

CO₂NCRETE SOLUTION

– Report Q1/2020, Kirjallisuusreferaatti (kompakti)



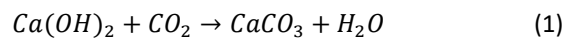
Sementtiteollisuuden ympäristövaikutukset

Hiilidioksidin (CO₂) pitoisuus ilmakehässä on kasvanut merkittävästi teollistumisen alkamisesta saakka. Pitoisuus on kasvanut jopa 40 % esiteolliseen aikaan verrattuna; n. 280 promillesta n. 406 promilleen vuonna 2017. Nykyinen CO₂-pitoisuuden kasvu on n. 2,2 promillea vuodessa, minkä odotetaan nostavan maapallon keskilämpötilaa 2-3 C°, kun pitoisuus saavuttaa 450 promillea vuoteen 2050 mennessä.

Betonia on käytetty useissa eri muodoissa yli 2000 vuoden ajan ja se on maailman käytetyin rakennusmateriaali; n. 25 miljardia tonnia betonia käytettiin vuoden 2009 aikana ja kulutus on kasvanut koko ajan. Sementin valmistus aiheuttaa globaalisti 5-8 % kaikista kasvihuonekaasuista, joista 50-70 % syntyy kalkkikiven kalsinoinnissa.

Suomessa tuotetaan n. 1,5 miljoonaa tonnia sementtiä vuosittain, mikä tarkoittaa n. 1,2 miljoonaa tonnia klinkkeriä. Tästä aiheutuvat päästöt ovat kalsinoinnin osalta n. 0,6 miljoonaa tonnia vuodessa, mikä tarkoittaa n. 0,9 miljoonan tonnin kokonaispäästöjä. Tämä on n. 1,3 % kaikista Suomen kasvihuonepäästöistä.

Kalsinointireaktion tuotos ei kuitenkaan ole stabiili ja kovettunut sementti reagoi ilmakehän CO₂:n kanssa käänteisessä reaktiossa, jota kutsutaan karbonatisaatioksi (kuvattuna yhtälössä 1), jossa kalsiumhydroksidi (Ca(OH)₂), eli sammutettu kalkki, reagoi hiilidioksidin kanssa ja muodostaa kalsiumkarbonaattia, eli kalkkikiveä (CaCO₃). Yleisellä tasolla kyseinen reaktio on yksinkertainen, mutta todellisuudessa useat välivaiheet tekevät siitä varsin kompleksin ja se on erittäin olosuhdeherkkä; mutta selvää on, että betonin sementti absorboi ilmakehästä hiilidioksidia.



Betonikemia ja karbonatisaatio

Betoni on sementistä, hienosta ja karkeasta täyteaineesta sekä vedestä koostuva komposiittimateriaali. Kemiallisia lisäaineita käytetään tapauskohtaisesti betonin ominaisuuksien säätelyyn sekä vaihtoehtoisia materiaaleja korvaamaan sementtiklinkkeriä. Hydrataatio on kemiallinen reaktio sementin ja veden välillä, joka aiheuttaa betonin kovettumisen.

Kalkkikivi koostuu pääosin kalsiumkarbonaatista ja se on sementtiklinkkerin pääasiallinen ainesosa (n. 95 %). Valmistuksessa raakamateriaalit kuumennetaan lähelle 1000 °C:tta, jolloin kalkkikivi kalsinoituu. Tämän jälkeen raaka-aineet siirretään klinkkeriuuniin, jossa sen lämpötila nousee 1450 °C:een. Tämä vaihe valmistuksessa, kalsinointi ja poltto, on suurin hiilidioksidilähde betoniteollisuudessa.

