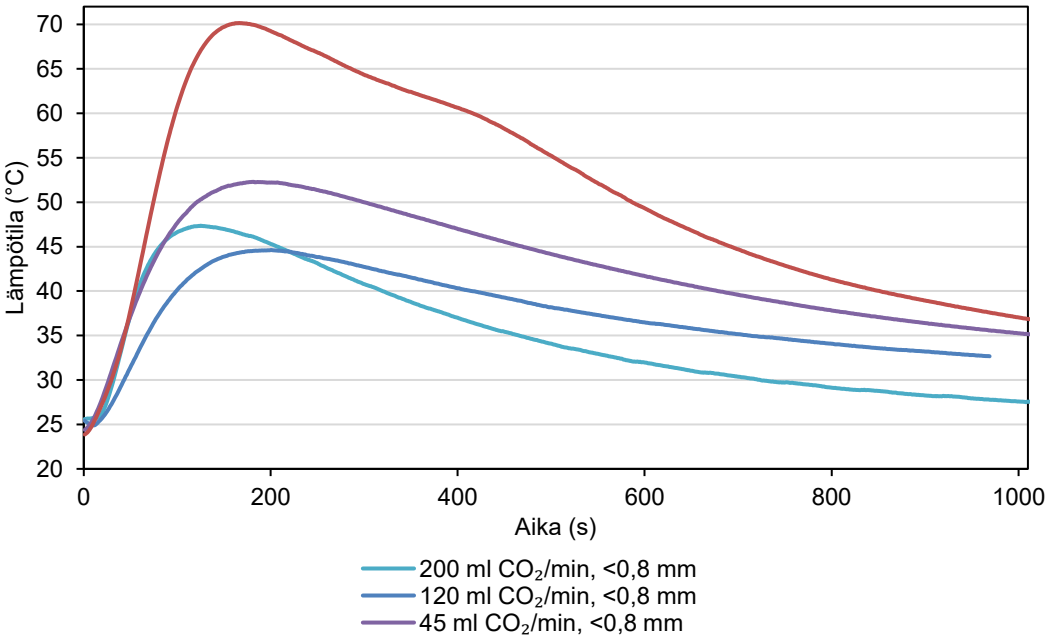
Prosessissa vapaat hydroksidiset kalsiumfaasit vähenevät lähes olemattomiin, mikä on sementtimäisen jatkokäytön kannalta keskeisin tulos. Vapaa kalkki (CaO) ja portlandiitti ($Ca(OH)_2$) ovat olleet suurin este käsittelemättömän BOF-kuonan sementtikäytölle niihin liittyneen paisuntariskin vuoksi [45]. Karbonoinnilla tämä paisuntariski poistuu siis lähes kokonaan.

Samanaikaisesti reaktiivisten kalsiumsilikaattien osuus kasvaa huomattavasti, mikä lisää lujittumista edistävien kalsiumsilikaattihydraattien (C-S-H-geelien) esiasteita materiaalissa [63]. Muodostunut larniitti (β-C_2S) on täsmälleen samaa reaktiivista kalsiumsilikaat-

tia, jota syntyy teollisessa portlandsementtiklinkkerin poltossa. Tämä osoittaa, että karbonoinnissa amorfinen aines ja muut faasit järjestyvät reaktiivisiksi silikaattifaaseiksi, jotka osallistuvat sementin hydrataatioon. Nämä faasit siis tehostavat sementin hydrataatiota, tiivistävät mikrorakennetta ja parantavat lopputuotteen lujuudenkehitystä [44], [59], [63].

6.4 Reaktiokinetiikka ja lämpötilakäyttäytyminen

Karbonointireaktion etenemistä seurattiin reaaliaikaisesti kuonapedin sisäisillä lämpötilamittauksilla (Kuva 17). Koska kalsiumoksidien ja -silikaattien karbonoituminen on voimakkaasti eksoterminen reaktio, prosessi vapauttaa merkittävästi lämpöenergiaa. Mittauksissa havaittiin välitön ja terävä lämpötilan nousu heti CO_2-syötön alkaessa, mikä osoittaa kemiallisen reaktion käynnistyvän kiivaasti.



Kuva 17. Teräskuonan lämpötilan kehitys karbonointireaktiossa.

Lämpötilapiikin saavuttamisen jälkeen kuona alkoi jäähtyä takaisin kohti uunin lämpötilaa. Lämpötilan lasku korreloi suoraan reaktionopeuden hidastumisen kanssa, mikä osoittaa helposti saatavissa olevan vapaan kalkin kulumisen loppuun ja diffuusiovastuksen kasvamisen kuonapedissä. Kuonan jäähtyminen jopa uunin lämpötilan alapuolelle selittyy veden haihtumisesta aiheutuvan latenttilämmön eli höyrystymislämmön sitoutumisella. Koska kuiva kaasuvirta kuljettaa höyrystynyttä kosteutta jatkuvasti pois ruiskusylinteristä, faasimuutoksen vaatima energia laskee kuonan sisäistä lämpötilaa ympäristöä matalammaksi ennen kuin systeemi saavuttaa termisen tasapainon uunin kanssa.

Kaikkein korkein lämpötilapiikki (noin 70 °C) saavutettiin hienommalla kuonajakeella (≤0,18 mm) virtausnopeudella 60 ml/min. Lämpötilanmuutos uunin asetuslämpötilaan nähden on 40 astetta. Tämä ylivoimaisesti suurin lämpötilan nousu selittyy hienon kuonan suurella reaktiivisella pinta-alalla, mikä mahdollisti hyvin voimakkaan reaktion ja siten suuren lämpöenergian vapautumisen lyhyessä ajassa.

Kun hiukkaskoko pidettiin vakiona (≤ 0,8 mm) ja kaasuvirtausta säädettiin 45–200 ml/min välillä, havaittiin, että suurin lämpötilamuutos saavutettiin 45 ml/min virtauksella ja noin 52 °C lämpötilassa. Tämä selittyy vähäisemmällä konvektiivisella lämpöhäviöllä. Hitaampi kaasuvirta ei kuljeta reaktiossa vapautunutta lämpöenergiaa pois reaktorista yhtä tehokkaasti kuin suuremmat virtaukset. Virtausnopeuden nostaminen suuremmaksi madaltaa alun lämmön nousun piikkiä lisääntyvän kaasujäähdytyksen vuoksi.

Toisaalta tuloksissa on havaittavissa tiettyä vaihtelua virtausnopeuden suhteen. Esimerkiksi virtauksella 200 ml/min saavutettiin korkeampi lämpötilapiikki (noin 47 °C) kuin virtauksella 60 ml/min (45 °C). Tämä selittyy koeasetelman mittausepävarmuudella ja reaktorin sisäisellä geometrialla. Lämpöanturin (termoelementin) kärjen tarkka sijainti kuonapedin sisällä on voinut vaihdella eri koeajoissa, jolloin anturi ei ole joka kerta sijainnut täysin kuonapedin kuumimmassa kohdassa.

Kokeellisesti mitattuja kuonapedin sisäisiä lämpötilapiikkejä verrattiin reaktiolämmön pohjalta laskettuun teoreettiseen lämpötilannousuun. Laskennallisesti 9,4 %:n hiilensidonta (15 %:n kosteudessa) vapauttaa noin 382 kJ/kg lämpöenergiaa, mikä vastaa adiabaattisessa, täysin eristetyssä järjestelmässä noin 259 °C lämpötilan nousua. Mitattujen lämpötilapiikkien jääminen huomattavasti teoreettista arvoa matalammaksi selittyy useilla prosessiteknisillä tekijöillä.

