

Leevi Uutela

HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO TERÄKSEN TUOTANNOSSA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Lassi Raami
Joulukuu 2021

TIIVISTELMÄ

Leevi Uutela: Hiilidioksidin talteenotto teräksen tuotannossa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Joulukuu 2021

Tämän työn tavoitteena on tutkia, miten hiilidioksidin talteenottoa voidaan hyödyntää teräksen tuotannossa. Suomen tavoitteena on olla hiilineutraali vuoteen 2035 mennessä, kun taas EU:lla sama tavoite on vuoteen 2050 mennessä. Teräksen valmistus ja etenkin rautamalmin pelkistäminen raakaraudaksi tuottaa paljon hiilidioksidia. Vuonna 2020 metalliteollisuuden prosessiperäiset kasvihuonepäästöt kattoivat 8,6 % päästökaupan piiriin kuuluvista päästöistä Suomessa. Suurin osa näistä päästöistä syntyi raudan ja teräksen tuotannosta.

Terästä voidaan valmistaa monella tavalla ja jokaiseen näistä tavoista liittyy useita vaiheita. Terästehtaan savukaasut ovat hajautuneet useisiin lähteisiin, mikä tekee kaiken hiilidioksidin talteenotosta lähes mahdotonta. Tämän lisäksi savukaasuilla on vielä käyttöarvoa terästehtaalla. Prosessien savukaasut voivat sisältää palamattomia hiilivetyjä ja hiilimonoksidia, joten niillä on vielä lämpöarvoa. Näitä savukaasuja yleensä käytetään terästehtaan muissa toiminnoissa ja energiantuotannossa. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan yleisimpiä teräksen valmistustapoja: masuunia ja emäshappimellotusta, valokaariuunia, suorapelkistystä ja sulapelkistystä.

Hiilidioksidin talteenotossa tässä työssä keskitytään talteenoton termodynaamiseen näkökulmaan ja kolmeen talteenottomenetelmään: absorptioon, adsorptioon ja membraanisuodatukseen. Talteenoton termodynamiikkaa tarkastellessa voidaan huomata, että talteenottoon tarvittava energia riippuu vahvasti hiilidioksidin mooliosuudesta ja lämpötilasta. Talteenottomenetelmistä kaikilla kolmella on teollisia sovelluksia, mutta etenkin membraanisuodatus on vielä tutkimuksen alainen teknologia. Jokaisella talteenottomenetelmällä on omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Joissain tapauksissa talteenottomenetelmien yhdistelmät saattoivat toimia yksittäistä talteenottomenetelmää paremmin.

Infrastruktuuri hiilidioksidin kuljetukselle ja loppusijoitukselle on vähäistä. Hiilidioksidi loppusijoitetaan siihen soveltuviin geologisiin muodostumiin ja vanhoihin öljykenttiin. Suomessa ei ole hiilidioksidin loppusijoitukseen soveltuvia paikkoja, vaan lähimmät tällaiset paikat löytyvät Pohjois-Saksasta, Pohjois-Puolasta, Tanskasta ja Norjasta. Tämä tarkoittaa, että hiilidioksidi tulisi kuljettaa Suomesta pois kaasuputkea pitkin tai meriteitse.

Avainsanat: Hiilidioksidin talteenotto, CC, CCS, teräksen tuotanto

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO	4
2.1 Teräksen tuotanto	4
2.1.1 Masuuni ja emäshappimellotus	5
2.1.2 Valokaariuuni	6
2.1.3 Suorapelkistys	7
2.1.4 Sulapelkistys	8
2.2 Talteenoton termodynaaminen näkökulma	8
2.3 Talteenottomenetelmät	11
2.3.1 Absorptio nesteiden avulla	12
2.3.2 Adsorptio kiinteisiin aineisiin	13
2.3.3 Suodatus membraanien avulla	15
2.4 ULCOS ja teräksen tuotannon kehitysprojektit	16
3. TALTEENOTON SOVELTAMINEN	18
3.1 Masuuniprosessi	18
3.2 Muut teräksen valmistusprosessit	21
3.3 Terästehtaan päästöjen savukaasujen koostumus	22
3.4 Hiilidioksidin kuljetus ja loppusijoitus	24
4. YHTEENVETO	26
LÄHTEET	29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

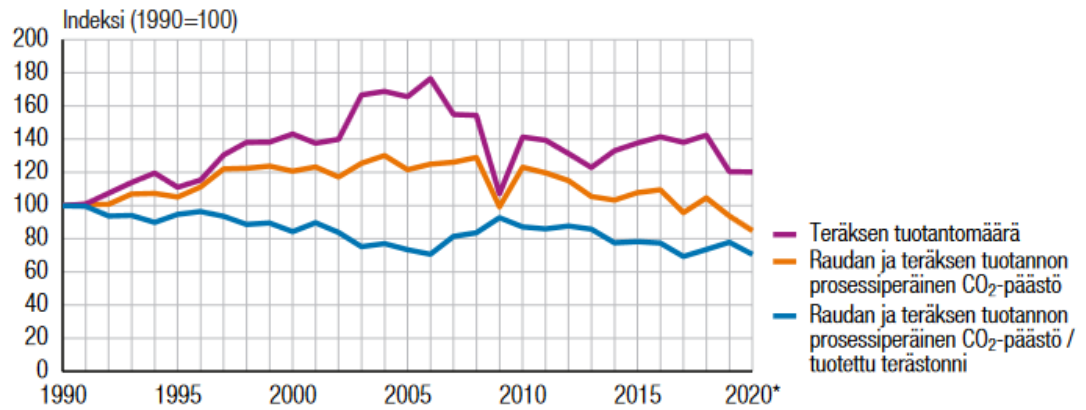
CA	selluloosa-asetaatti
CHP	engl. combined heat and power plant, yhdistetty lämmön ja sähkön tuotantolaitos
LD-prosessi	Linz-Donawitz-prosessi
MEA	monoetanoliamiini
MOF	engl. metal-organic framework, metalliorganiset tukirakenteet
PES	polyeetterisulfoni
PI	polyamidi
PSA	engl. pressure swing adsorption
PSf	polysulfoni
TGR-BF	engl. top gas recycling blast furnace
TSA	engl. temperature swing adsorption
ULCOS	engl. ultra-low CO ₂ steelmaking
VPSA	engl. vacuum pressure swing adsorption

1. JOHDANTO

Suomella on tavoitteena olla hiilineutraali vuoteen 2035 mennessä ja EU:lla 2050 mennessä. Tilastokeskuksen [1] raportin mukaan vuonna 2020 Suomen kasvihuonepäästöt olivat noin 48,3 miljoonaa tonnia hiilidioksidiekvivalenttia. Suomi on sitoutunut noudattamaan EU:n ilmastopakettia sisältöä, jossa EU pyrkii vähentämään kasvihuonepäästöjään 20 % vuodesta 2005 vuoteen 2020 mennessä. Pakettiin kuuluu EU:n päästökauppadirektiivi ja niin kutsuttu taakanjakopäätös, jossa määritellään päästökaupan ulkopuolella olevat päästötavoitteet. Päästökauppadirektiivissä määritellään, että päästöoikeudet vähenevät 21 % vuosien 2005 ja 2020 välisenä aikana. Taakanjakodirektiivin mukaan suomen on tarkoitus pienentää päästökaupan ulkopuolisia kasvihuonepäästöjä 16 %. Vuonna 2020 Suomen päästökaupan ulkopuolisten kasvihuonepäästöjen määrä oli ennakkotietojen mukaan 28,6 miljoonaa tonnia hiilidioksidiekvivalenttia.

Terästeollisuuden prosessiperäiset päästöt kuuluvat päästökaupan piiriin. Tilastokeskuksen [1] raportin mukaan vuonna 2020 metallisektorin prosessipohjaiset kasvihuonepäästöt olivat Suomessa 1,7 miljoonaa tonnia hiilidioksidiekvivalenttia. Raportissa arvioidaan suurimman osan näistä päästöistä syntyvän teräksen ja raakaraudan valmistuksesta. Tämä tarkoittaa, että noin 8,6 % päästökaupan piiriin kuuluvista kasvihuonepäästöistä tulee terästeollisuuden prosesseista.

Teräksen tuotannon hiilidioksidipäästöjen pienentämiseksi on tehty useita kehitysprojekteja. Yksi näistä on EU:n ja usean teräsyhtiön rahoittama ULCOS (eng. Ultra-low CO₂ steelmaking) -projekti, joka on ollut käynnissä vuodesta 2004. Projektin tavoitteena on laskea teräksen valmistuksesta aiheutuvat hiilidioksidipäästöt puoleen. [2]



Kuva 1: Teräksen tuotannon prosessiperäisten päästöjen kehitys [1]

Kuvasta 1 voidaan huomata, että teräksen tuotannon hiilidioksidipäästöt terästönä kohti ovat laskeneet noin 25 % vuodesta 1990. Suurin osa maailman teräksestä valmistetaan masuunien avulla [3]. Masuuniprosessin kaksin ja energian tarve on pienentynyt teknologian kehittyessä ja kaksin vaihtamisella toisiin pelkistämisaineisiin, kuten biomassaan ja jätemuoveihin [4, s. 64].

