

Euroopan unionin kriittiset raaka-aineet ja masuunikuona

Alexi Kero

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

SISÄLLYSLUETTOLE

LYHENTEIDEN SELVENNYKSET	3
TIIVISTELMÄ.....	4
1. JOHDANTO.....	5
2. MASUUNIN RAKENNE JA TOIMINTA.....	6
2.1 Rakenne	6
2.2 Toiminta	8
3. MASUUNIKUONA.....	9
3.1 Kuonan muodostuminen	9
3.2 Kuonan koostumus ja ominaisuudet.....	10
3.2.1 Koostumus.....	10
3.2.2 Ominaisuudet.....	11
3.2.3 Haittoja	12
4. EUROOPAN UNIONIN KRIITTISET RAAKA-AINEET JA MINERAALIT	13
4.1 Tärkeimmät raaka-aineet	13
4.2 Kuonan sisältämät alkuaineet.....	14
5. MASUUNIKUONAN KÄYTTÖ JA KIERTOTALOUS	16
5.1 Masuunikuonan käyttökohteet.....	16
5.1.1 Masuunikuonan käyttö maanparannusaineena	16
5.1.2 Masuunikuonan käyttö maa- ja tienrakennuksessa	17
5.1.3 Masuunikuonan käyttö adsorbenttina	18
5.2 Kiertotalous	18
5.2.1 Masuunikuonan kiertotaloudessa	19
5.3 Masuunikuonan aiheuttamat jätteet ja niiden kemiallinen käsittely .	19
5.3.1 Hukkalämpöenergia ja sen talteenotto (WHER waste heat energy recovery).....	21
5.3.2 Hiilen talteenotto- ja varastointitekniikat (CCS carbon capture and storage).....	21
6. YHTEENVETO	22
7. KIRJALLISUUSVIITTEET	23

LYHENTEIDEN SELVENNYKSET

BFS = Blast Furnace Slag, masuunikuona

EI = Economic Importance, taloudellinen merkitys

SR = Supply Risk, toimitusriski

REE = Rare Earth Element, harvinainen maametalli

HREE = Heavy Rare Earth Element, raskas harvinainen maametalli

LREE = Light Rare Earth Element, kevyt harvinainen maametalli

PGM = Platinum Group Metal, platinaryhmän metalli

BFWS = Blast Furnace Watered Slag, vesijäähdytetty masuunikuona

BFWSP = Blast Furnace Watered Slag Powder. vesijäähdytetty masuunikuona jauhe

WHER = Waste Heat Energy Recovery, hukkalämpöenergian talteenotto

CCS = Carbon Capture and Storage, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi

MEA = monoethanolamine, monoetanoliamiini

TIIVISTELMÄ

Masuunikuonan hyödyntämisellä on pitkät perinteet ja paljon tunnettuja käyttökohteita, niin rakennusteollisuudessa ja maanparannuksessa, kuin muissakin viime aikoina kehitetyissä sovelluksissa. Tämä kehitys on johtanut masuunikuonan lähes sataprosenttiseen hyödyntämiseen. Uusia menetelmiä ja sovelluksia etsitään ja kehitetään jatkuvasti kuonan kierrättämiseksi ja hyödyntämiseksi. Samalla kuitenkin tämä kehitys herättää myös keskusteluja kuonan tarkasta luonteesta. Onko se tuotetta vai jätemateriaalia?

Raaka-aineet ovat välttämättömiä paitsi monien jokapäiväisessä elämässä käytettävien tavaroiden ja palveluiden tuotannolle, myös uusien innovaatioiden kehittämiseksi, jotka ovat välttämättömiä ekotehokkaampien ja maailmanlaajuisesti kilpailukykyisempien tekniikoiden kehittämiseksi. Nopeutuvat teknologiset innovaatiojaksot ja nousevien talouksien nopea kasvu ovat johtaneet kysynnän kohteena olevien metallien ja mineraalien kysynnän kasvuun maailmanlaajuisesti. Tämän takia uusien raaka-ainelähteiden löytämisestä ja hyödyntämisestä on tullut tehtävä monille tulevaisuutta ajatteleville yrityksille. Tässä tutkielmassa käyn läpi masuunikuonan ominaisuuksia, käyttökohteita ja sen sisältämiä Euroopan unionin kriittisiä raaka-aineita, sekä pohdin sen tulevaisuutta kiertotalouden näkökulmasta.

1. JOHDANTO

Viime vuosina sekä teollisuustuotannon kasvu että luonnonvarojen kulutuksen kasvu ovat johtaneet käytettävissä olevien raaka-aineiden nopeaan vähenemiseen. Suuri tuotantomäärä on tuottanut myös huomattavan määrän jätemateriaaleja, joilla on haitallisia ympäristövaikutuksia. Tällaisten ongelmien laajuus tekee tarpeelliseksi tutkia muita raaka-ainelähteitä energian ja käytettävissä olevien luonnonvarojen kulutuksen vähentämiseksi. Tältä osin jätteiden uudelleenkäyttö ja kierrätys kuuluvat nykyaikaisen yhteiskunnan ympäristöprioriteetteihin, ja näiden tavoitteiden saavuttamiseksi panostetaan edelleen huomattavasti.

Suuri määrä kiinteää jätekuonaa syntyy rauta- ja teräsyrietysten tuotantoprosesseissa. Masuunikuonan loppusijoitus on käynyt läpi kehityksen jätteenkäsittelystä, pohja- ja perustustekniikka käytön kautta, resurssien kattavan käytön vaiheeseen. Masuunikuonalla on nykyaikana monia käyttökohteita, jotka tuovat yhteen ympäristö- ja taloudelliset edut, kuten resurssien säästämisen ja energiansäästön. Kuonia voidaan myös onnistuneesti käyttää korvaavina materiaaleina, niin maataloudessa, kuin maan- ja tienrakennuksessakin. Vaihtoehtoisten raaka-aineiden käyttö on ollut jo pitkään seuraava askel kohti luonnollisten raaka-aineiden ehtymisen estämistä, ja niiden saaminen entisistä jätemateriaaleista näyttäisi olevan osa ratkaisua.

Tässä tutkielmassa käsitellään masuunikuonan koostumusta, ominaisuuksia, sekä sen sisältämiä Euroopan unionin kriittisiä raaka-aineita. Lisäksi tutkielma sisältää teoriaa masuunin toiminnasta ja kuonan muodostumisesta. Tutkielman lopussa tarkastellaan masuunikuonan käyttöä ja sen paikkaa kiertotaloudessa.