Jatkuva hiilidioksidivirta reaktorin läpi kuljettaa lämpöä tehokkaasti pois konvektiivisesti, mikä jäähdyttää kuonaa koko ajan. Lisäksi reaktiolämpö höyrystää kuonapedissä olevaa vapaata vettä, jolloin veden korkea höyrystymisentalpia (2260 kJ/kg) sitoo valtaosan reaktiossa vapautuvasta energiasta latenttilämpönä, mikä rajoittaa reaktorissa tapahtuvaa lämpötilan nousua. Pieni ruiskusylinteristä tehty reaktori ei ole adiabaattinen, vaan lämpöä johtuu muovin läpi ympäristöön. On myös huomioitava, että teoreettinen laskenta on tehty yksinkertaistettuna oletuksena pelkän vapaan kalkin suoralle karbonoinnille. Todellisuudessa merkittävä osa kalsiumista reagoi jo esikostutusvaiheessa portlandiitiksi ($Ca(OH)_2$), jonka karbonoituminen vapauttaa vähemmän lämpöä matalamman reaktioentalpian vuoksi. Lisäksi osa CO_2:sta sitoutuu kalsiumsilikaatteihin, joiden reaktiolämpö on alhaisempi, eikä kaikki kuonan massasta ole siten reaktiossa mukana korkeimman entalpian CaO-faasina.

6.5 Teknistaloudellinen tarkastelu

Karbonointiprosessin teknistaloudellista kannattavuutta arvioitiin annuiteettimenetelmällä 50 000 t kuonaa/v mitoituskapasiteetille. Laskelmassa käytettiin 5,0 M€ kokonaisinvestointia (CAPEX), 10 vuoden pitoaikaa ja 8 % laskentakorkoa. Käytetty investointiarvio pohjautuu kirjallisuudessa esitettyihin karbonointilaitosten kustannustasoihin, joissa teollisen mittakaavan vesifaasiprosessin kokonaisinvestointi on noin 30–34 M€ (420 000 t/v kokoluokassa) [22] sekä alan toimijoilta saatuihin arvioihin. Kyseinen arvio skaalattiin vastaamaan työssä tutkittua 50 000 t/v laitoskokoa huomioiden myös normaali- ja kaasufaasiprosessin matalampi laitekuormitus.

Käyttökustannuksissa (OPEX) sähkön perushintana käytettiin 0,08 €/kWh, teräskuonan hankintahintana 10 €/t ja biogeenisen hiilidioksidin hankintahintana 100 €/t CO_2, mikä vastaa biokaasulaitoksen talteenotolle ja käsittelylle raportoituja kustannustasoja [77], [78]. Teräskuonan mekaanisen jauhatuksen ominaiskulut perustuvat vastaaviin jauhatustutkimuksiin [15]. Yksinkertaistettu perusskenaarion kustannusrakenne 7,0 %:n sitoutumissaannolla on esitettynä taulukossa 11.

Taulukko 11. Karbonointiprosessin perusskenaario ja kustannusrakenne.

Kustannuserä	Laskentaperuste	Vuotuinen kustannus	Kustannus (€/t CO_2)	Kustannus (€/t kuonaa)
Pääomakustannus (CAPEX)	5,0 M€, 10 v, 8 % korko, 50 000 t / v	745 150 €	212,90	14,90
Teräskuonan hinta (arvio)	10 €/t	500 000 €	142,86	10,00
Jauhatus (OPEX)	3 kWh/t	12 000 €	3,43	0,24
CO_2 kaasun hinta	70 kg/t kuonaa + 5 % häviö	367 500 €	105,00	7,35
Reaktori	4 kWh/t	16 000 €	4,57	0,32
Muut OPEX-kulut	Konetyö, testit, sertifiointi, palkkakulut	310 000 €	88,57	6,20
Yhteensä ($K_{ominais}$)	70 kg CO_2 / t kuonaa	1 950 650 €	557,33	39,01

Taulukon 11 muut kulut sisältävät konetyön, laboratoriotestit, muut tarvittavat laitospalvelut, palkkakulut, toimitila- ja tonttikulut sekä sertifiointikulut. Kuten taulukosta havaitaan, prosessin kokonaiskustannukseksi muodostuu noin 39 € käsiteltyä kuonatonnia kohden, mikä vastaa noin 557 € sidottua hiilidioksiditonnia kohden. Tästä voidaan todeta, ettei prosessi ole kannattava tavanomaisilla hiilikrediittituloilla, vaan tuottoa olisi saatava myös lopputuotteesta. Kustannusrakenteen suurin kuluerä on laitteiston pääomakustannus sekä hiilidioksidin hankintakustannus. Sen sijaan kokonaiskuvassa jauhatuksen ja reaktorin sähkönkulutuksen osuus on pieni, muodostaen alle 2 % kokonaiskustannuksista.

Prosessin kannattavuutta tarkasteltiin suhteessa vuotuisiin kokonaiskuluihin (1 950 650 €/v) vaihtelemalla vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden hiilikrediitin hintaa (80–340 €/t CO_2) sekä käsitellyn kuonatuotteen myyntihintaa (0–50 €/t kuonaa). Tulokset on koottu taulukkoon 12.

Taulukko 12. Vuotuinen liikevaihto, nettotulos ja kannattavuus eri hinta- ja tuotekehitysskenaarioissa.

Hiilikrediitti (€/t CO_2)	Tuotteen myynti (€/t)	Vuotuinen liikevaihto (€/v)	Vuotuiset kulut (€/v)	Vuotuinen nettotulo (€/v)	Kannattavuus
80	0	280 000	1 950 650	-1 670 650	Ei
150	0	525 000	1 950 650	-1 425 650	Ei
300	0	1 050 000	1 950 650	-900 650	Ei
340	0	1 190 000	1 950 650	-760 650	Ei
0	40	2 000 000	1 950 650	+49 350	**Kyllä**
80	50	2 780 000	1 950 650	+829 350	**Kyllä**
200	50	3 200 000	1 950 650	+1 249 350	**Kyllä**

Taulukon 12 perusteella voidaan todeta, ettei pelkkään hiilikrediittiin nojaava malli ole kannattavaa edes korkealla teknologisen hiilenpoiston markkinahinnalla (340 €/t CO_2). Toiminnan saattaminen kannattavaksi pelkillä krediittituloilla ei ole tässä tapauksessa mahdollista.

Kuonatuotteesta saatavalla arvolla on siis ratkaiseva rooli prosessin kannattavuutta tarkastellessa. Jo maltillisella 40 €/t (vrt. sementin hinta Suomessa 2025 ~140 €/t [83]) myyntihinnalla laitos saavuttaa positiivisen nettotuloksen ilman yhtäkään myytyä hiilikrediittiä. Mikäli käsitellystä kuonasta saadaan sementtiteollisuudessa 50 €/t (korvaten kalliimpaa portlandsementtiä) ja hiilikrediiteistä saadaan maltillinen 80 €/t CO_2 korvaus, vuotuinen nettotulos nousee yli 800 k€ tasolle.

Tämä tarkastelu osoittaa, että teollisen mittakaavan investoinnin kannattavuus ja riskienhallinta eivät voi nojata yksinään vapaaehtoisiin hiilimarkkinoihin, vaan prosessin keskeinen taloudellinen arvo syntyy karbonoidun kuonan laadunparannuksesta ja sen sementtisovelluksista.