Teräksen tuotanto on merkittävä kasvihuonepäästöjen tuottaja, minkä takia teräksen tuotantoprosessien päästöjen vähentämistä kannattaa tutkia. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi on yksi keino vähentää teräksen tuotannon hiilidioksidipäästöjä. Tämän työn tarkoituksena on tutkia, miten hiilidioksidin talteenottoa voidaan hyödyntää teräksen tuotannossa. Lisäksi työssä tutustutaan terästeollisuuden eri päästölähteisiin ja päästöjen koostumukseen. Tarkoituksena on myös tutkia, miten eri hiilidioksidin talteenottomenetelmät sopivat teräksen tuotantoon.

Työ on jaettu kahteen osaan. Luvussa 2 perehdytään teräksen tuotantoon ja talteenottomenetelmiin yleisellä tasolla. Alaluvussa 2.1 tutustutaan yleisimpien teräksen tuotantomenetelmien toimintaan, kun taas alaluvuissa 2.2 ja 2.3 tarkastellaan hiilidioksidin talteenoton termodynamiikkaa ja perehdytään kolmeen talteenottomenetelmään: absorptioon, adsorptioon ja membraanisuodatukseen. Alaluvussa 2.4 tutustutaan terästeollisuuden kehitysprojekteihin ja niiden kehittämiin uusiin teräksen tuotantomenetelmiin.

Luvussa 3 tarkastellaan talteenoton soveltamista terästehtaalla. Tarkastelu painottuu pääosin masuunia ja emäshappimellotusta käyttäviin terästehtaisiin, mikä on esitetty alaluvussa 3.1. Alaluvussa 3.2 on esitetty lyhyesti, miten hiilidioksidin talteenottoa voidaan hyödyntää muissa teräksen tuotantomenetelmissä. Alaluvussa 3.3 on esitetty masuunia ja emäshappimellotusta käyttävän terästehtaan savukaasujen ominaisuuksia ja verrattu niitä työssä käsiteltyihin hiilidioksidin talteenottomenetelmiin. Alaluvussa 3.4

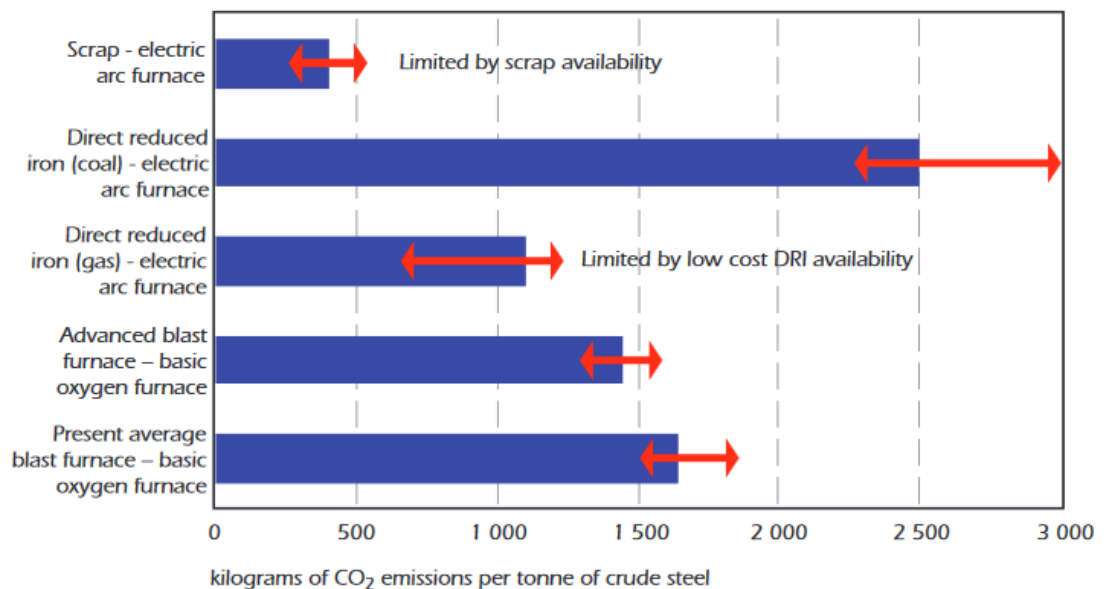
tutustutaan hiilidioksidin kuljetukseen, loppusijoitukseen ja näiden haasteisiin Suomen olosuhteissa.

2. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

Tässä luvussa tutustutaan yleisimpiin teräksen tuotantomenetelmiin ja niiden vaiheisiin. Alaluku 2.1 keskittyy teräksen tuotantoon ja teräksen valmistusmenetelmiin. Alaluvussa 2.2 tarkastellaan hiilidioksidin talteenottoa termodynaamisesta näkökulmasta ja tutkitaan, miten kaasuvirran lämpötila ja hiilidioksidipitoisuus vaikuttavat talteenottoon tarvittavaan energiaan. Alaluvussa 2.3 tarkastellaan eri talteenottomenetelmiä ja niiden ominaisuuksia. Alaluvussa 2.4 tutustutaan terästeollisuuden kehitysprojekteihin ja niiden kehittämiin uusiin teknologioihin.

2.1 Teräksen tuotanto

Terästä voidaan valmistaa usealla tavoilla. Nämä prosessit voivat käyttää raaka-aineenaan teräsromua tai rautamalmin. Rautamalmin pelkistäminen raudaksi tuottaa valtaosan teräksen valmistuksen prosessiperäisistä päästöistä.



Kuva 2: Hiilidioksidipäästöt tuotettua terästonnin kohti eri tuotantomenetelmille [5, s. 108]

Tässä työssä tutustutaan teräksen tuotantoon masuunilla ja emäshappimellotuksella, valokaariuunilla, sulapelkistyksellä ja suorapelkistyksellä. Kuvassa 2 on esitetty prosessien hiilidioksidipäästöjä tuotettua terästonnin kohti. Kuvasta voidaan huomata, että raudan valmistaminen teräsromusta valokaariuunin avulla tuottaa paljon vähemmän hiilidioksidipäästöjä kuin muut menetelmät. Valmistettaessa terästä teräsromusta vältytään hiili- ja energiantensiiviseltä malmin pelkistämiseltä. Menetelmät eivät

kuitenkaan ole vaihtoehtoisia keskenään. Valokaariuuni voi käyttää raaka-aineenaan romuraudan lisäksi osittain masuunista saatua raakarautaa tai suorapelkistettyä rautaa [4 s. 273]. Tämän lisäksi jotkin menetelmät sopivat paremmin tietynlaisiin ympäristöihin. Esimerkiksi raudan suorapelkistys sopii paremmin paikkoihin, joissa on suuret hiilivetyvarannot [6].

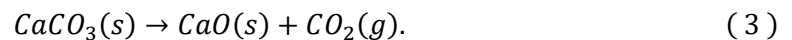
2.1.1 Masuuni ja emäshappimellotus

Terästä voidaan valmistaa useilla tavoilla. Noin 73 % maailman teräksestä valmistetaan malmista masuunin ja emäshappimellotuksen avulla [3]. Emäshappimellotusta kutsutaan myös LD-prosessiksi (Linz-Donawitz-prosessi).