Klinkkeri koostuu n. 65 %:sti kalsiumoksidista (CaO), josta suurin osa on peräisin kalkkikivestä, eli kalsiumkarbonaatista (CaCO₃). Olettaessa, että kaikki CaO on peräisin CaCO₃:sta, yhden klinkkeritonnin valmistuksen kalsinoinnissa vapautuu 510 kg hiilidioksidia. Näin ollen tämän vaiheen päästöt ovat luokkaa 670-770 kg CO₂:a klinkkeritonnia kohden.

Hydratoituneen sementin altistuessa ilmalle, alkaa se reagoimaan ilmassa olevan hiilidioksidin kanssa ilmiössä, jota kutsutaan karbonatisaatioksi. Ilmiö alentaa betonin pH-arvoa, mistä syystä sitä on tutkittu hyvinkin paljon mutta raudituskorroosion kontekstissa. Hiilidioksidin absorptio betoniin on siis ollut pitkään tunnettua mutta vasta viime aikoina tämä on tunnustettu potentiaalisena hiilinieluna.



Betonin CO₂-sitomiskapasiteetti

Teoriassa kaikki kalsiainnissa vapautunut hiilidioksidi voi absorboitua takaisin sementtiin ja muodostaa stabiilia kalsiumkarbonaattia ja tämä voi hyvinkin olla tilanne geologisella aikajänteellä tarkastellessa. Kuitenkin tutkimuksista voidaan todeta, että näin ei ehdi tapahtumaan normaalin betonirakenteen käyttöiän puitteissa.

Karbonatisaation yksinkertaistetusta reaktioyhtälöstä, $CO_2 + CaO = CaCO_3$, voidaan helposti todeta, että komponenttien stoikiometrinen suhde on 1:1; yhden $CaCO_3$ molekyylin muodostamiseen kuuluu yksi CaO- ja yksi CO_2 -molekyyli. Suuren osan kirjallisuutta mukaan karbonatisaatiolle altis CaO osuus sementissä on n. 72 % (mikä tarkoittaa n. 350 kg CaO/1 tonni klinkkeriä).

Karbonatisaatiomekanismit ja -kinetiikka

Karbonatisaatioreaktio on erittäin herkkä altistumisympäristölle ja betonin ominaisuudet kontrolloivat CO_2 :n diffuusiota materiaalin läpi. Vettä on oltava läsnä, jotta reaktio voi tapahtua mutta liika vesi huokosissa tukkii kaasun pääsyn rakenteeseen. Suurimpaan karbonatisaationopeuteen päästään suhteellisen kosteuden ollessa 60-80 % betonin sisällä.

Fick:n diffuusiolakia voidaan käyttää kuvaamaan karbonatisaation reaktiokinetiikkaa. Karbonatisaatiokerroin, jota usein kutsutaan k-arvoksi, ottaa huomioon oleelliset reaktioon vaikuttavat parametrit betonin ominaisuuksista ja olosuhteista, jolloin karbonatisaation etenemistä voidaan kuvata yksinkertaisella yhtälöllä:

$$d_c = k\sqrt{t} \quad (7)$$

, jossa d_c on karbonatisaatorintaman syvyys, k on karbonatisaatiokerroin (k-arvo) ja t on aika vuosina. K-arvolla huomioidaan tärkeimmät vaikuttavat ominaisuudet betonissa ja altistusolosuhteissa ja näin ollen hyvä arvio sitoutuneen hiilidioksidin määrästä voidaan laskea.

Karbonatisaatio on pintailmiö, joten altistuneen rakenteen pinta-ala tulee tietää, jotta voidaan laskea sitoutuneen CO_2 :n määrä. Betonin ominaisuudet sekä altistumisympäristö tulee olla tiedetty. Parametrit, kuten sideaineet, lisäaineet, pinnoitteet ja CO_2 -pitoisuus antavat k-arvolle lisäkertoimia. K-arvomatriisi eri betonityypeille, eri olosuhteissa on esitetty alla taulukossa 1.

Taulukko 1: k-arvoja eri puristuslujuisille betoneille eri olosuhteissa.