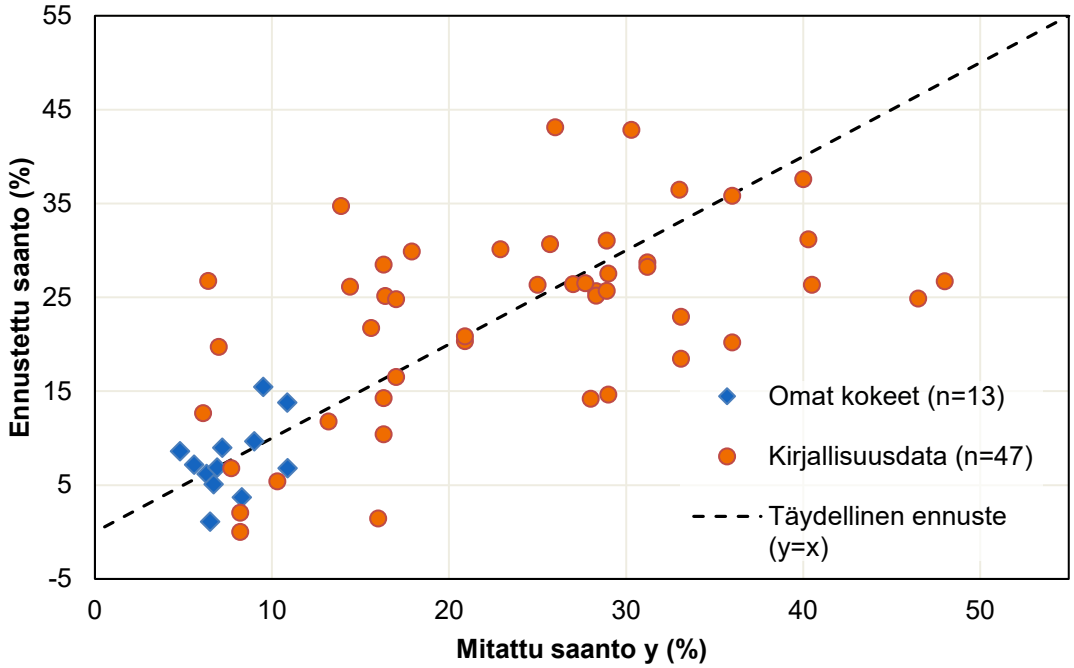
Neuroverkkopohjainen optimointi ja parametrien herkkyystarkastelu

Yksinkertaisen perusskenaarion jälkeen prosessille suoritettiin optimointi hyödyntämällä luvussa 5.4 esiteltyä neuroverkkomallia. Mallia käytettiin laskemaan saanto y eri prosessiparametrien yhdistelmille, jolloin kustannusyhtälö huomioi reaktioajan vaikutuksen laitteiston vuotuiseen läpisyöttöön sekä jauhatusasteen vaikutuksen sähkönkulutukseen.

Koneoppimismallin luotettavuutta arvioitiin yksittäispoiston ristiinvalidoinnilla (LOO-CV, Leave-One-Out Cross-Validation). Menetelmässä malli sovitetaan toistuvasti siten, että vuorollaan yksi datapiste jätetään opetusjoukon ulkopuolelle riippumattomaksi testipisteeksi. Näin nähdään, kuinka hyvin malli osaa ennustaa täysin uutta tulosta. Kuvassa 18 on esitetty neuroverkon ennustama saanto suhteessa mitattuun saantoon koko aineistolle (n=60), josta omien laboratoriokokeiden osuus on 13 pistettä ja kirjallisuusdatan 47 pistettä.

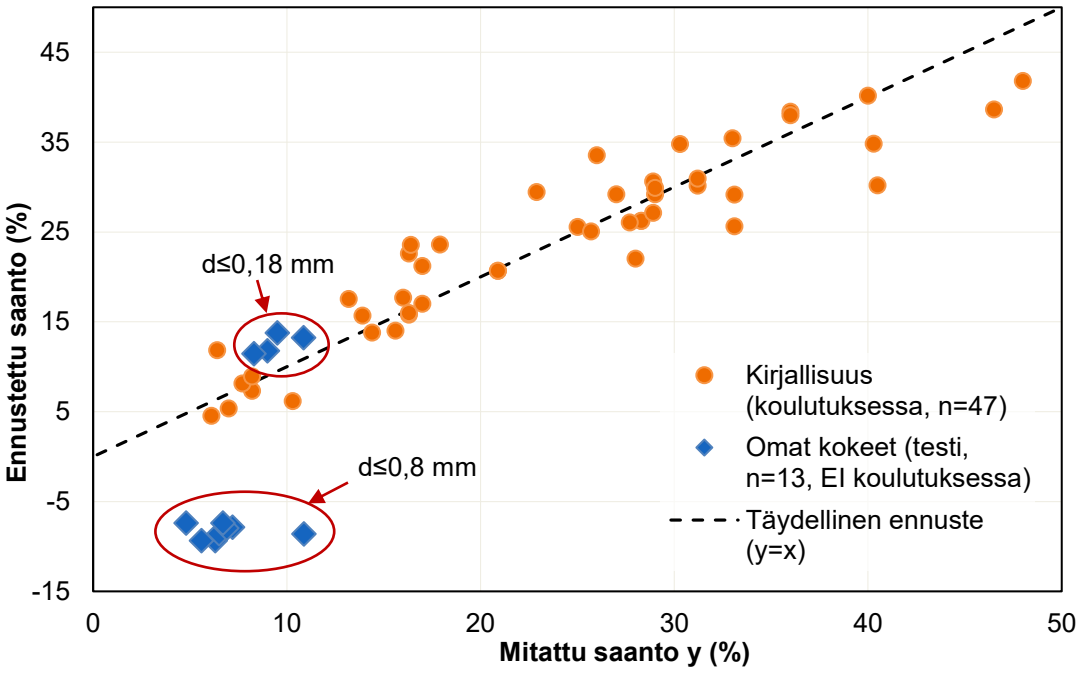
Kuvassa 18 pystyakselilla on mallin ennustama hiilidioksidin sidonta ja vaaka-akselilla kokeessa oikeasti mitattu arvo. Jos piste osuu katkoviivalle, ennuste täsmää mittaukseen täydellisesti. Kuvasta nähdään, että pisteet asettuvat melko tasaisesti viivan molemmin puolin eli malli ei yli- tai aliarvioi tulosta, mutta hajontaa on paljon.

Omat laboratoriokokeet (siniset pisteet) sijoittuvat matalan saannon alueelle (5–11 %) ja osuvat siellä hyvin yhteen kirjallisuusdatan kanssa. Suurimmat poikkeamat selittyvät todennäköisesti teräskuonaerien mineraalikoostumuksen ja vapaan kalsiumin määrän vaihtelulla, eikä pelkät prosessiparametrit (T, w, t, p, d) yksin riitä selittämään tätä vaihtelua.



Kuva 18. Mallin ennustama hiilidioksidin sidonta verrattuna kokeissa mitattuun arvoon.

Mallin riippuvuutta opetusdatan koostumuksesta tarkasteltiin erikseen kouluttamalla vertailumalli pelkällä kirjallisuusdatalla ja ennustamalla sillä omat kokeelliset mittaukset, jotka eivät olleet mukana koulutuksessa (Kuva 19). Kirjallisuusdatalla sisäinen sovitus oli hyvä (R^2=0,87), mutta ennuste omille kokeille epäonnistui systemaattisesti raekoon mukaan.