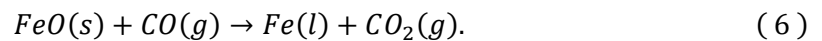
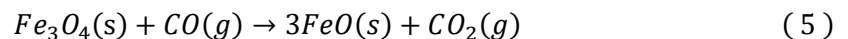
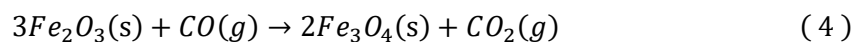
Masuuniprosessissa rautamalmi pelkistetään koksien avulla. Rautamalmia ja koksia asetetaan masuuniin kerroksittain. Masuunissa hiili muuttuu hiilimonoksidiksi



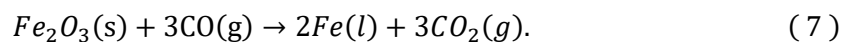
Joskus masuuniin lisätään myös kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia, joka hajoaa korkeassa lämpötilassa kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi



Hajoamisessa syntyvä hiilidioksidi reagoi hiilen kanssa tuottaen lisää hiilimonoksidia kaavan (2) mukaisesti. Hiilimonoksidi pelkistää rautaoksidin raudaksi usean välireaktion tuloksena seuraavasti:



Kokonaisuudessaan rautamalmin ja hiilimonoksidin reaktio on



Masuunista saadaan raakarautaa, joka on raudan ja hiilen eutektista seosta. Raakarauta on liian haurasta käytännön sovelluksiin korkean hiilipitoisuutensa vuoksi. [7, s. 166]

Masuuni käyttää pelkistysreaktiossa polttoaineenaan koksia. Koksi valmistetaan kuivatislaamalla kivihiiltä. Tämä prosessi aiheuttaa myös osan terästehtaan päästöistä. Kuivatislauksesta vapautuvien kaasujen hiilidioksidikonsentraatio on suhteellisen pieni verrattuna esimerkiksi masuunikaasuihin. Ne kuitenkin sisältävät paljon vetyä ja

palamattomia hiilivetyjä. Tätä kaasua voidaan käyttää terästehtaalla muihin prosesseihin ja energiantuotantoon. [5]

Usein malmia ei voida käyttää masuunissa sellaisenaan, vaan se pitää muokata ensin suuremmiksi rakeiksi. Tämä tapahtuu usein sintraamalla tai pellettoimalla malmia. Näissä prosesseissa syntyy jonkin verran saasteita, kuten NO_x, SO₂, HCl ja HF. Prosessit tuottavat myös jonkin verran tomua ja kuluttavat vettä. Usein tehtailla sintraukseen tai pellettien valmistamiseen hyödynnetään koksiiuunin ja masuunin tuottamaa kaasua. [8, s. 94–114, 187–190]

Raudasta saadaan sitkeämpää emäshappimellotuksen avulla. Siinä raakarauta kaadetaan konvertteriin, jossa siihen puhalletaan happea peitsellä. Emäshappimellotuksen ensisijainen tehtävä on vähentää rautaan seostuneen hiilen määrää hapettamalla se hiilimonoksidiksi ja hiilidioksidiksi. Sen toinen tehtävä on vähentää rautaan seostuneiden epäpuhtauksien määrää hapettamalla niitä oksideiksi, jotka lopulta muodostavat kuonaa. Kuonan muodostumista voidaan myös lisätä lisäämällä konvertteriin fluksiaineita, kuten sammuttamatonta kalkkia. Raakaraudan sekaan laitetaan yleensä myös romurautaa, koska prosessi on eksoterminen. Romurautaa auttaa prosessin lämpötilaa pysymään tasaisena. [4, s. 223, 234]

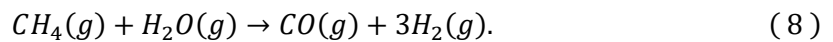
2.1.2 Valokaariuuni

Maailman teräksen tuotannosta noin 27 % tapahtuu valokaariuunien avulla [3]. Suurin osa romuraudasta kierrätetään valokaariuuneissa. Yleensä valokaariuunin panos on romurautaa, mutta osa siitä voidaan myös korvata suorapelkistetyllä raudalla tai raakaraudalla. Valokaariuunissa teräsromu sulatetaan sähkön ja grafiittielektrodien avulla luodun valokaaren avulla. [4, s. 273, 296–297]

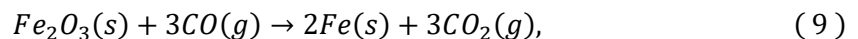
Yleensä valokaariuunit käyttävät vaihtovirtaa, mutta tasavirtaa käyttäviä uuneja on myös kehitetty. Tyypillisesti valokaariuuni kuluttaa noin 350 kWh sähköä jokaista tuotettua terästonnin kohti, kun uunin panos on täysin teräsromua. [4, s. 273] Prosessin kasvihuonepäästöt riippuvat paljon tavasta, miten prosessiin käytetty sähkö on tuotettu. Valokaariuunin hiilidioksidipäästöt ovat noin 72–180 kg terästonnin kohti [8, s. 429], mikä on paljon vähemmän kuin muilla tuotantomenetelmillä.

2.1.3 Suorapelkistys

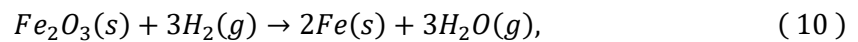
Rautamalmin suorapelkistyksessä rauta ei sula missään vaiheessa prosessia. Rautamalmiin puhalletaan suoraan hiilivetyypohjaisia pelkistyskaasuja, jotka pelkistävät rautaoksidin raudaksi usean välireaktion kautta. Pelkistyskaasut saadaan kaasuttamalla hiiltä tai valmistamalla ne maakaasusta yhtälön (8) mukaisesti



Tämä on endoterminen reaktio, joten se vaatii energiaa toteutuakseen. Suorapelkistämässä tapahtuvat reaktiot ovat

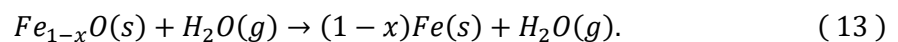
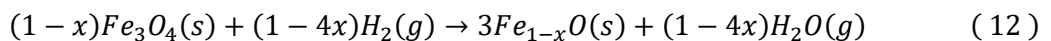
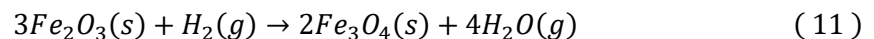


joka on eksoterminen reaktio ja



joka on endoterminen reaktio. Suorapelkistetty rauta voidaan syöttää suoraan valokaariuuniin tai se voidaan muodostaa pelleteiksi ja kuljettaa muualle. Rautamalmin suorapelkistys sopii hyvin paikkoihin, joissa on suuret hiilivetyvarannot ja halpa sähkön hinta. Noin 5 % maailman teräksestä tuotetaan suorapelkistämällä. Reaktio on hyvin riippuvainen reagenssien diffuusiosta malmiin. Reaktionopeus riippuu muun muassa lämpötilasta, malmin huokoisuudesta, pellettien koosta ja rautaoksidin pinta-alasta. Liika lämpötilan nosto aiheuttaa malmin sintrautumista, mikä taas vähentää malmin huokoisuutta ja alentaa reaktionopeutta. [6]

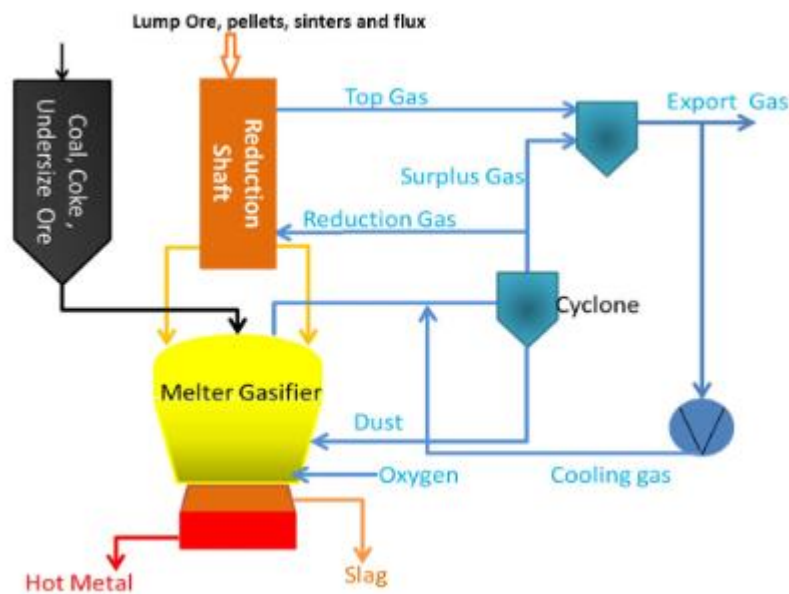
Vetyypohjainen rautamalmin suorapelkistys on kehitteillä oleva teknologia, joka käyttää pelkästään vetyä rautaoksidin pelkistämiseen seuraavasti:



Koko reaktiosarja on endoterminen, joten se vaatii paljon ulkopuolista lämpöenergiaa toteutuakseen. Vedyn diffuusio tapahtuu helpommin rautaoksidiin kuin hiilimonoksidin, mikä helpottaa reaktion kulkua. [6]

2.1.4 Sulapelkistys

Sulapelkistämisessä malmi pelkistetään osittain ensimmäisessä kammiossa. Toisessa kammiossa malmi pelkistetään loppuun ja sulatetaan. Pelkistämiseen tarvittavat kaasut tuotetaan toisessa kammiossa hiilen ja hapen reagoidessa. Pelkistämiskaasut ohjataan toisesta kammiosta ensimmäiseen kammiioon. Toisen kammin polttoaineena voidaan käyttää erilaisia hiiliä, eikä se välttämättä vaadi koksia kuten masuuniprosessi. Kaupallisia sulapelkistämisprosesseja ovat Siemens VAI:n ja Poscon yhdessä kehittämät CAPEX- ja FINEX- prosessit. [8, s. 526]