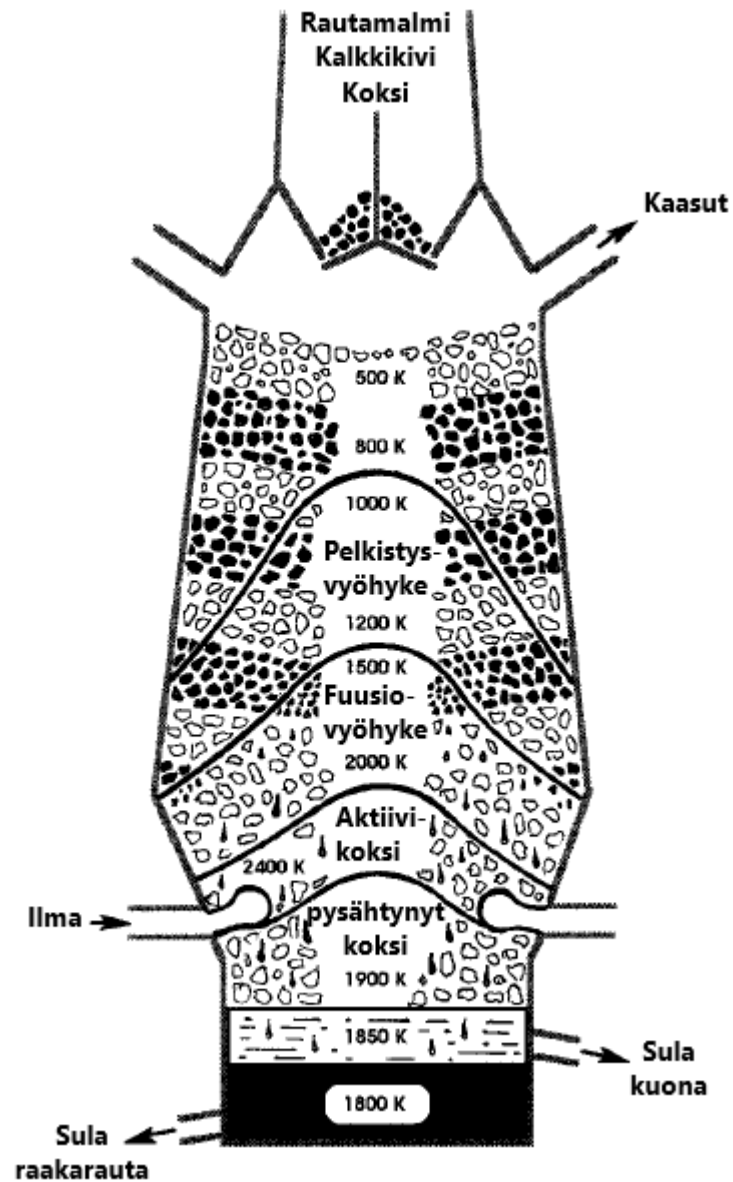
2. MASUUNIN RAKENNE JA TOIMINTA

Masuuni on rauta- ja terästeollisuuden käyttämä sulatusuuni, jossa rautamalmin sisältämät rautaoksidit pelkistetään metalliseksi raudaksi hiilen ja hiilimonoksidin avulla. Masuunikuona on tässä reaktiossa syntynyt sivutuote, jota saadaan, kun kalkkikivestä masuunin kuumuudessa syntynyt kalsiumoksidi sitoo itseensä sivukiven silikaatit, fosfaatit, sulfidit ja muut epämetalliyhdisteet.

2.1 Rakenne

Tyypillinen moderni masuuni on teräsreaktori 20 – 35 metriä korkeudeltaan ja 6 – 14 metriä leveydeltään. Reaktori on vuorattu tulenkestävällä tiilikerroksella, jonka ansiosta se pystyy kestämään sisällä syntyviä suuria lämpötiloja. Raaka-aineita lisätään uuniin yläosassa olevan suppilon avulla, jonka erityinen mekanismi estää kaasujen ja pölyn pääsyn ilmakehään. Masuuniin ladataan vuorotellen kerros koksia ja kalkkikiven ja rautamalmin seosta. Nämä kiinteät aineet muodostavat kolonnin, joka laskeutuu uunin läpi ja jonka viipymäaika on noin kahdeksan tuntia. Pohjassa olevilla suuttimilla ruiskutetaan uuniin esilämmitettyä ilmaa, joka on usein rikastettua hapella. Kaasut nousevat nopeasti kolonnin läpi ja poistuvat uunin yläosassa olevien savukaasujen poistoaukkojen kautta alle 20 sekunnissa. Masuunit ovat toiminnassa jatkuvasti ja niitä voidaan käyttää useita vuosia ennen kuin sammutus vaaditaan tulenkestävien tiilien korvaamiseksi.^{1,2}

Metallurgiassa masuuni luokitellaan vastavirtaiseksi massan- ja lämmönvaihtimeksi. Kuvassa 1. kuvataan modernin masuunin erilaiset reaktiovyöhykkeet ja niiden lämpötilat. Lähellä pohjaa sijaitsee aktiivikoksivyöhyke, jossa koksi ja masuuniin syötetty ilma reagoivat tuottaen suuria lämpötiloja. Hiiltä on liikaa tässä vaiheessa ja koko uunissa. Näin ollen palamisen päätuote on hiilimonoksidi.^{1,2}



Kuva 1. Modernin masuunin reaktiovyöhykkeet ja lämpötilat. Koksi kerrokset vuorottelevat rautamalmi ja kalkkikivi kerrosten kanssa; tulisijan kahdessa nesteessä läsnä olevaa koksia ei ole kuvattu.¹ [Julkaistu Amerikan kemian seuran luvalla © American Chemical Society 1998]