Kuva 19. Pelkällä kirjallisuusdatalla koulutetun mallin ennuste omille kokeellisille mittauksille.

Kuten kuvasta 19 nähdään hienommalla (d≤0,18 mm) hiukkaskoolla ennuste osuu kohtalaisen lähelle ennustetta ja ennustevirhe on maltillinen. Karkeammalla hiukkaskoolla (d≤0,8 mm) malli sen sijaan ennusti systemaattisesti negatiivisia saantoarvoja, mikä on fysikaalisesti mahdotonta ja osoittaa ennusteen epäonnistuneen täysin tälle näyteryhmälle. Tulos osoittaa, ettei kirjallisuusdata kata riittävästi matalan kosteuden ja karkean hiukkaskoon yhdistelmää, minkä vuoksi omat kokeelliset mittaukset kannattaa sisällyttää lopulliseen malliin.

Optimointitulokset ja herkkyysanalyysi

Validoidun neuroverkon ja kustannusyhtälön avulla suoritettiin parametriavaruuden ristikkohaku alhaisimman ominaiskustannuksen löytämiseksi. Alhaisin ominaiskustannus saavutettiin lyhyellä reaktioajalla (t=0,25 h), matalalla lämpötilalla (T=26,7 °C), maltillisella kosteudella (w=30 %) ja hienojakoisella kuonalla (d≤0,1 mm), jolloin ennustettu sidonta olisi 19,63 % ja ominaiskustannus 214,4 €/t CO_2.

Etäisyystarkastelu osoitti pisteen olevan kuitenkin kaukana todellisesta mittausdatasta (normalisoitu etäisyys 0,468 > 0,15), jolloin kyseessä on mallin matemaattinen ekstrapolointi. Kokeellisen luotettavuuden varmistamiseksi optimipisteeksi kiinnitettiin lähimpänä oleva paras todennettu toimintapiste (T=50 °C, w=15 %, t=0,5 h, p=1 bar, d≤0,18 mm).

Tässä pisteessä laboratoriossa mitattu saanto on 9,4 % (neuroverkon ennuste 8,14 %), jolloin prosessin todennetuksi ominaiskustannukseksi saadaan 368,7 €/t CO_2 perussähkön hinnalla (0,08 €/kWh). Herkkyysanalyysin tulokset eri sähkön ja hiilikrediitin hinnoilla on esitetty taulukossa 13. Taulukossa on esitetty sähkön hinnan ja hiilikrediitin arvon vaikutus optimoidun prosessin ominaiskustannukseen ja kannattavuuteen.

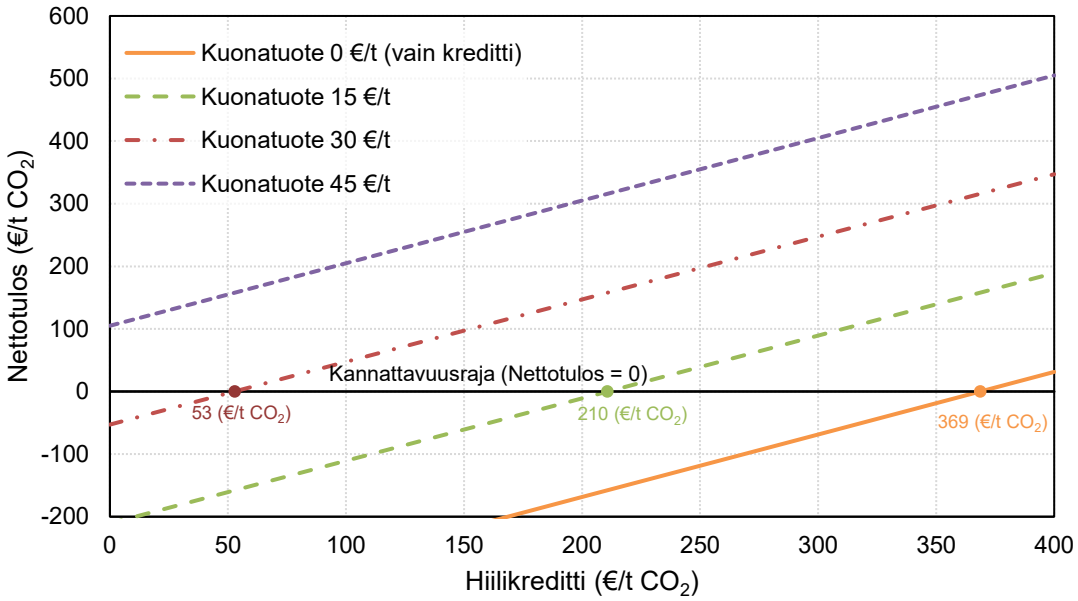
Kuten taulukon 13 tuloksista havaitaan, prosessi ei ole optimoiduissakaan olosuhteissa kannattava pelkillä hiilikrediittituloilla (80–340 €/t CO_2), vaikka optimointi alentaa tuotantokustannusta yli 180 €/t CO_2 perusskenaarioon verrattuna (557 €/t CO_2). Säästö syntyy lyhyemmästä viipymäajasta ja pienemmästä hiukkaskoosta, jotka nostavat myös saannon korkeammalle 9,4 %:n tasolle. Taulukon perusteella voidaan myös todeta, että sähkön hinnan vaihtelulla on vain vähäinen vaikutus kustannuksiin.

Taulukko 13. Kustannusoptimoidun prosessin ominaiskustannus ja nettotulos eri markkinatilanteissa todennetussa toimintapisteessä.

Sähkön hinta (€/kWh)	Hiilikrediitti (€/t CO_2)	Kuonatuote (€/t)	Optimi $K_{ominais}$ (€/t CO_2)	Nettotulos (€/t CO_2)	Kannattavuus
0,04	340	0	361,3	−21,3	Ei
0,08	340	0	368,7	−28,7	Ei
0,16	340	0	383,4	−43,4	Ei
0,08	80	0	368,7	−288,7	Ei
0,08	0	15	368,7	-210,8	Ei
0,08	80	15	368,7	-130,8	Ei
0,08	0	30	368,7	−52,9	Ei
0,08	80	30	368,7	+27,1	Kyllä
0,08	0	45	368,7	+105,0	Kyllä
0,08	80	45	368,7	+185,0	Kyllä

Hiilikrediittien hintatason ja kuonatuotteen myyntihinnan yhteisvaikutusta optimoidun prosessin kannattavuuteen on havainnollistettu kuvassa 20. Kuvasta nähdään suoraan kriittiset kannattavuuskynnykset eri tuotteen hinnoilla. Mikäli lopputuotteelle ei saada erillistä myyntihintaa (0 €/t), prosessin kannattavuusraja leikkaa nollatason vasta 369 €/t CO_2 hiilikrediittitasolla, mikä edellyttää poikkeuksellisen korkeaa pysyvän teknologisen hiilenpoiston markkinahintaa.