Strength	<15 Mpa	15-20 Mpa	25-35 Mpa	>35 Mpa	
Exposed	5	2,5	1,5	1	[mm/a ^{0,5}]
Sheltered	10	6	4	2,5	[mm/a ^{0,5}]
Indoors	15	9	6	3,5	[mm/a ^{0,5}]
Wet	2	1	0,75	0,5	[mm/a ^{0,5}]
Buried	3	1,5	1	0,75	[mm/a ^{0,5}]

Kierrätysbetonin karbonatisaatio

Luonnollinen karbonatisaatio tapahtuu betonin pinnasta lähtöisin. Koska prosessi hidastuu ajan myötä ja lopulta lähestyy nollaa, betonin murskaaminen ja kierrätys paljastaa runsaasti reagoimatonta betonipintaa alttiiksi CO_2 :lle. Suuri osa sementtipastasta pulveroituu murskauksessa, joten karbonatisaatiolle altis pinta-ala on suurempi kuin varsinaisten sorapartikkeleiden pinta-ala. Tämä mahdollistaa yhä suuremman hiilidioksidimäärän sitoutumisen betonimurskaan. Betonimurskassa pätevät samat lainalaisuudet kuin muutenkin karbonatisaatioissa, joten jo mainitut parametrit alkuperäisen betonin ominaisuuksien ja altistusympäristön suhteen tulee ottaa huomioon. Useat tutkimukset todentavat, että oletus pienempien partikkeleiden nopeammasta karbonatisoitumisesta pitää paikkansa.



Tutkimuksia betonista hiilinieluna

Betonin hiilidioksidin sitouttamista käsittelevissä tutkimuksissa on suurtakin vaihtelua tuloksissa, mikä juontaa juurensa karbonatisaation kompleksisuuteen ilmiönä. Itse reaktio on hyvin herkkä karbonatisoituvan betonin ominaisuuksille sekä sen altistusolosuhteille.

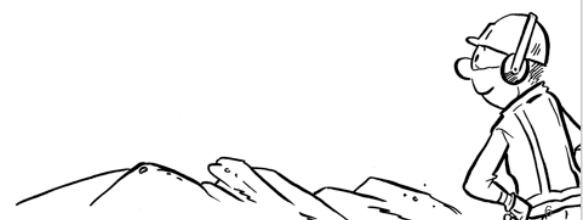
Jotain eroavaisuuksia löytyy siitä, kuinka paljon sementissä olevasta CaO:sta on mahdollista karbonatisoitua; suhde, jota kutsutaan karbonatisoitumisasteeksi. Esimerkiksi Felix & Possan sanovat tutkimuksessaan (2018), että 100 % sementin CaO:sta voi karbonatisoitua, kun taas Galan & al.:n mukaan vain 20 % rakenteen CaO:sta karbonatisoituu. Kuitenkin suurin osa tutkimuksista on linjassa, että eri faaseihin sitoutuneesta CaO:sta sementissä 70-75 % karbonatisoituu.

Vertailtaessa eri tutkimusten tuloksia CO₂:n sitoutumisesta, pitää huomiota kiinnittää käytettyyn laskentatapaan. Tuloksia voidaan ilmaista nykyisen rakennuskannan tapahtuneena absorptiona käytetyn sementin päästöjen suhteen tai vaikka kuluvana vuonna käytetyn sementin päästöihin verrattuna. Xi & al. tutkivat globaalisti olemassa olevan rakennuskannan sitomaa hiilidioksidin määrää suhteessa käytetyn sementin kalsinoinnin päästöihin ja totesivat 43 %:a hiilidioksidista sitoutuneen. Andersson & al. tutkivat puolestaan vuonna 2013 tuotetun sementin päästöjä suhteessa sinä vuonna olemassa olevan rakennuskannan karbonatisaatioon ja totesivat, että 27 % kalsinoinnin ja 17 % kokonaispäästöistä sitoutuu.