2.2 Toiminta

Rautamalmin muuttuminen raudaksi tapahtuu pelkistysvyöhykkeellä. Näin syntynyt metallirauta laskeutuu fuusiovyöhykkeelle, jossa lämpötilat ovat riittävän korkeat sen sulamiseksi. Sula materiaali suodattuu aktiivikoksi- ja pysähtyneen koksivöhykkeen läpi ja lopulta kerääntyy tulisijaan, josta se ajoittain valutetaan pois. Nyt raakaraudan muodossa se jalostetaan edelleen teräkseksi. Masuunissa oleva kalkkikivi hajoaa kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi kulkiessaan pelkistysvyöhykkeen läpi. Kalsiumoksidi yhdistyy rautamalmissa oleviin silikaattiepäpuhtauksiin fuusiovyöhykkeellä ja tuottaa näin kuonan. Sula kuona kulkeutuu koksivöhykkeiden läpi ja kerääntyy vähemmän tiheänä nesteenä tulisijaan raakaraudan päälle, josta se voidaan kerätä talteen.^{1,2} Tämän jälkeen useassa masuunissa kuona ohjataan korkeapainevesisuihkujen eteen, jotka rakeistavat sen pieniksi paloiksi ja pesevät sen sitten märkäkuoppaan. Kuonan nopea jäähdytys antaa sille lasimaisen rakenteen, ja kun se on hienoksi jauhettu, sillä on hydrauliset tarttuvuusominaisuudet ja sitä voidaan käyttää sementissä. Vastaavasti muutama uuni on varustettu koneilla pelletoitujen, kevyiden kuonarakeiden muodostamiseksi. Näissä asennuksissa sula kuona ohjataan vesijäähdytteisiin pyöriviin tynnyreihin, jotka heittävät kuonan ilman läpi kasaan, joka sijaitsee lyhyen matkan päässä koneista.¹ Suuri osa kuonasta yleensä myös granuloidaan vesijäähdytyksellä masuunihiekaksi, jota voidaan käyttää rakenteissa pääosin sellaisenaan.³

3. MASUUNIKUONA

Masuuniprosessi on edelleen selvästi tärkein prosessi raakaraudan tuotannossa. Masuunikuona (BFS blast furnace slag) on masuunista vapautuva sivutuote. Teräslaitoksissa syntyy kahta masuunikuonatyyppeä: ilmajähdytteinen kuona ja rakeinen kuona. Ilmajähdytteistä kuonaa käytetään kiviaineksena tienrakennuksessa, kun taas rakeistettua kuonaa käytetään sementin valmistukseen.⁴

3.1 Kuonan muodostuminen

Viimeinen masuuniprosessi on hiekan ja muiden epäpuhtauksien poistaminen rautamalmista. Kalkkikivi muuntaa nämä epäpuhtaudet sulaksi massaksi, joka erottuu helposti harkkoraudasta. Kuonanmuodostuksen ensimmäinen vaihe on kalkkikiven kalsinointi:¹



Reaktio on spontaani yli 1100K lämpötilassa. Kalkkikivi hajoaa, kun se saavuttaa tämän lämpötilan laskeutuessaan masuunin läpi. Edellisessä reaktiossa muodostunut kalsiumoksidi yhdistyy epäpuhtauksiin, joita edustaa SiO_2 , muodostaen kuonan:¹



Kun metallurginen sulatusprosessi on valmis, sulassa oleva kalkki on yhdistetty kemiallisesti malmin ja koksituhkan aluminaattien ja silikaattien kanssa ei-metalliseksi masuunikuonaksi.⁴ Kuonan muodostumisreaktio on termodynaamisesti suotuisa kaikissa lämpötiloissa ja on nopeaa fuusiovyöhykkeen korkeissa lämpötiloissa.¹

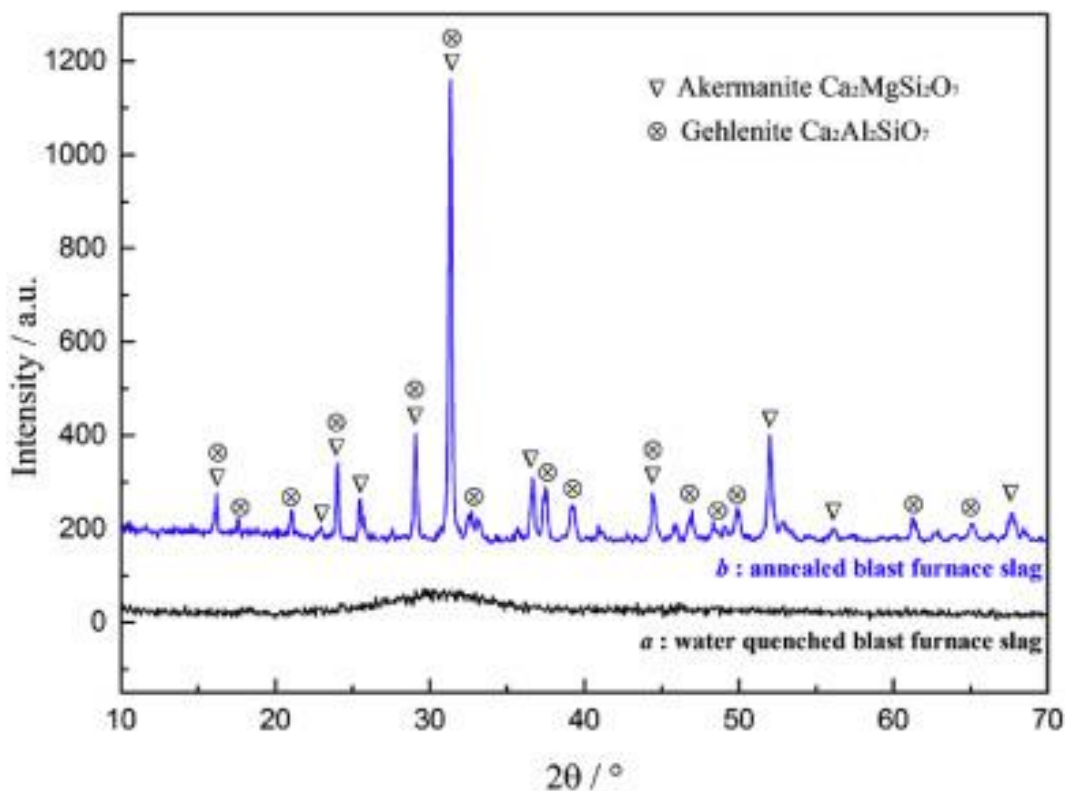
Lopuksi kerätty kuona ajetaan kuoppiin valurakennuksen viereen. Kuoppia on yleensä kaksi, jotta toista voidaan työstää, kun toista täytetään. Yhden kuopan täyttäminen vaatii yleensä kaksi tai kolme päivää, joiden aikana käytetään

vesisuihkeita sen varmistamiseksi, että kuona jähmettyy riittävän nopeasti ollakseen valmista työstämisaikataulujen mukaisesti.⁴

3.2 Kuonan koostumus ja ominaisuudet

3.2.1 Koostumus

Masuunikuona koostuu yleisesti viidestä pääkomponentista: kalkista, piioksidista, magnesiumoksidista, mangaanioksidista ja rikistä.^{4,5} Kuvassa 2. on esitetty vedettömän masuunikuonan röntgendiffraktiokuvaaja ennen ja jälkeen 800°C hehkutuksen.⁵



Kuva 2. Vedettömän masuunikuonan röntgendiffraktiokuvaaja.⁵ Kuvassa sininen käyrä on hehkutettu masuunikuona ja musta vedellä jäähdytetty masuunikuona.