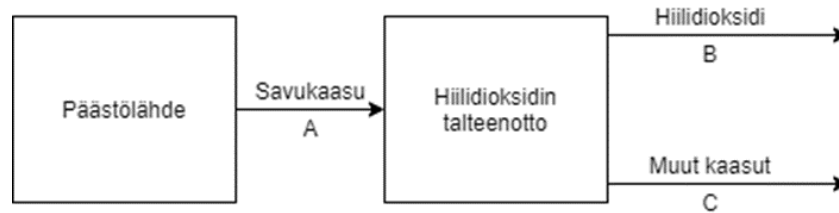
Kuva 3: COREX prosessikaavio [9]

Toisessa kammiossa tuotetun pelkistämiskaasun hiilidioksidipitoisuus on 25–35 tilavuusprosenttia. Korkean hiilidioksidipitoisuuden vuoksi joissain kaupallisissa sovelluksissa käytetään jo valmiiksi hiilidioksidin poistoa pelkistämiskaasulle ennen kuin se johdetaan ensimmäiseen kammiioon. Näissä sovelluksissa poistettua hiilidioksidia ei kuitenkaan oteta talteen, vaan se päästetään ilmakehään. [10]

2.2 Talteenoton termodynaaminen näkökulma

Tarkasteltaessa hiilidioksidin talteenottoa termodynaamisesta näkökulmasta voidaan huomata, että pienin talteenottoon vaadittava energia riippuu vahvasti lähteen hiilidioksidikonsentraatiosta. Pienin kaasujen erotteluun tarvittava työ voidaan laskea seuraavasti [11]: Hiilidioksidin talteenotto prosessi yksinkertaistetaan kolmeen kaasuvirtaan kuvan 4 mukaisesti. Päästölähteestä tulevasta kaasuvirrassa A kaikki

kaasut ovat sekaisin. Talteenottomenetelmä erottelee kaasuvirran A hiilidioksidikaasuvirtaan B ja muista kaasuista koostuvaan kaasuvirtaan C.



Kuva 4: Kaavio hiilidioksidin talteenotto prosessista. Muokattu lähteestä [11, s. 23].

Termodynamiikan ensimmäisen lain mukaan systeemin kokonaisenergian muutos riippuu siihen tuodusta lämmöstä Q ja systeemin tekemästä työstä W

$$Q - W = \Delta E_{1 \rightarrow 2}. \quad (14)$$

Minimienergia kaasujen erottamiseen saadaan isotermiselle ja isobaariselle prosessille Gibbsin vapaiden energioiden muutoksista eri kaasuvirroille

$$W_{min} = \Delta G_{sep} = \Delta G_B + \Delta G_C - \Delta G_A. \quad (15)$$

Alaindeksit A, B ja C tarkoittavat kuvan 4 mukaista kaasuvirtaa. Ideaalikaasulle Gibbsin energian osittaisderivaatta kaasun i moolimäärän suhteen on

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = G_i^o + RT \ln \left(\frac{p_i}{p} \right). \quad (16)$$

Kaavassa p_i tarkoittaa kaasun i osapainetta, p kokonaispainetta, T lämpötilaa, R yleistä kaasuvakiota ja G_i^o osakaasun i Gibbsin energiaa standardiolosuhteissa. Koko ideaalikaasun Gibbsin energia saadaan seuraavasti

$$G_{TOTAL} = \sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (17)$$

Eri kaasuvirtojen Gibbsin energiat saadaan yhdistämällä kaavat (16) ja (17):

$$G_A = n_A^{CO_2} G_{CO_2}^o + n_A^{A-CO_2} G_{A-CO_2}^o + RT \left(n_A^{CO_2} \ln(y_A^{CO_2}) + n_A^{A-CO_2} \ln(y_A^{A-CO_2}) \right) \quad (18)$$

$$G_B = n_B^{CO_2} G_{CO_2}^o + n_B^{B-CO_2} G_{B-CO_2}^o + RT \left(n_B^{CO_2} \ln(y_B^{CO_2}) + n_B^{B-CO_2} \ln(y_B^{B-CO_2}) \right) \quad (19)$$

$$G_C = n_C^{CO_2} G_{CO_2}^o + n_C^{C-CO_2} G_{C-CO_2}^o + RT \left(n_C^{CO_2} \ln(y_C^{CO_2}) + n_C^{C-CO_2} \ln(y_C^{C-CO_2}) \right). \quad (20)$$

Kaavoissa ylä- tai alaindeksi A-CO₂, B-CO₂ tai C-CO₂ tarkoittaa muiden kaasujen kuin hiilidioksidin osuutta ensimmäisen kirjaimen osoittamassa kaasuvirrassa. Täten minimi työ hiilidioksidin erottamiseen on

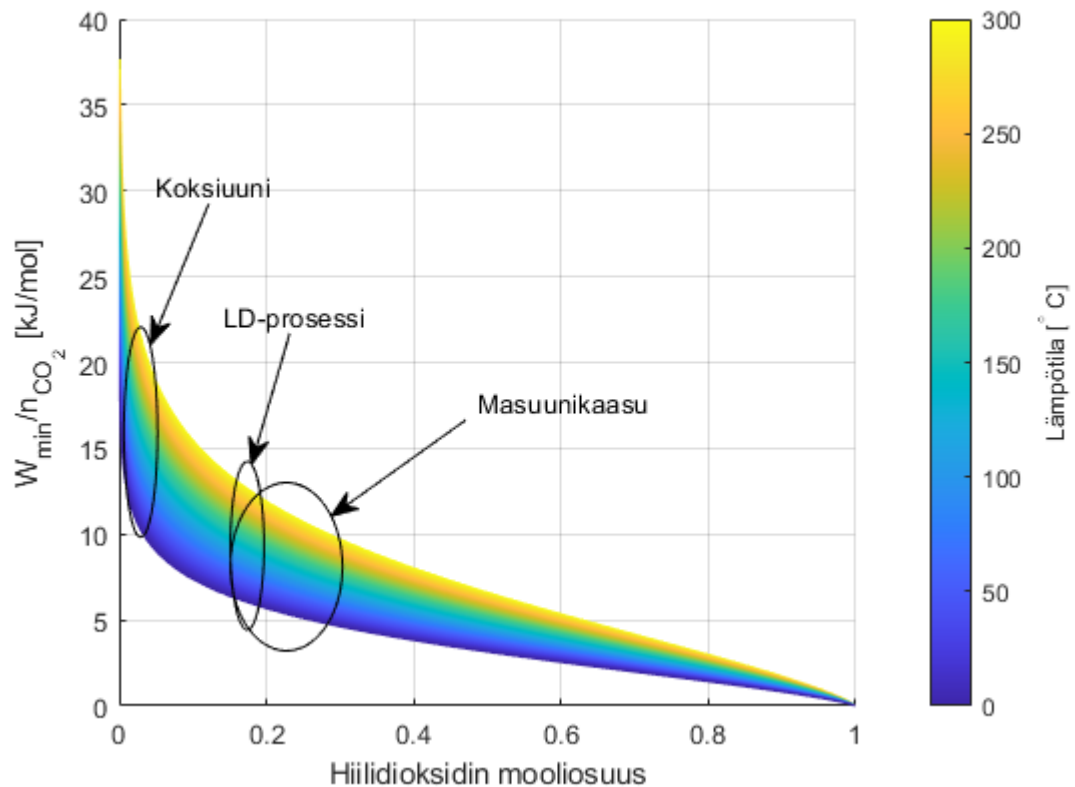
$$\begin{aligned} W_{min} = & RT \left[n_B^{CO_2} \ln(y_B^{CO_2}) + n_B^{B-CO_2} \ln(y_B^{B-CO_2}) \right] \\ & + RT \left[n_C^{CO_2} \ln(y_C^{CO_2}) + n_C^{C-CO_2} \ln(y_C^{C-CO_2}) \right] \\ & - RT \left[n_A^{CO_2} \ln(y_A^{CO_2}) + n_A^{A-CO_2} \ln(y_A^{A-CO_2}) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Kaavassa y tarkoittaa alaindeksin mukaisen kaasun mooliosuutta.

Jakamalla kaava (21) hiilidioksidin moolimäärällä voidaan tarkastella tarvittavaa työtä hiilidioksidimoolin poistamiseen. Jos oletetaan, että kaasuvirta B koostuu täysin hiilidioksidista ja kaasuvirta C:ssä hiilidioksidia ei ole ollenkaan, kaava sievenee seuraavasti.

$$\frac{W_{min}}{n_{CO_2}} = -RT \left[\ln(y_A^{CO_2}) + \left(\frac{1}{y_A^{CO_2}} - 1 \right) \ln(1 - y_A^{CO_2}) \right] \quad (22)$$

Kaavasta sievenee kaasuvirroista B ja C riippuvat termit kokonaan pois. Tarvittava työ riippuu kaasuvirran A hiilidioksidipitoisuudesta ja lämpötilasta.