Kuonatuotteen laadunparannus ja kaupallistaminen muuttavat hankkeen taloudellisesti huomattavasti toteutuskelpoisemmaksi. Jo matalalla 15 €/t kuonahinnalla kannattavuusraja laskee siten, että toiminta kääntyy kannattavaksi 210 €/t CO_2 hiilikrediitillä. Mikäli kuonatuotteen hinta nousee 30 €/t tasolle toiminta on kannattavaa, mikäli hiilikrediiteistä saadaan yli 53 €/t CO_2 tuotto hiilikrediiteillä. Korkeampi tuotearvo nostaa nettotuloksen koko tarkasteluvälillä nollatason yläpuolelle. 45 €/t tuotearvolla prosessi on kannattava koko tarkasteluvälillä jopa täysin ilman hiilikrediittejä (+105,0 €/t CO_2). Tämä vahvistaa, että karbonointiteknologian teollinen toteutettavuus ja investointiriskin hallinta perustuvat ensisijaisesti korkealaatuisen, sementtiä korvaavan seosaineen tuottamiseen ja toissijaisesti vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden tarjoamaan lisätulovirtaan.



Kuva 20. Optimoidun prosessin nettotulos suhteessa hiilikrediittiin ja kuonatuotteen hintaan kokeellisesti todennetussa toimintapisteessä (T=50 °C, w=15 %, t=0,5 h, d≤0,18 mm)

Tarkasteltu korkeampi tuotearvo (30–45 €/t) on teollisessa mittakaavassa hyvinkin realistinen saavuttaa, mikäli karbonoidun kuonan sementtitekniset ominaisuudet, kuten lujuudenkehitys, ovat lähellä perinteistä portlandsementtiä. Sementin markkinahinta EU:ssa oli noin 117,4 €/t tasolla (2025) ja sen valmistukseen liittyy merkittävä päästökauppakustannus [83]. Sementtiteollisuudella on siis vahva taloudellinen kannustin maksaa laadukkaasta, sementtiä korvaavasta vähähiilisestä sideaineesta.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tavoitteena oli määrittää teräskuonan hiilidioksidin sidontapotentiaali miedoissa prosessiolosuhteissa, tunnistaa prosessiin eniten vaikuttavat parametrit sekä arvioida prosessin teknistaloudellista kannattavuutta teollisessa mittakaavassa. Työn keskeisenä päämääränä oli löytää ratkaisuja, joilla prosessista saadaan kaupallisesti kannattava ja teollisesti skaalattava. Hyödyntämällä biokaasulaitoksilta talteen otettua biogeenistä hiilidioksidia prosessi mahdollistaa parhaimmillaan pysyvän, hiilinegatiivisen hiilenpoiston osana kiertotaloutta.

Tutkimuksessa yhdistettiin Tampereen yliopiston laboratoriossa suoritettu kokeellinen ohutkalvokarbonointi, laaja kirjallisuusaineisto, koneoppimiseen perustuva kinetiikkamallinnus sekä teknistaloudellinen optimointi. Työssä asetetut tavoitteet jäsenneltiin neljään tutkimuskysymykseen, joiden päätulokset ja johtopäätökset esitellään tässä luvussa.

Karbonoinnin yleisimmät tekniset ratkaisut jaetaan vesikarbonointiin, joka voidaan jakaa liete- ja ohutkalvokarbonointiin. Lieteprosessit vaativat suuria nestemääriä, vedenkäsittelyä sekä kuivausta, mikä nostaa laiteinvestointeja ja energiankulutusta. Ohutkalvoperiaatteella toimiva karbonointi panos- tai jatkuvatoimisessa rumpureaktorissa osoittautui parhaiten teollisuuteen skaalattavaksi prosessiksi. Se minimoi vedenkäsittelytarpeen, eikä vaadi voimakasta paineistusta pitäen tonnikohtaisen investointikustannuksen matalana teollisessa mittakaavassa.

Kirjallisuuden ja kokeellisten tulosten perusteella hiukkaskoko ja kosteuspitoisuus ovat kriittisimmät parametrit teräskuonan karbonoinnissa. Pieni hiukkaskoko kasvattaa reaktiivista pinta-alaa ja nopeuttaa diffuusiota, jolloin reaktio etenee tehokkaasti. Kokeelliset tutkimukset osoittivat tarkastelluista prosessiparametreista hiukkaskoon vaikuttavan eniten hiilidioksidin sidontanopeuteen ja saantoon. Riippuen kuonan koostumuksesta kosteus on optimoitava sopivaksi käytettävälle kuonalle erillisillä testeillä. Liiallinen vesi hidastaa kaasun diffuusiota, kun taas liian vähäinen vesi estää kalsiumionien liukenemisen.

Huomionarvoista karbonoinnissa on myös sen reaktioaika. Karbonointireaktio käynnistyy heti, kun hiilidioksidin syöttö aloitetaan ja suurin osa hiilidioksidista sitoutuu jo 30 minuutin aikana kuonaan. Viipymäaikaa ei siis välttämättä tarvitse pitkittää juurikaan merkittävästi paremman saannon aikaansaamiseksi.

Karbonointi parantaa kuonan sementtiteknisiä ominaisuuksia sitomalla vapaata kalsiumia, mikä vähentää materiaalin paisuntariskiä ja parantaa täten sen soveltuvuutta sementin seosaineeksi. Lisäksi karbonoinnissa muodostuvat silikaattifaasit ja karbonaattikiteet toimivat sementin hydrataatiossa lujuutta lisäävinä elementteinä.

Laboratoriokokeissa saavutettiin hienojakoisella kuonalla (d≤0,18 mm) lyhyessä ajassa (0,5 h) 9,4 %:n hiilidioksidin sidontasaanto (9,4 g/100 g kuonaa). Parhaimmillaan yhdessä tunnissa saavutettiin 10,9 %:n sidonta. Verrattuna kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin, saadut tulokset ovat matalampia, mutta todennäköisesti skaalattavissa teolliseen mittakaavaan. Verrattuna teoreettisiin maksimipotentiaaleihin, nopeutettu ohutkalvokarbonointi saavuttaa teollisesti realistisessa ajassa noin 20–30 % teoreettisesta maksimista.

Teknistaloudellisen mallin ja optimoinnin perusteella prosessin ominaiskustannus on 368,7 €/t CO_2. Prosessin kaupallisen kannattavuuden reunaehdot ovat lyhyt reaktioaika (t=~0,5 h) maksimoiden laitteiston läpisyötön sekä karbonoidusta tuotteesta saatava arvo sementtiä korvaavana seosaineena. Taloudellisen tarkastelun keskeisin tulos on, ettei prosessi ole kannattava pelkkien hiilikrediittien varassa edes korkeilla markkinahinnoilla. Investoinnin kaupallinen kannattavuus edellyttää lopputuotteen myyntiä korkeamman jalostusarvon sementin seosaineena. Ilman hiilikrediittituloja myyntihinnan tulisi olla 45 €/t kuonaa, kun taas krediittitulojen kanssa kannattavuus saavutetaan jo 30 €/t hinnalla.

Tulosten perusteella keskeisimmäksi jatkotutkimuskohteeksi nousee karbonoidun kuonan sementtiteknisten ominaisuuksien kokeellinen todentaminen. Lopputuotteen standardinmukaiset puristuslujuudet (28 d) ja reaktiivisuus sementin seosaineena tulee todentaa kokeellisesti laboratoriossa korkeamman tuotearvon vahvistamiseksi. On myös syytä selvittää, vaatiiko lopputuote käsittelyä ennen varsinaista lopputuotekäyttöä. Karbonoinnin toteuttamista jatkuvatoimisella reaktorikonseptilla on tutkittava panosprosessin rinnalla teollisen mittakaavan jatkuvan läpisyötön varmistamiseksi.