[Julkaistu Elsevierin luvalla. © 2019 Elsevier B.V.]

Kuvaajasta huomaamme, että vedetön kuona on amorfista ennen hehkutusta ja kiteistä hehkutuksen jälkeen. Kuvaajasta voimme myös nähdä, että kuona on lähinnä åkermaniittiä ja gehleniittiä. Uutto testillä huomataan, että kuonat sisältävät vain pieniä konsentraatioita raskasmetalleja ja nekin ovat yleensä tiukasti sitoutuneet kuonan matriisiin.

Kuonaperäisen lasin erikokoisten tuotteiden devitrifikaatiokäyttäytymistä tutkittiin erilaisten analyttisten teknikoiden avulla lasikeraamisten materiaalien valmistusmahdollisuuden määrittämiseksi. Kuonan kiteiset faasit tunnistettiin gehlenitiksi, diopsidipyrokseeniksi ja bariumalumiinisilikaatiksi. Lasikeramiikkarakenteen erot havaittiin käsittelemällä näytettä eri kiteytymislämpötiloissa. Sekä neulamainen- että dendriittimorfologia on havaittu näytteessä, joka on lämpökäsitelty 1050°C:ssa. Kiteytymislämpötilan pieni vaihtelu partikkelikoon kanssa oli osoitus massakiteytysmekanismista.⁶

3.2.2 Ominaisuudet

Laboratorio- ja kenttäkokeet ovat osoittaneet masuunikuonan olevan melkein karbonaattikalkin veroista sen maaperää neutraloivissa ominaisuuksissa. Neutraloivan vaikutuksen lisäksi piipitoiset kalkkimateriaalit sisältävät makro- ja mikroravinteita, kuten rikkiä ja magnesiumia. Masuunikuonalla on myös korkea fosforin sorptiokapasiteetti ja sorboidun fosforin on todettu pysyvän suuressa määrin sellaisessa muodossa, että se on kasvien käytettävissä. Kuonan raskasmetallipitoisuus on myös melko alhainen ja ne ovat yleensä sitoutuneet tiukasti kuonamatriisiin.^{7,8} Lisäksi on todettu, että piipitoiset kalkkimateriaalit parantavat maaperän rakennetta ja vähentävät sienitauti infektioita. Nämä tekijät osoittavat selvästi, että kuonojen käyttö kalkitusaineina on hyödyllistä maaperän suojelun ja luonnonvarojen säästämisen kannalta, sekä lopulta johtaa parempiin saantoihin.^{8,9}

Masuunikuonaa voidaan käyttää myös sellaisten materiaalien valmistuksessa kuten keraaminen lasi, silikageeli, keraamiset laatat, tiilet jne. Laboratoriokokeissa on osoitettu, että lasikeraamisia reittejä voidaan soveltaa masuunikuonaan onnistuneesti sen muuntamiseksi hyödylliseksi tuotteeksi.⁶

Keraamiset laatat valmistettiin rakeistetusta masuunikuonasta ja tavallisesta savesta sekoittamalla siihen kalsiumia ja piidioksidia eri suhteissa. Optimaalisen koostumuksen havaittiin olevan välillä 0,1 – 0,3% kalsiumia ja piidioksidia. Kokeissa todettiin wollastoniitin muodostumisen sintrattuihin tiivisteisiin hienommalla raekoolla olevan tärkeä parametri lujuuden kasvulle.¹⁰

3.2.3 Haittoja

Kuonien mahdolliset haittavaikutukset johtuvat pääasiassa tietyistä komponenteista ilmajähdytteisissä masuuni- ja teräskuonissa. Näiden tuotteiden asianmukainen käyttö estää yleensä haitallisia vaikutuksia aiheuttamasta ympäristöongelmia. Tiettyjen raskasmetallipitoisuuksien haittavaikutuksia teräskuoniin tutkitaan myös jatkuvasti, jotta niiden vaikutukset voitaisiin ymmärtää perusteellisesti.

4. EUROOPAN UNIONIN KRIITTISET RAAKA-AINEET JA MINERAALIT

Raaka-aineiden kriittisyyden arviointi perustuu kahteen pääparametriin: taloudelliseen merkitykseen (EI environmental input) ja toimitusriskiin (SR supply risk). Vuoden 2017 arviointi kattaa suuremman määrän materiaaleja (78 yksittäistä materiaalia tai 61 raaka-ainetta, joista 58 koostuu yksittäisistä ja 3 ryhmällisistä aineista), kuin edelliset arvioinnit (41 materiaalia vuonna 2011 ja 54 materiaalia vuonna 2014). Yhdeksän uutta materiaalia (kuusi abioottista materiaalia ja kolme bioottista materiaalia) arvioidaan. Viisitoista yksittäisesti harvinaista maametallielementtiä (REE rare earth element) analysoitiin erikseen, samoin kuin viisi platinaryhmän metalleja (PGM platinum group metal), pois luettuna osmium.¹¹

4.1 Tärkeimmät raaka-aineet

Kriittisyyden arviointitulokset ovat ensimmäistä kertaa saatavilla sekä yksittäisten materiaalien tasolla että ryhmätasolla harvinaisten maametallien ja platinaryhmien metallien suhteen, kun taas vuosina 2011 ja 2014 tehdyissä arvioinneissa näiden materiaaliryhmien tulokset esitettiin vain ryhmätasolla. Harvinaiset maametallit, joita on 15, on jaettu kahteen alaryhmään niiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien perusteella: raskaat harvinaiset maametallit (HREE heavy rare earth element), jotka koostuvat kymmenestä yksittäisestä materiaalista ja kevyet harvinaiset maametallit (LREE light rare earth element), jotka koostuvat viidestä yksittäisestä materiaalista. Viisi platinaryhmän metalleja (PGM), lukuun ottamatta osmiumia, on ryhmitelty yhteen ryhmään. Ryhmissä oleville materiaaleille (HREE, LREE ja PGM) esitetyt tulokset ovat näihin ryhmiin kuuluvien yksittäisten materiaalien tulosten aritmeettisiä keskiarvoja.¹¹

Taulukko 1. Euroopan unionin kriittiset raaka-aineet 2017.¹¹

Antimoni (Sb)	Fluoriitti	Magnesium (Mg)	Fosfori (P)
Baryytti	Gallium (Ga)	Luonnon grafiitti	Skandium (Sc)
Beryllium (Be)	Germanium (Ge)	Luonnonkumi	Pii (Si)
Vismutti (Bi)	Hafnium (Hf)	Niobium (Nb)	Tantaali (Ta)
Boraatti	Helium (He)	Platinaryhmän metallit	Volframi (W)
Koboltti (Co)	Indium (In)	Fosfaattikivi	Vanadiini (V)
Raskaat harvinaiset maametallit		Kevyet harvinaiset maametallit	