Kuva 5: Hiilidioksidimoolin poistoon tarvittava minimienergia. Muokattu lähteestä [11, s. 24]

Kuvasta 5 voidaan huomata, että tarvittava energia kasvaa nopeasti hiilidioksidipitoisuuden laskiessa. Talteenottomenetelmiä tarkastellessa kuitenkin voidaan huomata, että eri menetelmien herkkyydet hiilidioksidikonsentraatiolle vaihtelevat. Yleisesti kuitenkin voidaan sanoa, että hiilidioksidia on helpompi ottaa talteen lähteistä, missä konsentraatio on korkea.

Pienin talteenottoon tarvittava energia kasvaa, kun lämpötilaa nostetaan. Savukaasujen lämpötila on usein kohonnut, mikä voi asettaa vaatimuksia hiilidioksidin talteenoton soveltamiselle. Eri talteenottomenetelmät myös asettavat rajoja talteenotossa käytettävälle lämpötilalle, jolloin savukaasuja mahdollisesti täytyy jäähdyttää ennen hiilidioksidin talteenottoa.

2.3 Talteenottomenetelmät

Hiilidioksidin talteenottoon voidaan hyödyntää useita prosesseja. Tässä kappaleessa tarkastellaan niistä kolmea: absorptiota, adsorptiota ja membraanisuodatusta. Absorptio on näistä menetelmistä käytetyin, vaikka kaikista näistä menetelmistä on olemassa kaupallisia sovelluksia.

2.3.1 Absorptio nesteiden avulla

Absorptiossa hiilidioksidi separoidaan muusta kaasusta liuottamalla se nesteeseen. Absorptio voi olla kemiallista absorptiota, jossa liuotin muodostaa sidoksen kaasumolekyylin kanssa tai fyysistä absorptiota, joka perustuu kaasun molekyylien liukenemiseen. [12]

Kemiallisessa absorptiossa liuotinta kierrätetään kahden reaktorin välillä. Ensimmäisessä reaktorissa kaasuvirrasta poistetaan hiilidioksidi. Toisessa reaktorissa liuotin uudistetaan, eli regeneroidaan, jolloin hiilidioksidi poistetaan liuottimesta ja se voidaan kierrättää uudelleen ensimmäiseen reaktoriin. Kemiallisessa absorptiossa liuotin regeneroidaan nostamalla sen lämpötilaa. Fyysisessä absorptiossa liuotin voidaan regeneroida joko nostamalla lämpötilaa tai laskemalla painetta. [12]

Kemiallinen absorptio sopii hyvin kaasuille, joiden hiilidioksidipitoisuus on alle 20 tilavuusprosenttia [13]. Kemiallisessa absorptiossa hiilidioksidi liukenee emäksiseen liuottimeen ja muodostaa sen kanssa heikon sidoksen. Muodostuva heikko sidos voidaan rikkoa nostamalla liuottimen lämpötilaa. [12] Kemialliseen absorptioon ja etenkin amiiniliuottimiin liittyviä ongelmia ovat liuottimen reagointi muiden saasteiden ja hapen kanssa, liuottimen haihtuminen, laitteiston lisääntyvä korrosio ja regenerointiin tarvittava energia [14–16].

Kemiallisia absorptioprosesseja on monia ja niitä voidaan jaotella prosessissa käytetyn liuottimien mukaan. Useat hiilidioksidin talteenotossa käytetyt liuottimet kuuluvat alkaloamiineihin. Alkaloamiinit ovat joukko ammoniakkipohjaisia molekyylejä, joissa vety on vaihtunut toiseen funktionaaliseen ryhmään. Vaihtuneiden vetyjen määrän perusteella alkaloamiinit voidaan jakaa primäärisiin, sekundäärisiin ja tertiäärisiin amiineihin. Ne reagoivat eksotermisesti hiilidioksidin kanssa. Yleinen teollisuudessa käytetty alkaloamiineihin kuuluva liuotin on MEA (monoetanoliamiini), joka kuuluu primäärisiin amiineihin. Sen haittapuolia ovat sen korkea energiankulutus ja korrosiivisuus. [13] MEA:ta käyttävässä absorptioprosessissa absorptio tapahtuu 40–65 °C lämpötilassa, kun taas desorptio 100–200 °C lämpötilassa [12].

Absorptioprosessin energiatehokkuutta voidaan parantaa säätämällä reaktorien lämpötiloja, lisäämällä liuottimen alkaloamiinikonsentraatiota, nostamalla liuottimen kuormitusastetta, sekoittamalla eri amiineja keskenään ja lisäämällä liuottimeen ioneja ja amiineja. Amiinit aiheuttavat kuitenkin hyvin korrosiivisen ympäristön, jonka takia korkeat lämpötilat vauhdittavat myös laitteiston korrosiota. [13]

Fyysisessä absorptiossa liuottimen regenerointilämpö on alhaisempi kuin kemiallisessa, koska hiilidioksidin vuorovaikutukset liuottimen kanssa ovat heikompia. Fyysistä absorptiota käytetään teollisuudessa happamien kaasujen, kuten hiilidioksidin ja rikkihapon erotteluun maakaasusta ja hiilidioksidin erottamiseen synteetikaasusta vedyn, ammoniakkin ja metaanin valmistuksessa. Fyysisessä absorptiossa käytettyjä liuottimia ovat glykolipohjainen Selexol (polyetyleeniglykolin dimetyylieetteri, eng. dimethylether of polyethylene glycol), metanoli, propeenikarbonaatti ja Pyrisol (N-metyyli-2-pyrollidoni, eng. N-methyl-2-pyrollidone). [12]

Absorptioprosesseja käytetään yleisesti kaasujen erotteluun kemianteollisuudessa, joten se on teknologiana kehittynyt [12]. Kemiallisen absorption käyttöä on tutkittu masuuniprosessissa, raudan suorapelkistyksessä ja muissa raudan valmistuksen prosesseissa [17].

2.3.2 Adsorptio kiinteisiin aineisiin

Adsorptio on prosessi, jossa kaasun tai nesteen molekyyli kiinnittyy kiinteän aineen pintaan. Kemiallisessa adsorptiossa molekyyli reagoi pinnan kanssa ja muodostaa kemiallisen sidoksen. Fyysisessä adsorptiossa molekyyli taas kiinnittyy pintaan sähköisten vuorovaikutusten ja van der Waalsin voimien seurauksena. Fyysisellä adsorptiolla on matalampi adsorptiolämpö, jonka takia adsorbenttin regenerointiin tarvittava energia on myös alhaisempi. [18]

Kiinteä adsorbentti voidaan regeneroida laskemalla painetta tai nostamalla lämpötilaa. Adsorptioprosessit voidaan jakaa regenerointimenetelmän mukaan paineen vaihteluun perustuviin PSA (eng. pressure swing adsorption) ja lämpötilan vaihteluun perustuviin TSA (eng. temperature swing adsorption) prosesseihin. PSA:sta on kehitetty myös erikoistapaus VPSA (eng. vacuum pressure swing adsorption), jossa desorptio tapahtuu painetta alentamalla. Adsorboituneiden molekyylien määrä kasvaa nostamalla painetta, kunnes adsorbentti on täysin kyllästetty. Lämpötilan nostaminen taas vähentää adsorbtion määrää. [13]

TSA:ssa adsorptio tapahtuu 40–60 °C:n lämpötilassa ja desorptio noin 120–160 °C lämpötilassa. TSA ei ole herkkä epäpuhtauksille kuten SO_x, NO_x, H₂S ja H₂O. Nämä aineet desorptoituvat korkeissa lämpötiloissa. [13]

PSA:ssa adsorbenttin uudistaminen on paljon nopeampaa kuin TSA:ssä. PSA kuitenkin vaatii enemmän energiaa, koska siinä joudutaan kompressoimaan hiilidioksidia. Adsorbenttin regenerointiin on myös kehitetty TSA:n ja PSA:n yhdistelmiä. [13]

Adsorbentit ovat usein huokoisia materiaaleja, jotka kykenevät sitomaan hiilidioksidia muodostamalla kemiallisia sidoksia tai van Der Waalsin voimien ja molekyylien välisten sähköisten vuorovaikutusten avulla. Adsorbenteille on useita valintakriteerejä, kuten kapasiteetti, adsorptiolämpö, mekaaninen ja kemiallinen stabiilius, hinta ja epäpuhtauksien sieto. Adsorbentin valinnassa sovelluskohteen huomioon ottaminen on tärkeää. [18]