Lisäksi jatkotutkimuksessa on suositeltavaa laajentaa koneoppimismallin kokeellista data-aineistoa monipuolisemmalla lisäaineistolla mallin ennustetarkkuuden parantamiseksi. Myös karbonoidun kuonan ympäristökelpoisuus ja raskasmetallien, kuten vanadiinin ja kromin, pysyvä sitoutuminen karbonaattimatriisiin tulee todentaa standardoiduilla liukoisuustesteillä ennen laajamittaista kaupallistamista. Kokonaisuudessaan työlle asetetut tavoitteet saavutettiin onnistuneesti. Kokeellisen tutkimuksen, koneoppimismallinnuksen ja teknistaloudellisen laskennan yhdistäminen loi kattavan kokonaiskuvan teräskuonan karbonoinnin reunaehdoista ja kaupallisesta potentiaalista.

Kaiken kaikkiaan tämä työ mahdollistaa teräskuonan ohutkalvokarbonoinnin hyödyntämisen teknisesti toteuttamiskelpoisena ja teollisesti skaalattavana reittinä kohti pysyvää hiilenpoistoa, kun karbonointiin käytetään biogeenistä hiilidioksidia. Työn tulosten ja kehitetyn teknistaloudellisen laskentamallin perusteella menetelmä yhdistää terästeollisuuden sivuvirran käsittelyn ja sementintuotannon klinkkeripäästöjen vähentämismahdollisuuden. Työn kustannusmallinnus osoittaa, että hiilikrediitit voivat merkittävästi parantaa kannattavuutta, mutta prosessi ei ole yksinään niiden varassa kannattava. Kokeellisesti todennettu nopea reaktioaika (~0,5 h) ilmanpaineessa pitää reaktorikoon ja laiteinvestoinnit maltillisina verrattuna vaativampiin korkeapaineisiin karbonointireitteihin, mikä mahdollistaa siirtymisen pilotti- ja demonstraatiomittakaavaan.

LÄHTEET

[1] K. Calvin *ym.*, ”IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.”, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), heinä 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

[2] ”Copernicus: 2025 was the third hottest year on record | Copernicus”. Viitattu: 13. elokuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://climate.copernicus.eu/copernicus-2025-was-third-hottest-year-record

[3] ”The Paris Agreement | UNFCCC”. Viitattu: 24. maaliskuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement

[4] ”Climate change and the production of iron and steel - 2025”, worldsteel.org. Viitattu: 2. huhtikuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/

[5] ”Total production of crude steel”, worldsteel.org. Viitattu: 16. huhtikuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://worldsteel.org/data/annual-production-steel-data/?ind=P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND

[6] H. McLaughlin *ym.*, ”Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 177, s. 113215, touko 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113215.

[7] S.-Y. Pan *ym.*, ”CO2 mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction”, *Nat. Sustain.*, vol. 3, nro 5, s. 399–405, maalis 2020, doi: 10.1038/s41893-020-0486-9.

[8] Y. Du *ym.*, ”Real-time investigation of the CO2 mineral carbonation reaction rate through direct aqueous route using semi-dry desulfurization slag”, *J. CO2 Util.*, vol. 51, s. 101614, syys 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101614.

[9] A. R. Aquib, Z. T. Probha, ja Md. A. Haque, ”An Overview on Utilization of Steel Slag as Road Construction Materials”, teoksessa *Proceedings of the 7th International Conference on Civil Engineering*, E. Strauss, Toim., Singapore: Springer Nature, 2024, s. 51–68. doi: 10.1007/978-981-99-4045-5_5.

[10] G. Biava, L. E. Depero, ja E. Bontempi, ”Accelerated Carbonation of Steel Slag and Their Valorisation in Cement Products: A Review”, *Span. J. Soil Sci.*, vol. 14, s. 12908, huhti 2024, doi: 10.3389/sjss.2024.12908.

[11] W. J. J. Huijgen, G.-J. Witkamp, ja R. N. J. Comans, ”Mineral CO_2 Sequestration by Steel Slag Carbonation”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, nro 24, s. 9676–9682, joulu 2005, doi: 10.1021/es050795f.

[12] J. Sipilä, S. Teir, ja R. Zevenhoven, ”Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007”, tammi 2008, [Verkossa]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/44448977_Carbon_Dioxide_Sequestration_by_Mineral_Carbonation_Literature_Review_Update_2005-2007

[13] J. K. Stolaroff, G. V. Lowry, ja D. W. Keith, ”Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, nro 5, s. 687–699, maalis 2005, doi: 10.1016/j.enconman.2004.05.009.

[14] S.-Y. Pan, T.-C. Ling, A.-H. A. Park, ja P.-C. Chiang, ”An Overview: Reaction Mechanisms and Modelling of CO2 Utilization via Mineralization”, *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 18, nro 4, s. 829–848, 2018, doi: 10.4209/aaqr.2018.03.0093.

[15] A. Sanna, M. Uibu, G. Caramanna, R. Kuusik, ja M. M. Maroto-Valer, ”A review of mineral carbonation technologies to sequester CO2”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, nro 23, s. 8049–8080, marras 2014, doi: 10.1039/C4CS00035H.

[16] A. A. Olajire, ”A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO2”, *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 109, s. 364–392, syys 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2013.03.013.

[17] Q. Zhang, P. Feng, X. Shen, Y. Zhang, S. Bian, ja T. Ling, ”Assessment method of carbonation degree and activity of a wide range of calcium/magnesium containing solids”, *J. Clean. Prod.*, vol. 467, s. 143009, elo 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143009.

[18] L. R. Kump, S. L. Brantley, ja M. A. Arthur, ”Chemical Weathering, Atmospheric CO_2 , and Climate”, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 28, nro 1, s. 611–667, touko 2000, doi: 10.1146/annurev.earth.28.1.611.

[19] L. L. Taylor, S. A. Banwart, P. J. Valdes, J. R. Leake, ja D. J. Beerling, ”Evaluating the effects of terrestrial ecosystems, climate and carbon dioxide on weathering over geological time: a global-scale process-based approach”, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 367, nro 1588, s. 565–582, helmi 2012, doi: 10.1098/rstb.2011.0251.

[20] C. DiGiovanni, O. A. Hisseine, ja A. N. Awolayo, ”Carbon dioxide sequestration through steel slag carbonation: Review of mechanisms, process parameters, and cleaner upcycling pathways”, *J. CO2 Util.*, vol. 81, s. 102736, maalis 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102736.

[21] X. Huang, J. Zhang, ja L. Zhang, ”Accelerated carbonation of steel slag: A review of methods, mechanisms and influencing factors”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 411, s. 134603, tammi 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134603.

[22] W. J. J. Huijgen, R. N. J. Comans, ja G.-J. Witkamp, ”Cost evaluation of CO2 sequestration by aqueous mineral carbonation”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, nro 7, s. 1923–1935, heinä 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2007.01.035.

[23] K. S. Lackner, C. H. Wendt, D. P. Butt, E. L. Joyce, ja D. H. Sharp, ”Carbon dioxide disposal in carbonate minerals”, *Energy*, vol. 20, nro 11, s. 1153–1170, tammi 1995, doi: 10.1016/0360-5442(95)00071-N.

[24] Y. Zhang, L. Yu, K. Cui, H. Wang, ja T. Fu, ”Carbon capture and storage technology by steelmaking slags: Recent progress and future challenges”, *Chem. Eng. J.*, vol. 455, s. 140552, tammi 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.140552.