4.2 Kuonan sisältämät alkuaineet

Vertaamalla masuunikuonan sisältämiä alkuaineita EU:n kriittisten raaka-aineiden ja mineraalien listaan huomaamme kuonan sisältävän monia näistä elementeistä. Kuona sisältää reilusti varsinkin magnesiumia, jolla on monia käyttökohteita, mutta myös hyvän määrän vanadiinia, jota käytetään yleisesti teräksen lisäaineena. Vanadium terässeokset ovat erittäin lujia, niitä käytetään panssarilevyihin, akseleihin, työkaluihin, männänvarsiin ja kampiakseleihin. Jo alle 1% vanadiinia ja yhtä vähän kromia tekee teräksestä iskunkestävän ja värinänkestävän.¹²

Taulukko 2. Rautaruukki Raahen masuunikuonan alkuainepitoisuudet 2004. Taulukossa korostetut alkuaineet kuuluvat Euroopan unionin kriittisiin raaka-aineisiin ja am tarkoittaa, että ainetta on ollut analyysissä alle määrittämissä.¹³

Alkuaine	Määrä (kg/t)	Alkuaine	Määrä (kg/t)	Alkuaine	Määrä (kg/t)
Kalsium (Ca)	263	Arseeni (As)	am	Molybdeeni (Mo)	am
Magnesium (Mg)	64	Boori (B)	0,021	Nikkeli (Ni)	0,002
Alumiini (Al)	43	Barium (Ba)	0,310	Lyijy (Pb)	am
Rauta (Fe)	6,9	Beryllium (Be)	0,003	Antimoni (Sb)	am
Kalium (K)	7,6	Kadmium (Cd)	am	Seleen (Se)	am
Natrium (Na)	3,9	Koboltti (Co)	am	Tina (Sn)	am
Fosfori (P)	am	Kromi (Cr)	0,012	Vanadiini (V)	0,250
Rikki (S)	12	Kupari (Cu)	am	Sinkki (Zn)	0,019
Titaani (Ti)	10	Mangaani (Mn)	2,57	Elohopea (Hg)	am

5. MASUUNIKUONAN KÄYTTÖ JA KIERTOTALOUS

Kuonien hyötykäyttö on ollut tunnettua Euroopassa jo pitkään. Kuonien hyödyntämisestä on useita teknisiä ja taloudellisia etuja. Maa- ja tierakentamisessa säästetään uusiutumattomia luonnonmateriaaleja ja parannetaan kantavuus- ja lämmöneristysominaisuuksia. Kun rakenteista voidaan tehdä ohuempia, vähenevät kuljetukset ja kuljetuspäästöt. Käytettäessä kuonia sementtiteollisuudessa ja maanparannusaineena säästetään myös uusiutumattomia luonnonvaroja ja vältetään luonnon kalkkikiven käytöstä aiheutuville hiilidioksidipäästöiltä

5.1 Masuunikuonan käyttökohteet

Masuunikuonalla on monia käyttökohteita, joista tunnetuin on varmaan sen käyttö maanparannusaineena sen korkean kalsium pitoisuuden ansiosta.¹⁴ Johtuen kuonien paremmasta kantavuudesta ja lämmöneristysominaisuuksista, niiden käytöllä maanparantamisessa ja tienrakennuksessa voidaan säästää jopa kaksinkertainen määrä uusiutumattomia luonnonmateriaaleja. Tietöissä kuonia voidaan käyttää suurien rakenteiden rakentamisessa, bitumipinnoitteisten teiden aggregaateina, sideaineena yksinkertaisissa teissä, sekä maaperän vahvistamisessa. Sementtiteollisuudessa kuonojen käyttö maaperän kunnostamiseen säästää luonnonvaroja ja lisäksi vähentää hiilidioksidipäästöjä.¹⁴

5.1.1 Masuunikuonan käyttö maanparannusaineena

Rauta- ja terästeollisuuden sivutuotteina tuotettavia teräs- ja masuunikuonia on käytetty maataloudessa 1970-luvulta alkaen ensisijaisesti kalkitus- ja maanparannusaineena. Nykyisin niitä käytetään vuosittain keskimäärin 150 000 tonnia, josta teräskuonaa on 70 % ja masuunikuonaa 30 %.¹³

Linz-Donawitz -prosessin (LD-process) tuottama kuona sisältää noin 1-3 painoprosenttia P_2O_5 :sta, joka on liian pieni määrä, että sitä voitaisiin käyttää fosfaattilannoitteena, mutta samalla se on liian korkea käytettäväksi masuunissa tai

kierrätettynä sintraamoissa. LD-kuona sisältää kuitenkin suuria määriä kalkkia ja magnesiumoksidia, jotka tekevät siitä potentiaalisen kalkittavan aineen, jolloin sitä voidaan käyttää parantamaan maaperän pH:ta ja kasvien ravintoaineena. Erityisesti vapaa kalkki, joka on yksi pääkuonan ainesosista, voi reagoida veden kanssa ja tuottaa kalsiumhydroksidia, kuten on esitetty yhtälössä (3):^{15, 16}



Kalsiumhydroksidi liukenee Ca^{2+} :ksi ja OH^- :ksi, jolloin maaperän pH nousee.¹⁵

5.1.2 Masuunikuonan käyttö maa- ja tienrakennuksessa

Tienrakennuksessa käytetään perinteisesti suuria määriä luonnonmateriaaleja. Sementti on rakentamisen välttämätön materiaali, mutta sementtiteollisuus vaatii paljon energiaa ja resursseja, aiheuttaen näin myös paljon päästöjä.¹⁷

Masuunihiekkaa on käytetty teiden kantavien kerrosten stabilointiin jo 1990-luvun alusta lähtien ja menetelmästä on tullut vakiintunut käytäntö sekä vanhojen että uusien teiden stabiloinneissa.³ Stabiloinnilla tässä tapauksessa tarkoitetaan menetelmää, jossa parannetaan tien kuormituskestävyyttä sitomalla rakennekerroksia. Masuunihiekkastabiloinnin hyötyihin sisältyy esimerkiksi se, että stabiloitu kerros jatkaa sitoutumista liikenteen alla useita kuukausia. Jos masuunihiekalla stabiloitu rakenne rikkoutuu routanousun tai liikennekuormituksen vaikutuksesta, sitoutumisreaktio käynnistyy uudelleen rikkoutuneella raepinnalla ja rakenne stabiloituu uudelleen.³ Masuunihiekka sitoutuu hydraulisesti luonnonkosteassa tilassa. Sitoutumisreaktio tapahtuu rakeen pinnalla ja pinnan rikkoutuessa reaktio käynnistyy uudella pinnalla. Näin masuunihiekkarakenne korjautuu mahdollisesta halkeamakohdasta, mikä on merkittävä tekijä rakenteen kestoikää ajatellen.¹⁸