Tunnettuja adsorbentteja on aktivoitu hiili, zeoliitit, metalliorganiset tukirakenteet eli MOF (eng. metal oxide framework) ja amiinifunktionalisoidut adsorbentit. Zeoliitit ovat kiteisiä aineita, jotka koostuvat piistä, alumiinista ja hapestä. Niillä on tetraedrinen rakenne, huokoinen matriisi ja laaja ominaispinta-ala. Niiden pääadsorptiomekanismi on fyysinen adsorptio. Niiden huono puoli on niiden hydrofiilisyyden vuoksi. Molekyylien välisten sähköisten vuorovaikutusten takia adsorptiopaikoista kilpailevat myös muut polaariset molekyylit kuten vesi, SO_x , NO_x ja H_2S . Tästä syystä joissain sovelluksissa kaasu täytyy puhdistaa muilla keinoin ennen adsorptioprosessia, jos halutaan hyvä hyötysuhde hiilidioksidin talteenotolle. Hydrofiilisyytensä vuoksi zeoliitit tarvitsevat myös verrattain korkean lämpötilan regenerointiin. Alle $150\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa vesimolekyylit eivät irtoa pinnasta haitaten adsorptiokykyä. Nostamalla regenerointilämpötilaa $350\text{ }^\circ\text{C}$ saadaan zeoliitin adsorptiokykyä parannettua huomattavasti. [13]

Aktivoitu hiili on yleisin teollisuudessa käytetty adsorbentti. Se on hyvin huokoista ja sillä on suuri ominaispinta-ala. Hiilidioksidia poistaessa se kuitenkin vaatii suuren paineen, jotta sitä voisi edes verrata zeoliitin adsorptiokykyyn. [13]

Metalli-organiset tukirakenteet (eng. metal-organic frameworks eli MOF) ovat lupaava materiaalikategoria adsorbenteiksi. Niillä on mahdollista saada aikaan korkea huokoisuus. Niiden rakennetta ja huokosten kokoa voidaan muokata ennen synteesiä materiaalivalinnoilla ja synteesin jälkeen erilaisilla käsittelyillä. Ne myös ovat hyvin hydrofiilisiä, jonka takia kaasuvirta täytyy puhdistaa vedestä ja muista epäpuhtauksista ennen adsorptioprosessia. MOF:in hydrofobisuutta voidaan parantaa erilaisilla käsittelyillä, kuten käsittelemällä ne amiineilla. [13]

Alkaloamiineihin absorboinnin huonoja puolia, kuten niiden korrosiivisuutta ja suurta energiankulutusta voidaan hallita sitomalla ne kiinteään aineeseen. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi imeyttämällä alkaloamiini huokoiseen aineeseen tai kiinnittämällä amiini kovalenttisen sidoksen avulla kiinteän aineen pintaan. [13]

2.3.3 Suodatus membraanien avulla

Membraanisuodatuksessa puoliläpäisevä kalvo erottelee molekyylit toisistaan. Erottelu voi hyödyntää liukenemista, adsorptiota, absorptiota, diffuusiota, molekyylien seulontaa ja ionien kuljetusta. Kalvomateriaali on suunniteltu siten, että toiset molekyylit läpäisevät sen helpommin kuin toiset. Kalvojen materiaalit voivat olla orgaanisia, ei-orgaanisia tai sekamatriiseja (eng. mixed-matrix), jotka koostuvat epäorgaanisista partikkeleista orgaanisessa matriisissa. Suurimpia eroja eri kalvojen välillä ovat hiilidioksidin talteenotto-ominaisuudet, käyttöikä ja hinta. [13]

Orgaanisia kalvomateriaaleja ovat esimerkiksi selluloosa-asetaatti (CA), polysulfoni (PSf), polyetterisulfoni (PES) ja polyamidit (PI). Polyamidit ovat sopii hyvin hiilidioksidin erotteluun, koska ne ovat kemiallisesti stabiileja ja niillä on hyvät termomekaaniset ominaisuudet. [13] Polymeerisiä membraaneja käytetään yleensä alle 150 °C lämpötiloissa [11, s. 179].

Epäorgaanisia kalvoja voidaan valmistaa muun muassa Al₂O₃, SiC, TiO₂, metallista, hiilestä ja zeoliitistä. Niitä on huokoisia ja ei-huokoisia. Huokoisilla on kaksiosainen rakenne missä huokoinen kalvomateriaali lepää toisen huokoisen metallisen tai keraamisen tukirakennekerroksen päällä. Huokoisilla kalvoilla on parempi permeabiliteetti, mutta huonompi selektiivisyys. Yleisesti epäorgaanisilla kalvoilla on parempi selektiivisyys, huonompi permeabiliteetti ja parempi kemiallinen ja terminen stabiilius kuin orgaanisilla kalvoilla. Keraamiset membraanit ovat myös usein kalliita, koska suuria keraamisia membraaneja on vaikea valmistaa. [13]

Sekamatriisikalvot sisältävät epäorgaanisia partikkeleita orgaanisessa matriisissa. Epäorgaaniset partikkelit parantavat kalvon hydrofobisuutta, fyysisiä, termisiä ja mekaanisia ominaisuuksia. Sekamatriisikalvot ovat kuitenkin hauraita ja niistä ei ole olemassa kaupallisia sovelluksia. Ne ovat kuitenkin lupaava tutkimuksen alainen teknologia. [13]

Membraaneja voidaan myös käyttää muiden kaasujen ja saasteiden poistoon [19]. Joissain tapauksissa voi olla kannattavampaa poistaa kaasuvirrasta yleisin kaasu hiilidioksidin sijasta. Esimerkiksi tapauksessa, jossa hiilidioksidi täytyy paineistaa kuljetusta varten, saattaa koko prosessin kannalta olla edullisempaa poistaa korkeapaineisesta kaasuvirrasta muut kaasut ja jättää hiilidioksidi korkeapaineiseen kaasuvirtaan. Tällöin hiilidioksidin paineistamiseen tarvittava energia pienenee. [11, s. 179]

Membraanisudatus on vielä tutkimuksen alainen teknologia, eikä ole prosessina yhtä kehittynyt kuin esimerkiksi absorptio. Nykyiset kaupalliset membraanit vaativat korkean paineen ja korkean yli 20 %:in hiilidioksidipitoisuuden. Tämän lisäksi joitain membraaneja, kuten polymeerisiä membraaneja, ei voida käyttää korkeissa lämpötiloissa, mikä tarkoittaisi, että useissa sovelluksissa savukaasu pitäisi jäädyttää ennen hiilidioksidin erottamista. [13]

Alhaisen hiilidioksidipitoisuuden omaavissa kaasuvirroissa membraanin selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan tulee olla korkea. Usein kaasujen erottelu membraanien avulla tapahtuu useassa vaiheessa. Membraanisudatus sopii hyvin sovelluksiin, joissa erotellun kaasun puhtaus ei ole tärkeää. Membraanisudatus eivät tarvitse regenerointia, kuten absorptio ja adsorptio -prosessit. Toisaalta membraanisudatukseen yleensä liittyy kaasun paineistus, joka lisää operaatiokustannuksia. [19]

2.4 ULCOS ja teräksen tuotannon kehitysprojektit

ULCOS on EU:n ja useiden teräsyhtiöiden rahoittaman projekti terästeollisuuden hiilidioksidipäästöjen pienentämiseksi. Sen tavoitteena on puolittaa terästeollisuuden hiilidioksidipäästöt noin kahdesta tonnista tuotettua terästonnin kohti yhteen tonniin. Samantapaisia kehitysprojekteja on järjestetty myös muissa maissa, kuten COURSE50 (Japani), Bluescopesteel (Australia), ”POSCO CO₂ breakthrough framework” (Korea) ja ”AISI technology roadmap programme” (Yhdysvallat). [2]

ULCOS on kehittänyt useita teknologioita teräksen tuotannon hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Yksi näistä on TGR-BF (eng. top gas recycling blast furnace), joka perustuu masuuniin. Siinä masuunin päältä tuleva kaasu separoidaan hiilimonoksidi rikkaaseen ja hiilidioksidi rikkaaseen kaasuvirtaan. Hiilimonoksidirikas kaasuvirta ohjataan uudelleen masuuniin. Lisäksi konseptissa masuuniin puhalletaan puhdasta happea ilman sijasta, jolloin hiilidioksidin talteenoton jälkeen hiilimonoksidirikkaassa kaasuvirrassa ei ole ollenkaan typpeä. TGR-BF tyyppistä masuunia käyttävä testilaitos on rakennettu Ruotsiin vuonna 2007. [20]

Testissä havaittiin, että hiilidioksidipäästöt alenivat noin 24 % terästonnin kohti. Samaa teknologiaa käyttäviä demonstraatiolaitoksia on rakennettu Ranskaan ja Saksaan hiilidioksidin varastoinnilla ja ilman. Teollisia sovelluksia odotetaan vuoden 2020 jälkeen. [2]