Betonin elinkaari voidaan myös ottaa tarkasteluun, jolloin tiettyä sementtimäärää seurataan synnystä hautaan ja CO₂-tasapainoa analysoidaan. Nämä laskelmat antavat hyvän kuvan betonin pitkän aikavälin ympäristökuormituksesta ja niiden avulla voidaan myös ymmärtää optimoidun kierrätysvaiheen vaikutus hiilitasapainoon. Kjellsen & al. totesivat tutkimuksessaan, että 57 % kalsinoinnissa vapautuneesta CO₂:sta voi sitoutua takaisin sementtiin, kun rakenteen käyttöikä on 70 vuotta ja murskauksen jälkeinen vaihe 30 vuotta. Possan & al.:n mukaan 40-90 % kalkin polton päästöistä absorboituisi rakenteeseen 100 vuoden elinkaarella, riippuen käytetystä betonityypistä.

Betoni kierrätysvaihe onkin oleellinen betonin hiilinielun kannalta. Murskattaessa paljastuu merkittävästi karbonatisoitumatonta pinta-alaa ja riittävän pienillä partikkeleilla ja riittävällä altistusajalla voidaan saada kalsinointivaiheen päästöistä talteen jopa 80 %. Elinkaarilaskelmissa, riippuen murskauksen ja toisen käyttövaiheen muuttujista, saadaan betonin hiilinielua kasvatettua jopa yli kaksinkertaiseksi.

Taulukossa 5 on kerätty eri tutkimusten tuloksia hiilidioksidin sitoutumisesta betoniin. Suora vertailu on haastavaa, koska laskentatavat poikkeavat jonkin verran toisistaan. Kuitenkin selkeästi on havaittavissa, että betoni muodostaa suuren potentiaalisen hiilinielun, jota voidaan entisestään vahvistaa oikeanlaisilla kierrätys- ja käyttömenetelmillä.



Reference	Absorption	Total	Time		Point of View	Details
	Calcination		Service life	Post demo		
Andersson & al., 2013	27 %	17 %	x	-	Life Cycle	70 % carbonation degree
Byrne & Nolan, 2016	15 %	9 %	8 weeks	-	-	
Collins, 2013	55-65 %	34-41 %	x	x	Life Cycle	75 % carbonation degree
Engelsen & al., 2005	60-80 %	38-50 %	x	x	Life Cycle	carbonation degree in RCA 60-90 %
Engelsen & al., 2016	24 %	15 %	100 a	100 a	Uptake by existing concrete	70 % carbonation degree
Engelsen & Justnes, 2014	24 %	15 %	100 a	100 a	Life Cycle	
Felix & Possan, 2018	74 %	46 %	70 a	30 a	Life Cycle	100 % carbonation degree
Fitzpatrick & al., 2015	16 %	10 %	100 a	-	Life Cycle	
Jacobsen, 2001	11 %	7 %	x	x	Uptake by existing concrete	60 % carbonation degree
Kaliyavaradhan & Ling, 2017	53 %	33 %	x	x	Life Cycle	11 kg CO ₂ / 1 ton RCA ; 270 kg CO ₂ / 1 ton cement uptake
Kikuchi & Kuroda, 2010	38 %	24 %	x	3 months	Life Cycle	11 kg CO ₂ / 1 ton RCA uptake
Kim & Chae, 2016	16,5 %	11,2 %	40 a	-	Life Cycle	
Kjellsen & al., 2005	57 %	30 %	70 a	30 a	Life Cycle	75 % carbonation degree
Leemann & Hunkeler, 2016	8-21 %	8-21 %	x	x	Life Cycle	50 % carbonation degree
Piqueras & Gonzales, 2014	35 / 75 %	22 / 47 %	x	x	Life Cycle	
Possan & al., 2016	40-90 %	40-90 %	70 a	30 a	Life Cycle	
Xi & al., 2016	43 %	27 %	35-70 a	x	Uptake by existing concrete	75 % carbonation degree
Zhang & Wang, 2014	27-50%	17-31 %	85-115 a	-	Life Cycle	