Masuunikuonaa voidaan käyttää tavanomaisten betoniseosten mekaanisten ominaisuuksien, työstettävyyden ja kemiallisen kestävyiden parantamiseen. Sitä käytetään laajalti myös portlandsementin korvaajana betonimateriaaleissa niiden kestävyiden parantamiseksi, lujan ja korkean suorituskyvyn omaavan betonin

tuottamiseksi, sekä ympäristö- ja taloudellisten hyötyjen yhdistämiseksi, kuten resurssien säästäminen ja energiansäästö.¹⁹

5.1.3 Masuunikuonan käyttö adsorbenttina

Kiteistä ja amorfista masuunikuonaa voidaan käyttää fosfaatin adsorbointiin vesiliuoksista. Adsorptiokineettiset mittaukset vahvistivat, että pseudotoisenkertaluvun reaktioita sisältävä malli voisi kuvata fosforin sorptiota sekä kiteisissä että amorfisissa kuonoissa. Fosforisorptio seuraa Langmuirin adsorptioisotermia.²⁰

Masuunikuonan adsorptio-ominaisuuksia lyijyn poistossa on tutkittu pH:n, metalli-ionipitoisuuden, partikkelikoon ja sorbentin määrän funktiona. On todettu, että menetelmä toimii pH:n noustessa ja lyijyn tehokas poistaminen rakeistetulla kuonalla tapahtuu pH-arvoissa, jotka ovat alhaisemmat kuin saostumisen pH-arvot. Kuonalyijyliuosjärjestelmän tasapainotilaa voidaan kuvata Freundlichin adsorptioisotermillä. Lyijyn poistamisprosentti tasapainossatilassa kasvaa kuonamäärän kasvaessa, mutta sorptiokyky pienenee. Olosuhteista riippuen poistetun lyijyn prosentuaalinen arvo voi olla luokkaa 97-98%. Saadut tulokset voivat olla hyödyllisiä rakeisen kuonan soveltamisessa Pb-ionien poistamiseen teollisuusjätteestä.²¹

5.2 Kiertotalous

Luonnollisten, uusiutumattomien luonnonvarojen hallitsematon ehtyminen johtaa ympäristön tuhoutumiseen ja luonnon tasapainon vääristymiseen. Samanaikaisesti maailma kohtaa kasvavan jätemäärän hallinnan ongelman, joten näiden kahden ongelman yhdistäminen johtaa yksinkertaiseen ratkaisuun: jätemateriaalien kasvava ja monipuolisempi käyttö eri kohteissa.¹⁷ Teollisuusjätteillä, kuten masuunikuonalla, on tärkeä rooli kestävässä kehityksessä. Kiertotalouden tavoitteena on katsoa nykyistä ota-rakenne-haaskaa mallia pidemmälle, keskittyä

positiivisiin yhteiskunnallisiin etuihin ja uudelleen määrittää mitä tarkoitetaan ekonomisella kasvulla. Se edellyttää taloudellisen toiminnan asteittaista irrottamista rajallisten resurssien kulutuksesta ja jätteiden käytön uudelleen suunnittelua järjestelmässä. Uusiutuviin energialähteisiin siirtymisen tukema kiertomalli rakentaa taloudellista, luonnollista ja sosiaalista pääomaa. Se perustuu kolmeen periaatteeseen: Suunnittele jätteet ja saasteet, pidä tuotteet ja materiaalit käytössä, elvytä luonnolliset järjestelmät.

5.2.1 Masuunikuonan kiertotaloudessa

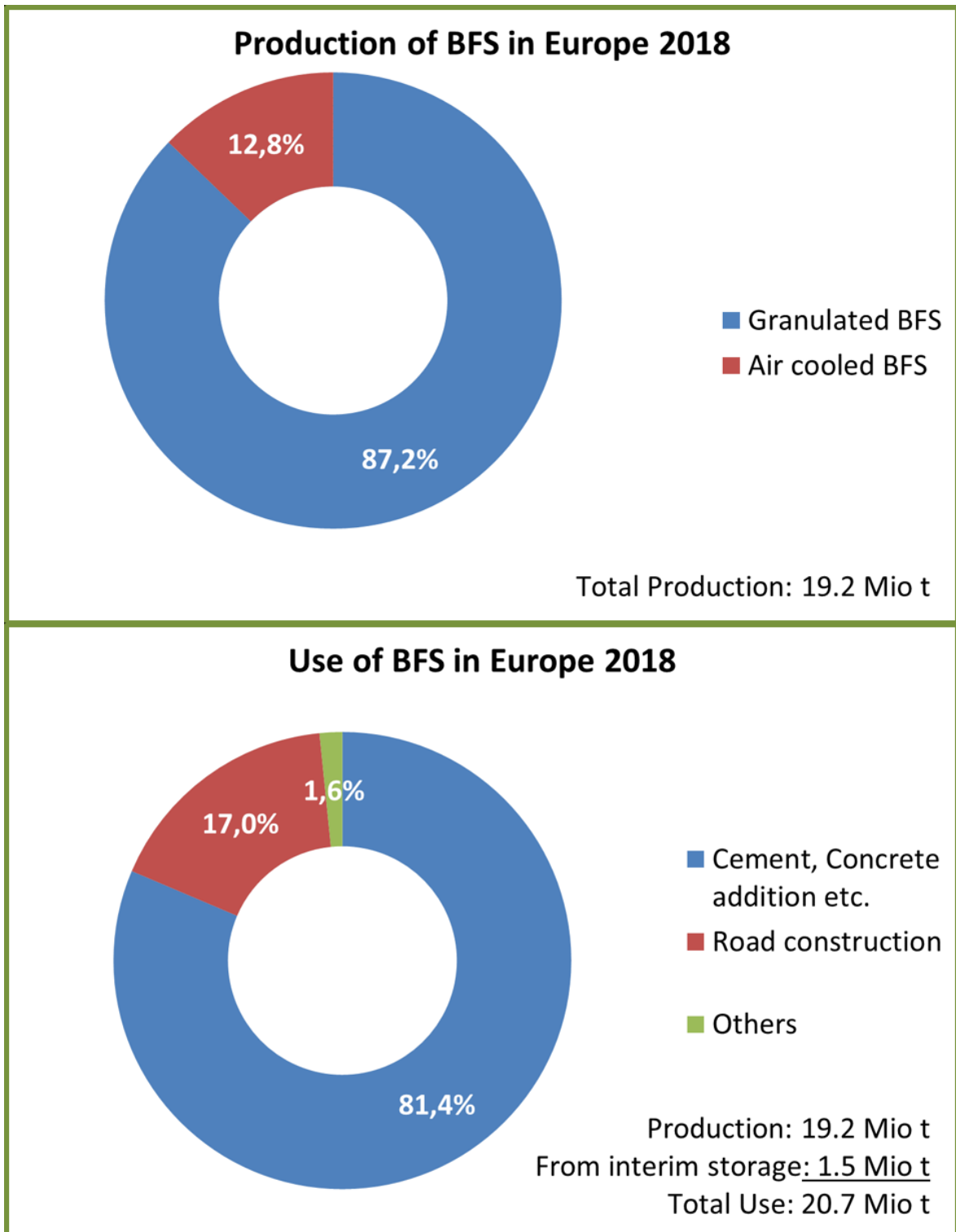
Suuri määrä jätekuonaa syntyy rauta- ja teräsyrietysten tuotantoprosesseissa ja sen uudelleen käyttö on näille yrityksille erittäin tärkeää. Yritysten osalta, jotka käyttävät masuunia prosesseissaan, masuunikuonan osuus on yli 50%. Tällä hetkellä vesijäähdytetty masuunikuona jalostetaan (BFWS blast furnace watered slag) Kiinassa. Nyt vesijäähdytetystä masuunikuona jauheesta (BFWSP blast furnace watered slag powder) on vähitellen tulossa tärkeä tekninen polku masuunikuonan hyödyntämisessä.²² Tämä vesikuonajauheprojekti osuu hyvin yhteen suuren raaka-aine ja tuotte kysynnän kanssa.