Hlsarna on toinen ULCOS:in tutkima teräksen valmistusmenetelmä, joka yhdistää kolmea teknologiaa: hiilen esilämmityksen ja osittaisen pyrolyysin reaktorissa, syklonin malmin sulatukseen ja sulatuskammion malmin pelkistämiseen. Hlsarna vähentää hiilidioksidipäästöjä terästönä kohti 20 % ja yhdistämällä menetelmään hiilidioksidin talteenoton sillä on mahdollisuus vähentää 80 % hiilidioksidipäästöjä terästönä kohti. Teollisen mittakaavan sovelluksia tälle teknologialle odotetaan vuoden 2020 jälkeen. [2]

Muita ULCOS kehitysprojektissa mukana olleita teknologioita on raudan suorapelkistys maakaasun avulla. Konseptissa teknologiaan on myös yhdistetty hiilidioksidin talteenotto. Näiden teknologioiden projektissa on ollut tutkinnan kohteena erilaiset elektrolyysimenetelmät, mutta ne eivät ole pystyneet tuottamaan teollisesti merkittäviä määriä terästä. [2][20]

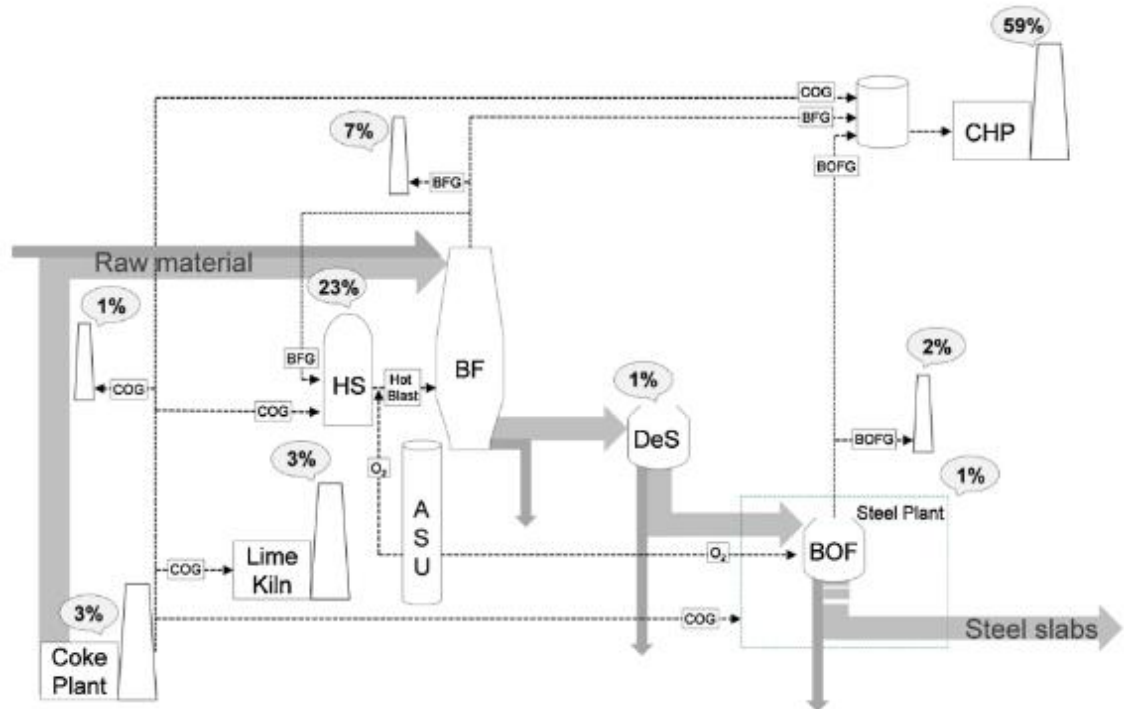
3. TALTEENOTON SOVELTAMINEN

Tässä luvussa tutkitaan hiilidioksidin talteenoton soveltamista terästeollisuuden prosesseihin. Luvussa keskitytään teräksen tuotantoon masuunin ja emäshappimellotuksen avulla, koska se on yleisin teräksen valmistustapa, mutta myös tutustutaan lyhyesti hiilidioksidin talteenoton soveltamiseen muissa teräksen tuotantomenetelmissä. Tämän lisäksi alaluvussa 3.4 tarkastellaan hiilidioksidin kuljetusta ja loppusijoitusta.

3.1 Masuuniprosessi

Noin 70 % prosessiin tuodusta hiilestä kulkee masuunin läpi, mikä tekee masuunista merkittävän yksittäisen paikan hiilidioksidipäästöjen vähentämiselle. Tavallisen masuuniprosessin tehokkuuden ei odoteta paranevan paljon lähitulevaisuudessa, joten prosessin hiilidioksidipäästöjen vähentämisen täytyy tapahtua muilla tavoin. [10]

Kuvassa 6 on esitetty SSAB:n Luleån tehtaan raaka-ainevirtoja ja merkitty tehtaan suurimmat hiilidioksidipäästölähteet [21]. Kaaviosta voidaan huomata, että suurin osa hiilidioksidipäästöistä tulee sähkön ja lämmön tuotantolaitokselta. Toiseksi suurin hiilidioksidin päästölähde on laitoksen Cowper-uuni eli masuunin puhallusilman lämmitykseen käytettävä uuni. Tilanne on samantapainen SSAB:n Raahen tehtaalla [22]. Vaikka voimalaitoksen hiilidioksidipäästöt ovat määrällisesti suurimmat, hiilidioksidin poistoa masuunikaasuista kannattaa myös harkita, sillä se parantaa masuunikaasun lämpöarvoa ja vaikuttaa koko systeemin energiankäyttöön [21].



Kuva 6: Kaavio SSAB:n Luleån terästehtaan materiaalivirroista ja päästölähteistä. Kuvaan on myös merkitty hiilidioksidipäästöjen osuudet koko tehtaan hiilidioksidipäästöistä. [21]

Kuramochi et al. [10] jaottelivat hiilidioksidin talteenoton masuuniprosessista kahteen tapaan. Ensimmäisessä tavassa masuuniin ei tehdä muutoksia, vaan hiilidioksidi kaapataan masuunikaasusta heti masuunin jälkeen. Tämä voi tapahtua ennen masuunikaasun polttoa tai sen jälkeen. Polttoa ennen tapahtuvassa talteenotossa vain osa hiilestä saadaan talteen, koska suuri osa hiilestä on hiilimonoksidin muodossa. Masuunikaasun polton jälkeen suurempi osa hiilestä on hiilidioksidin muodossa, jolloin suurempi osa hiilestä saadaan talteen. Tämän tavan haasteena kuitenkin on, että masuunikaasua käytetään usein tehtaan muissa prosesseissa ja energiantuotannossa.

Toisessa Kuramochi et al. [10] mainitsemista tavoista masuuniin tehdään muutoksia. He mainitsevat masuunin konversion TGR-BF-tyyppiseksi masuuniksi. Vaikka tällaisia konversioita ei olla vielä tehty, TGR-BF:stä on olemassa pilottihankkeita, joiden on todettu vähentävän hiilen kulutusta ja hiilidioksidipäästöjä. Konversio on mahdollinen, koska TGR-BF pohjautuu tavalliseen masuuniin. Artikkelissa tällaista konversiota pidetään lyhyen tai keskipitkän aikavälin hankkeena terästeollisuuden hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen. Artikkelissa myös mainitaan, että TGR-BR-masuuniin voitaisiin kierrättää vetyä pelkistyskaasuksi hiilimonoksidin sijasta, mikä voisi olla mahdollinen kehityskohde pitkällä aikavälillä. Tässä metodissa hiilimonoksidi

reagoisi veden kanssa tuottaen hiilidioksidia ja vetykaasua. Nämä kaasut eroteltaisiin toisistaan, jonka jälkeen vety ohjattaisiin takaisin masuuniin pelkistämään malmia.

Chung et al. [23] tutkimuksessa vertailtiin hiilidioksidin talteenottometodeja TGR-BF-prosessille. Tutkimuksessa vertailtiin neljää eri tilannetta: amiiniabsorptiota pipertasiinilla, membraanisuodatusta ja näiden kahta eri yhdistelmää. Membraanisuodatuksessa hiilidioksidi suodatettiin useassa eri vaiheessa. Absorption ja suodatuksen yhdistelmissä tarkasteltiin tilannetta, jossa suurin osa hiilidioksidista ensin suodatetaan monivaiheisessa membraanisuodatuksessa ja sen jälkeen loput poistetaan absorption avulla. He tarkastelivat myös samaa tilannetta lämmön talteenotolla, jossa separoitu hiilimonoksidi ja vetykaasu poltetaan maakaasun kanssa lämmöksi. Tutkimuksen kohteena oli ULCOS projektin mukainen TGR-BF masuuni, joka tuottaa 3 miljoonaa tonnia terästä vuodessa.