[25] F. Zhu *ym.*, ”Experimental Investigation and Mechanism Analysis of Direct Aqueous Mineral Carbonation Using Steel Slag.”, *Sustain. 2071-1050*, vol. 16, nro 1, s. 81, tammi 2024, doi: 10.3390/su16010081.

[26] E.-E. Chang, S.-Y. Pan, Y.-H. Chen, H.-W. Chu, C.-F. Wang, ja P.-C. Chiang, ”CO2 sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, s. 107–114, marras 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.006.

[27] R. M. Santos, D. François, G. Mertens, J. Elsen, ja T. Van Gerven, ”Ultrasound-intensified mineral carbonation”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 57, nro 1, s. 154–163, elo 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.03.035.

[28] R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, A. Polettini, R. Pomi, ja A. Stramazzo, ”Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO2 uptake and effects on mineralogy”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, s. 302–313, helmi 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.016.

[29] Q. Song, M.-Z. Guo, L. Wang, ja T.-C. Ling, ”Use of steel slag as sustainable construction materials: A review of accelerated carbonation treatment”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 173, s. 105740, loka 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105740.

[30] M. Tu *ym.*, ”Aqueous Carbonation of Steel Slag: A Kinetics Study”, *ISIJ Int.*, vol. 55, nro 11, s. 2509–2514, 2015, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-142.

[31] R. Ragipani, S. Bhattacharya, ja A. K. Suresh, ”A review on steel slag valorisation via mineral carbonation”, *React. Chem. Eng.*, vol. 6, nro 7, s. 1152–1178, kesä 2021, doi: 10.1039/D1RE00035G.

[32] Y. Luo ja D. He, ”Research status and future challenge for CO2 sequestration by mineral carbonation strategy using iron and steel slag”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, nro 36, s. 49383–49409, syys 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15254-x.

[33] R. M. Santos, J. Van Bouwel, E. Vandevelde, G. Mertens, J. Elsen, ja T. Van Gerven, ”Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO2 storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 17, s. 32–45, syys 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2013.04.004.

[34] R. Baciocchi, G. Costa, E. Di Bartolomeo, A. Polettini, ja R. Pomi, ”Carbonation of Stainless Steel Slag as a Process for CO2 Storage and Slag Valorization”, *Waste Biomass Valorization*, vol. 1, nro 4, s. 467–477, joulu 2010, doi: 10.1007/s12649-010-9047-1.

[35] ”Steel industry co-products”, worldsteel.org. Viitattu: 22. kesäkuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://worldsteel.org/wider-sustainability/steel-industry-co-products/

[36] I. Z. Yildirim ja M. Prezzi, ”Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag”, *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2011, nro 1, s. 463638, 2011, doi: 10.1155/2011/463638.

[37] M. Eskandarinia, E. Adesanya, B. Walkley, ja J. Yliniemi, ”New Insight into the Reactivity of Steel Slags: Effect of Post-milling Duration”, *J. Sustain. Metall.*, tammi 2026, doi: 10.1007/s40831-026-01421-2.

[38] X. Zhang, J. Zhao, Y. Liu, ja J. Li, ”Use of steel slag as carbonation material: A review of carbonation methods and evaluation, environmental factors and carbon conversion process”, *J. CO2 Util.*, vol. 88, s. 102947, loka 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102947.

[39] S.-Y. Pan, P.-C. Chiang, Y.-H. Chen, C.-D. Chen, H.-Y. Lin, ja E.-E. Chang, ”Systematic Approach to Determination of Maximum Achievable Capture Capacity via Leaching and Carbonation Processes for Alkaline Steelmaking Wastes in a Rotating Packed Bed”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, nro 23, s. 13677–13685, joulu 2013, doi: 10.1021/es403323x.

[40] X. Li, H. Mehdizadeh, ja T.-C. Ling, ”Environmental, economic and engineering performances of aqueous carbonated steel slag powders as alternative material in cement pastes: Influence of particle size”, *Sci. Total Environ.*, vol. 903, s. 166210, joulu 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.166210.

[41] C. Shi ja Y. Wu, ”Studies on some factors affecting CO2 curing of lightweight concrete products”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, nro 8, s. 1087–1092, heinä 2008, doi: 10.1016/j.resconrec.2008.05.002.

[42] L. F. Bobadilla, J. M. Riesco-García, G. Penelás-Pérez, ja A. Urakawa, ”Enabling continuous capture and catalytic conversion of flue gas CO2 to syngas in one process”, *J. CO2 Util.*, vol. 14, s. 106–111, kesä 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.04.003.

[43] S.-Y. Pan, A. M. Lorente Lafuente, ja P.-C. Chiang, ”Engineering, environmental and economic performance evaluation of high-gravity carbonation process for carbon capture and utilization”, *Appl. Energy*, vol. 170, s. 269–277, touko 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.103.

[44] G. Liu, Y. Tang, ja J. Wang, ”Effects of carbonation degree of semi-dry carbonated converter steel slag on the performance of blended cement mortar – Reactivity, hydration, and strength”, *J. Build. Eng.*, vol. 63, s. 105529, tammi 2023, doi: 10.1016/j.jobe.2022.105529.

[45] Y. Fang, W. Su, Y. Zhang, M. Zhang, X. Ding, ja Q. Wang, ”Effect of accelerated precarbonation on hydration activity and volume stability of steel slag as a supplementary cementitious material”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 147, nro 11, s. 6181–6191, kesä 2022, doi: 10.1007/s10973-021-10914-z.

[46] E.-E. Chang, A.-C. Chiu, S.-Y. Pan, Y.-H. Chen, C.-S. Tan, ja P.-C. Chiang, ”Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 12, s. 382–389, tammi 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.11.026.

[47] S.-Y. Pan, P.-C. Chiang, Y.-H. Chen, E.-E. Chang, C.-D. Chen, ja A.-L. Shen, ”Process Intensification of Steel Slag Carbonation via a Rotating Packed Bed: Reaction Kinetics and Mass Transfer”, *Energy Procedia*, vol. 63, s. 2255–2260, tammi 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.244.

[48] V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Lemus, ja L. Esquivias, ”Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO2 sequestration”, *Chem. Eng. J.*, vol. 166, nro 1, s. 132–137, tammi 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.10.039.

[49] R. M. Santos, P. C. M. Knops, K. L. Rijnsburger, ja Y. W. Chiang, ”CO2 Energy Reactor – Integrated Mineral Carbonation: Perspectives on Lab-Scale Investigation and Products Valorization”, *Front. Energy Res.*, vol. 4, helmi 2016, doi: 10.3389/fenrg.2016.00005.

[50] C. Shi, ”Steel slag - Its production, processing, characteristics, and cementitious properties”, *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 16, nro 3, s. 230–236, 2004, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:3(230).

[51] Q. Wang, J. Yang, ja P. Yan, ”Cementitious properties of super-fine steel slag”, *Powder Technol.*, vol. 245, s. 35–39, syys 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.04.016.

[52] A. Kashani, R. Hameed, Md. T. H. Khondoker, W. Li, T. Kim, ja V. W. Y. Tam, ”Carbon utilization for low-carbon concrete: Prospects for carbonated steel slag and recycled concrete”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 226, s. 108698, helmi 2026, doi: 10.1016/j.resconrec.2025.108698.

[53] T. Chen, Y. Xue, X. Zhao, ja J. Liu, ”Effects of EDTA on the accelerated carbonation behavior of steel slag used as cementitious materials”, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 25, nro 3, s. 1498–1508, touko 2023, doi: 10.1007/s10163-023-01622-x.