Rauta- ja teräsyrietyksille vesikuonajauhehanke voi edistää kiertotalouden liiketoiminnan kehittämistä ja saada näin aikaan myös tarpeellisia ja hyviä ympäristöetuja. Samaan aikaan talouden näkökulmasta voiton kasvu toisi hyötyä myös yrityksille. Lopuksi rauta- ja teräsyrietykset voivat saada liittymisetuja energiansäästöissä ja kustannusten alentamisessa yhdistyvien tuotantolinjojen kautta.²²

5.3 Masuunikuonan aiheuttamat jätteet ja niiden kemiallinen käsittely

Masuunikuonaa on pitkään kohdeltu teollisuuden sivutuotteena tai yksinkertaisesti jätteenä.²³ Masuunikuona voidaan kuitenkin käsitellä edelleen moniin käyttötarkoituksiin ja varsinkin nykyaikana, kun kiertotalouden rooli on ollut

kasvussa ympäri maailmaa, olemme nähneet edistystä kuonan uudelleen käytössä, kuten kuvasta 3. näemme. Tästäkin huolimatta parannettavaa löytyy.



Kuva 3. Masuunikuonan tuotanto ja käyttö Euroopassa vuonna 2018.²⁴ [Julkaistu EUROSLAGIN luvalla. © 2019 EUROSLAG]

5.3.1 Hukkalämpöenergia ja sen talteenotto (WHER waste heat energy recovery)

Teräksen valmistuksen sivutuotteena sula kuona (35%) ja kuumat jätepakokaasukaasut (10%) ovat suurimmat hukkalämpöenergian lähteet.²⁵ Tätä valtavaa lämpö määrää ei kuitenkaan ole kierrätetty hyvin koko terästeollisuudessa kehittymättömien lämmöntalteenottotekniikoiden seurauksena.

Viimeaikaiset kehittyvät teknologiat ovat mahdollistaneet erilaisia kemiallisia tekniikoita ja menetelmiä hukkalämmön hyödyntämiseksi. Metaanin reformointireaktiossa metaanin ja vesihöyryn seoskaasua käytettiin nestekuonan jäädyttämiseen ja rakeistamiseen johtaen intensiiviseen lämmönvaihtoon, jolloin kuuma masuunikuona voitiin muuntaa kemialliseksi energiaksi.²⁶

5.3.2 Hiilen talteenotto- ja varastointitekniikat (CCS carbon capture and storage)

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) tunnustetaan yleisesti yhdeksi tärkeimmistä maapallon lämpenemisen ja ilmastonmuutoksen hillitsemisvaihtoehdoista, ja tätä tekniikkaa voitaisiin hyödyntää myös rauta- ja terästeollisuudessa. Rauta- ja terästuotanto ovat suuria tuotantoprosesseja, joilla on myös suhteellisen korkeat hiilidioksidi pitoisuudet, joista osan aiheuttaa kuonan muodostumisreaktio.²⁷

Kemialliset liuottimet soveltuvat hyvin CO₂:n poistamiseen perusteellisesti. Kemialliset absorptioprosessit ovat kuitenkin kalliita johtuen suuresta lämpöenergiamäärästä, joka tarvitaan liuottimen ja CO₂:n välille muodostuneiden vahvojen sidosten rikkomiseksi.²⁸ Amiinit ovat yleisimpiä kemiallisia liuottimia hiilidioksidin talteenottoon, jotka omaavat korkean sieppaustehokkuuden ja selektiivisyyden. Venäjä käytti monoetanoliiamiiniliuosta (MEA) CO₂:n poistamiseksi masuunikaasusta.²⁹ MEA:lla on kuitenkin joitain haittoja, kuten laitteiden korroosio, liuottimien hajoaminen, alhainen hiilidioksidikuormituskyky, suuri lämpöenergiankulutus liuottimen regeneroinnin aikana sekä liuottimen hajoamistuotteiden poistaminen ja hävittäminen.³⁰

6. YHTEENVETO

Tavaran ja materiaalien kierrätys on ollut puhuttu asia jo vuosikausia, mutta vasta viime vuosien aikana on kiertotaloudestakin alkanut kehittyä merkittävää liiketoimintaa. Enää pelkkä tehtaiden sisäinen materiaalien uudelleenkäyttäminen ei ole tarpeeksi. Nykyään teollisuuden sivuvirroista, kuten kuonasta, voidaan uusien tekniikoiden ja teknologian avulla tehdä täysin uusia materiaaleja. Kiertotalouden näkökulmasta masuunikuona ei ole pelkästään välttämätön paha, vaan myös arvokas raaka-aine, jonka avulla voidaan säästää luonnonvaroja. Tämän lisäksi teollisuus hyötyihin kuuluu myös kustannuksien väheneminen jättemateriaalien kierrätyksessä ja ympäristönsuojelussa.