Lähteet

Andersson & al., 2013	Calculating CO2 Uptake for Existing Concrete Structures during and after service life	Environmental science & technology 2013, 47, 11625-11633
Betonitekniiikan oppikirja, 2018		
Byrne & Nolan, 2016	Preliminary investigation into the rate of carbonation of concrete blocks under normal production yard conditions	
Collins, 2013	2nd generation concrete construction: carbon footprint accounting	Engineering, construction and architectural management, vol. 20, no. 4, pp. 330-344.
Engelsen & al., 2005	Carbon Dioxide uptake in demolished and crushed concrete	Nordic Innovation Centre Project 03018, ISSN: 0801-6461, ISBN: 82-536-0900-0
Engelsen & al., 2016	The quantity of CO2 bound by concrete carbonation in norway	Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Las Vegas, USA, August 7-11, 2016
Engelsen & Justnes, 2014	CO2-binding by concrete (summary of the state of the art and an assesment of the total binding of CO2 by carbonation in the norwegian concrete stock)	Rapport 'CO2 binding by Concrete', Rapport nr. SBF2014A0019, SINTEF Building and Infrastructure, 2014
Felix & Possan, 2018	Balance Emissions and CO2 uptake in concrete structures: simulation based on the cement content and type	Ibracon structures and materials journal, Volume 11, Number 7 (February 2018) p. 135 – 162 • ISSN 1983-4195
Fitzpatrick & al., 2015	Sequestration of carbon dioxide by concrete infrastructure: a preliminary investigation in ireland	
Galan & al, 2010	CO2 sink effect of concrete carbonation	Coventry university and the univeristy of wisconsin milwaukee centre for by-products utilization, 2nd international conference on sustainable construction materials and technologies, june 28-june 30, 2010, ISBN: 978-1-4507-1488-4
Jacobsen, 2001	Binding of CO2 by carbonation of Norwegian Concrete	CANMET/ACI three day symposium on sustainable development and concrete technology, San Francisco, USA, September 16 – 19 2001, ver. Nov-7-2000
Kaliyavaradhan & Ling, 2017	Potential of CO2 Sequestration Through Construction and Demolition (C&D) waste - An Overview	
Kikuchi & Kuroda, 2010	Carbon Dioxide uptake in demolished and crushed concrete	Journal of advanced concrete technology vol. 9, No. 1, 115-124, February 2011
Kim & Chae, 2016	Evaluation analysis of the CO2 emissions and absorption life cycle for precast concrete in korea	
Kjellsen & al., 2005	The CO2 balance of concrete in a life cycle perspective	Nordic Innovation Center project no. 03018, 2006. ISBN: 87-7756-758-7
Lagerblad, 2006	Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle - State of the Art	Nordic Innovation Center project no. 03018, 2006. ISBN 91-976070-0-2 / ISSN 0346-8240
Leemann & Hunkeler, 2016	Carbonation of concrete: assessing the CO2 uptake	cemsuisse-project 201602, 2016
Piqueras & Gonzales, 2014	Life-cycle greenhouse gas emissions of blended cement concrete including carbonation and durability	International Journal of Life Cycle Assessment. 19(1):3-12. doi:10.1007/s11367-013-0614-0.
Possan & al., 2016	CO2 uptake by carbonation of concrete during life cycle of building structures	J Build Rehabil (2016) 1:7, DOI 10.1007/s41024-016-0010-9
www.betoni.com		
Xi & al., 2016	Substantial Global carbon uptake by cement carbonation	Nature Geoscience, published 21 novemver 2016
Zhang & Wang, 2014	Life cycle Assessment of CO2 Emission of Concrete Considering Carbonation and Structural Element Types	The 2016 Structures Congress (Structures16) Jeju island, Korea, August 28-September 1, 2016