[54] J. Kawano, N. Shimobayashi, A. Miyake, ja M. Kitamura, ”Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: Its construction and significance”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, nro 42, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/42/425102.

[55] D. Xuan, B. Zhan, ja C. S. Poon, ”Durability of recycled aggregate concrete prepared with carbonated recycled concrete aggregates”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 84, s. 214–221, marras 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.09.015.

[56] ”Betonisanasto”. Viitattu: 19. toukokuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://www.betonitieto.fi/kirjasto-ja-sanasto/betonisanasto.html

[57] Q. Liu, J. Liu, ja L. Qi, ”Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 124, s. 999–1006, loka 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.131.

[58] S. Gouda, H. Nguyen, V. Ponomar, E. Adesanya, J. Yliniemi, ja K. Kilpimaa, ”Mineralogical Transformations of H2-DRI-EAF Slag by Carbonation Treatment Improves the Performance

of the Slag as Supplementary Cementitious Material", *J. Sustain. Metall.*, tammi 2026, doi: 10.1007/s40831-026-01409-y.

[59] P. Liu, J. Zhong, M. Zhang, L. Mo, ja M. Deng, "Effect of CO2 treatment on the microstructure and properties of steel slag supplementary cementitous materials", *Constr. Build. Mater.*, vol. 309, s. 125171, marras 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125171.

[60] S.-Y. Pan, T.-C. Chung, C.-C. Ho, C.-J. Hou, Y.-H. Chen, ja P.-C. Chiang, "CO2 Mineralization and Utilization using Steel Slag for Establishing a Waste-to-Resource Supply Chain", *Sci. Rep.*, vol. 7, nro 1, s. 17227, joulu 2017, doi: 10.1038/s41598-017-17648-9.

[61] M. Ma, H. Mehdizadeh, M.-Z. Guo, ja T.-C. Ling, "Effect of direct carbonation routes of basic oxygen furnace slag (BOFS) on strength and hydration of blended cement paste", *Constr. Build. Mater.*, vol. 304, s. 124628, loka 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124628.

[62] X. Zhou, K. Zheng, L. Chen, G. Prateek, ja Q. Yuan, "An approach to improve the reactivity of basic oxygen furnace slag: Accelerated carbonation and the combined use of metakaolin", *Constr. Build. Mater.*, vol. 379, s. 131218, touko 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131218.

[63] S. Srivastava, M. Cerutti, H. Nguyen, V. Carvelli, P. Kinnunen, ja M. Illikainen, "Carbonated steel slags as supplementary cementitious materials: Reaction kinetics and phase evolution", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 142, s. 105213, syys 2023, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105213.

[64] G. Liu, K. Schollbach, P. Li, ja H. J. H. Brouwers, "Valorization of converter steel slag into eco-friendly ultra-high performance concrete by ambient CO2 pre-treatment", *Constr. Build. Mater.*, vol. 280, s. 122580, huhti 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122580.

[65] L. M. Juckes, "The volume stability of modern steelmaking slags", *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 112, nro 3 DEC., s. 177–197, 2003, doi: 10.1179/037195503225003708.

[66] T. Zhang, J. Cui, M. Chen, J. Yang, Z. Yan, ja M. Zhang, "Durability of concrete containing carbonated recycled aggregates: A comprehensive review", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 156, s. 105865, helmi 2025, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105865.

[67] IEA, "Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach – Analysis", IEA, International Energy Agency, Paris, syys 2023. Viitattu: 13. elokuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-c-goal-in-reach

[68] F. Mosley, J. Niemi, ja S. Soimakallio, *Carbon Capture, Utilisation and Storage in the Nordic Countries Beyond 2025*. teoksessa TemaNord. Nordic Council of Ministers, 2025. doi: 10.6027/temanord2025-575.

[69] "The Corporate Net-Zero Standard", Science Based Targets Initiative. Viitattu: 27. heinäkuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://sciencebasedtargets.org/corporate-net-zero

[70] A. Laine *ym.*, *Vapaaehtoisten ilmastotoimien rooli ja kansainvälisen viitekehyksen muutoksen vaikutukset Suomelle*. Valtioneuvoston kanslia, 2024. Viitattu: 21. toukokuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/11111/9914

[71] A. Laine, H.-M. Ahonen, A. Pakkala, J. Laininen, K. Kulovesi, ja I. Mäntylä, *Opas vapaaehtoisten hiilimarkkinoiden hyviin käytäntöihin: Vapaaehtoisten ilmastotekojen edistäminen ilmastoyksiköillä*. Valtioneuvosto kanslia, 2023. Viitattu: 21. toukokuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/11111/10893

[72] UN Trade and Development, *The Role of Voluntary Carbon Markets in Global Climate Action*. teoksessa UNCTAD/DIAE/2025/5. Geneve: United Nations, 2025. [Verkossa]. Saatavissa: https://unctad.org/publication/role-voluntary-carbon-markets-global-climate-action

[73] J. C. Minx *ym.*, ”Negative emissions—Part 1: Research landscape and synthesis”, *Environ. Res. Lett.*, vol. 13, nro 6, s. 063001, touko 2018, doi: 10.1088/1748-9326/aabf9b.

[74] ”The Clean Development Mechanism | UNFCCC”. Viitattu: 4. syyskuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-kyoto-protocol/mechanisms-under-the-kyoto-protocol/the-clean-development-mechanism

[75] P. Watjanatepin *ym.*, ”Preliminary Environmental and Economic Assessment of Mineral Carbonation of Steel Slags as a Carbon Capture, Utilization and Storage Technology”, *Procedia CIRP*, vol. 122, s. 318–323, tammi 2024, doi: 10.1016/j.procir.2024.01.047.

[76] ”CDR.fyi — Carbon Removal Market Data, Leaderboards & Intelligence”. Viitattu: 27. heinäkuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://www.cdr.fyi/

[77] M. Ashkavand, M. Scheffler, W. Heineken, M. D. Solomon, ja T. Birth-Reichert, ”Techno-economic assessment of liquefied CO2 transport via trucking”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 147, s. 104491, loka 2025, doi: 10.1016/j.ijggc.2025.104491.

[78] R. Chauvy, N. Meunier, D. Thomas, ja G. De Weireld, ”Selecting emerging CO2 utilization products for short- to mid-term deployment”, *Appl. Energy*, vol. 236, s. 662–680, helmi 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.11.096.

[79] G. Reiter ja J. Lindorfer, ”Evaluating CO2 sources for power-to-gas applications – A case study for Austria”, *J. CO2 Util.*, vol. 10, s. 40–49, kesä 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.03.003.

[80] A. Polettini, R. Pomi, ja A. Stramazzo, ”CO2 sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects”, *J. Environ. Manage.*, vol. 167, s. 185–195, helmi 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.11.042.

[81] G. James, D. Witten, T. Hastie, ja R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning*, vol. 103. teoksessa Springer Texts in Statistics, vol. 103. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-7138-7.

[82] Y. Wang, J. Liu, X. Hu, J. Chang, T. Zhang, ja C. Shi, ”Utilization of accelerated carbonation to enhance the application of steel slag: a review”, *J. Sustain. Cem.-Based Mater.*, vol. 12, nro 4, s. 471–486, huhti 2023, doi: 10.1080/21650373.2022.2154287.

[83] ”[ds-059367] Sold production, exports and imports by PRODCOM List (CPA 2.2)”. Viitattu: 9. syyskuuta 2026. [Verkossa]. Saatavissa: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ds-059367__custom_22726141/default/table