Kiertotalous on nopeasti kehittymässä maailmanlaajuisesti, kun yritykset ja hallitukset yhä enemmän tunnustavat sen potentiaalia taklata ilmastonmuutoksen perimmäisiä syitä ja muita globaaleja haasteita samalla luoden uusia ja parempia kasvumahdollisuuksia. Ratkaisuna, joka voi laajentua nopeasti, kiertotalouden merkitys on tullut selvemmäksi vasta viimeaikaisissa keskusteluissa talouden uudistumisesta.

Tulevaisuudessa masuunikuonan ja muiden teollisuusjätteiden käyttäminen ja kehittäminen uusiin tarkoituksiin tulee todennäköisesti olemaan vain nousussa. Uudenlaisen käytön innovointi voi myös vihdoinkin tuoda globaalisti toimivia ratkaisuja pitkäaikaisiin ympäristöllisiin ja taloudellisiin haasteisiin.

7. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Treptow, R., Luckner, J., "The Iron Blast Furnace: A Study in Chemical Thermodynamics.", *Journal of Chemical Education*, **1998**, 75, 43–47.
2. Peacey, J. G., Davenport, W.G., *The Iron Blast Furnace: Theory and Practice*, Pergamon Press, **1979**, 1–30.
3. Merox, "Maa- ja tienrakennustuotteet", Rautaruukki OYJ, **2016**.
[Viitattu 17.12.2020]
<https://www.merox.fi/download-center>
4. Aula, M., Haapakangas, J., Heikkilä, A., Iljana, M., "Some Environmental Aspects of BF, EAF and BOF.", *University of Oulu, Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering*, **2012**, 1–85.
5. Liu, W., Yin, S., Luo, D., Wang, L., Li, C., "Optimising the recovery of high-value-added ammonium alum during mineral carbonation of blast furnace slag", *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, 774, 1151-1159.
6. Francis, A. A., "Conversion of Blast Furnace Slag into New Glass-Ceramic Material.", *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 2819–2824.
7. Levonmäki, M., and Hartikainen, H., "Agricultural use of slag.", *TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects*, 1, Luleå, Sweden, **2002**, 451–458.
8. Branca, T., Colla, V., "Possible Uses of Steelmaking Slag in Agriculture: An Overview.", *Material Recycling - Trends and Perspectives*, **2012**, 335–356.
9. REX, M., "Environmental aspects of the use of iron and steel slags as agricultural lime.", *The Third European Slag Conference*, Keyworth, Nottingham, UK, **2002**, 137–150.
10. Ghosh, S., Das, M., Chakrabarti, S., Ghatak, S., "Development of ceramic tiles from common clay and blast furnace slag.", *Ceramics International*, **2002**, 28, 393–400.
11. British Geological Survey, Deloitte Sustainability, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, "Study on the Review of the List of Critical Raw Materials: Final Report.", Publications Office of the European Union, **2017**.

[Viitattu

16.12.2020]

op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/08fdab5f-9766-11e7-b92d-01aa75ed71a1/language-en

12. Emsley, J., *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, 2, Oxford University Press, New York, **2011**.
13. Hiltunen, L., Forsman, K., Virtanen, E., Sipilä, A., Kallio, R., Peltoniemi, R., *Terästeollisuuden kuonat perunanviljelyssä, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus*, **2007**.
14. Hiltunen, R., Hiltunen, A., "Environmental aspects of the utilization of steel industry slags", *International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 7*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, **2004**, 357–361.
15. Ali, M. T., Shahram, S. H., "Converter slag as a liming agent in the amelioration of acidic soils", *International Journal of Agriculture and Biology*, **2007**, 9, 715-720.
16. Anderson, W. B., Parkpian, P., "Plant availability of an iron waste product utilized as an agricultural fertilizer on calcareous soil.", *Journal of Plant Nutrition*, **1984**, 7, 223–233.
17. Barišić, I., Dimter, S., Netinger, I., "Possibilities of application of slag in road construction", *Technical Gazette*, **2010**, 17, 523–528.
18. Ruukki, "Masuunihiekka", Ruukki Metals Oy, **2013**.
[Viitattu 17.12.2020]
<https://www.rakennustieto.fi/tarviketieto/tuotekortit/38464.html>
19. Ulubeyli, G. C., Artir, R., "Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of Some Construction Wastes", *World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship*, Elsevier Ltd., **2015**, 2191–2198.
20. Kostura, B., Kulveitov, H., Juraj, L., "Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions", *Water Research*, **2005**, 39, 1795–1802.
21. Dimitrova, S., Mehandgie D., "Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag.", *Construction and Building Materials*, **1996**, 1, 191–193.
22. Feng, J., Hongliang, Z., Rongan, Z., "Discussion of blast furnace slag recycling of a factory", *The 27th Chinese Control and Decision Conference*, Qingdao, **2015**, 5663-5666.

23. Reddy A. S., Pradhan R. K., Chandra S., "Utilization of basic oxygen furnace (bof) slag in the production of a hydraulic cement binder", *International Journal of Mineral Processing*, **2006**, 79, 98–105.
24. Euroslag, *Statistics 2018* - Euroslag, <https://www.euroslag.com/products/statistics/statistics-2018/> (haettu 17.12.2020).
25. Zhang, X., Zhou, S., "The prospect of sensible heat recovery of blast furnace slag", *The 7th China iron and steel annual meeting proceedings*, **2009**.
26. Kasai, E., Kitajima, T., Akiyama, T., Yagi, J., Saito, F., "Rate of methane-steam reforming reaction on the surface of molten BF Slag: for heat recovery from molten slag by using a chemical reaction", *ISIJ Int*, **1997**, 37, 1031–1036.
27. Demailly, D., Quirion, P., "European emission trading scheme and competitiveness: a case study on the iron and steel industry", *Energy Econ*, **2008**, 30, 2009–2027.
28. Gielen, D., "CO₂ removal in the iron and steel industry", *Energy Conversion and Management*, **2003**, 44, 1027–1037.
29. Tseitlin, M. A., Lazutkin, S. E., Styopin, G. M., "A flow-chart for iron making on the basis of 100% usage of process oxygen and hot reducing gases injection", *ISIJ Int*, **1994**, 34, 570–573.
30. Davidson, R. M., "Post-combustion carbon capture from coal fired plants: solvent scrubbing", *London: IEA Clean Coal Centre*, **2007**.