Artikkelin mukaan amiiniabsorption ja membraanisuodatuksen hybridi lämmön talteenotolla oli paras vaihtoehto. Vertailussa otettiin huomioon hiilidioksidipäästöjen alenema ja päästöjen alentamiseen kuluva hinta. Hinta-arviossa otettiin huomioon hankinta-, ja operaatiokustannukset. Artikkelissa otetaan huomioon myös hyödykkeiden kuten hiilen, maakaasun, sähkön, veden, amiinien ja hapen käytön kasvun, niistä aiheutuvat kustannukset ja hiilidioksidipäästöt. Vaikka hybridi lämmön talteenotolla oli kallein asentaa, sen operaatiokustannukset olivat alhaisimmat. Tämän lisäksi se tuotti parhaimman hinnan poistettua hiilidioksiditonnia kohti ja oli vähiten herkkä hyödykkeiden hintojen vaihtelulle. [23]

Hiilidioksidin talteenoton jälkiasennuksesta on myös useita tutkimuksia. Terästehtailla on monia eri päästölähteitä, joten kaiken hiilidioksidin talteenotto on mahdotonta. Tutkimuksissa on kuitenkin etsitty suurimmat hiilidioksidin päästäjät, jotka yleensä ovat terästehtaan yhteydessä toimiva voimalaitos ja Cowper-uunit. Terästehtailla useiden prosessien savukaasuja, kuten masuunikaasua, koksiumin kaasua ja emäshappimellotuksen kaasua hyödynnetään terästehtaan muissa toiminnoissa kuten masuunin puhallusilman lämmittämiseen tai energiantuotantoon. [21][22]

Arasto et al. [22] tutkivat mahdollisuuksia poltonjälkeisen talteenoton hyödyntämiseen terästehtaalla. Mallitehtaana tutkimuksessa toimi Rautaruukin (nykyään osa SSAB:ta) Raahessa sijaitseva tehdas. Artikkelissa todettiin, että 70 % koko tehtaan hiilidioksidipäästöistä tulevat Cowper-uuneista ja voimalaitoksesta. Artikkelissa todettiin myös, että päästöt molemmista lähteistä ovat koostumukseltaan hyvin samanlaisia, joten niitä ei kannata käsitellä eri yksiköissä. Tavoitteeksi talteenottosuhteelle tutkimuksessa asetettiin 90 %. Tutkimuksessa otettiin myös huomioon lämmön talteenotto ja sen

hyödyntäminen liuottimen regenerointiin ja sähköntuotantoon. Tämän lisäksi lähiseudun kaukolämmön tarve otettiin laskuissa huomioon. Absorptioprosessia mallinnettiin useilla eri liuottimilla, kuten 30 % MEA liuoksella, Siemensin valmistamalla aminosuolaliuottimella ja kuvitteellisella liuottimella, joka voidaan regeneroida hieman alhaisemmalla lämpötilalla kuin MEA. Kaasuista poistetaan SO_x masuunista poistuessaan, joten mallinnuksessa ei otettu huomioon erillistä rikkisaasteiden poistoprosessia. Myös NO_x määrät olivat simulaatioissa alhaisia, joten niidenkään poistamista ei mallinnettu.

Tutkimuksessa tarkasteltiin kolmea eri skenaariota: ilman hiilidioksidin talteenottoa, tilanne, jossa hiilidioksidin talteenotto on mitoitettu käyttämään osaa termisestä energiasta ja tilannetta, jossa kaikki mahdollinen terminen energia hyödynnetään hiilidioksidin talteenottoon. Tilanteessa, jossa vain osaa termisestä energiasta käytetään, on myös mahdollista tuottaa sähköä ja kaukolämpöä. [22]

Sundqvist et al. [21] tutkivat hiilidioksidin talteenoton jälkiasennusta SSAB:n terästehtaalle Luleåssa. He tunnistivat suurimmiksi päästölähteiksi masuunin ja CHP:n (eng. combined heat and power plant). CHP oli suurempi hiilidioksidin päästölähde ja sen päästöjen hiilidioksidikonsentraatio oli suurempi kuin masuunin. Toisaalta hiilidioksidin poisto masuunikaasuista lisää kaasun lämpöarvoa ja tällä tavalla vaikuttaa koko systeemin energiankulutukseen. Hiilidioksidin poiston mallintamisessa käytettiin absorptiota ja MEA liuotinta. Simulaatiosta huomattiin, että hiilidioksidin poisto CHP-kaasuista vähentää koko systeemin hiilidioksidipäästöjä 45 %, kun taas hiilidioksidin poistaminen masuunikaasuista vähentää 40 %. Tutkimuksessa todettiin, että osittainen hiilidioksidin talteenotto masuunikaasusta parantaa koko laitoksen energiahyötysuhdetta. Tämän lisäksi tutkimuksessa todettiin, että osittaisen hiilidioksidin poiston matalammat kulut saattavat kannustaa yrityksiä aloittamaan hiilidioksidin poiston vaiheittain.

3.2 Muut teräksen valmistusprosessit

Hiilidioksidin talteenottoa voidaan soveltaa myös suorapelkistykseen ja sulapelkistykseen [6]. Kaupalliset sulapelkistämismenetelmät hyödyntävät jo valmiiksi hiilidioksidin talteenottoa, mutta infrastruktuuria hiilidioksidin loppusijoitukseen tai kuljetukseen ei usein ole olemassa. Tämän takia jotkin laitokset päästävät erotellun hiilidioksidirikkaan ilman suoraan ilmakehään. [10]

Valokaariuuni tuottaa noin 72–180 kg hiilidioksidia tuotettua terästönä kohti [8, s. 429], kun taas terästönin valmistus masuuniretin kautta tuottaa taas noin 2 tonnia

hiilidioksidia terästönä kohti [5, s. 108]. Valmistamalla terästä valokaariuunilla teräsromusta voidaan välttää suuri osa teräksentuotannon hiilidioksidipäästöistä, koska siinä vältetään malmin pelkistämistä. Valokaariuunien käyttöä rajoittaa romuraudan saatavuus [4, s. 276–278]. Teräsromun määrä on kuitenkin kasvanut tasaisesti niin kehittyvissä kuin kehittyneissä valtioissa [3].

3.3 Terästehtaan päästöjen savukaasujen koostumus

Bains et al. [24] arvioi savukaasujen hiilidioksidipitoisuuksien olevan 5–10 % pellettien valmistukselle, 25 % koksiiuunille, 20–27 % masuunille ja 14–42 % LD-prosessille. Masuunin ja LD-prosessin ylempät arvot ovat hiilimonoksidin polton jälkeisiä arvoja. Teräksen valmistamisen eri vaiheiden savukaasujen koostumuksia on myös esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Terästehtaan prosessien savukaasujen koostumuksia ja lämpöarvoja. Koottu lähteestä [8, s. 32, 216, 308].

Suure	Yksikkö	Koksiiuuni	Masuuni	Emäshappimellotus
Alempi lämpöarvo	MJ/Nm ³	17,4–20	2,6–4	7,1–10,1
H ₂	vol-%	39–65	1–5	2–10
CH ₄	vol-%	20–42	NA	0,1
C _x H _y	vol-%	2–8,5	NA	NA
CO	vol-%	4–7	20–28	55–80
CO ₂	vol-%	1–3	17–25	10–18

Masuunikaasu yleensä käsitellään, jolloin siitä poistetaan kaasuvirran mukana kulkeva tomu ja osa saasteista [8, s. 308]. Taulukon 1 arvot kuvaavat masuunikaasun käsittelyn jälkeisiä arvoja. Myös koksiiuunin kaasut täytyy käsitellä ennen kuin niitä voi käyttää polttoaineena, sillä niiden suuri ammoniakkin ja rikkiyhdisteiden määrä aiheuttaisi laitteiston korroosiota ja saastuttaisi ympäristöä. Kuivatislauksessa muodostuvasta kivihiilitervasta voidaan jalostaa muita hyödyllisiä yhdisteitä. [8, s. 215–216] Mainittujen yhdisteiden lisäksi taulukossa 1 mainitut savukaasut sisältävät vaihtelevia määriä ilmansaasteita kuten rikin ja typen oksideja, rikkihappoa ja ammoniakkia.

Vesi ja muut polaariset molekyylit, kuten rikin ja typen oksidit saattavat haitata joidenkin hiilidioksidin talteenottotekniikoiden toimintaa. Kuten myös aiemmin mainittiin,

fyysisessä adsorptiossa nämä molekyylit kilpailevat adsorptiopaikoista hiilidioksidimolekyylien kanssa. Tätä ongelmaa voi kuitenkin hallita oikean adsorbentin ja prosessin valinnalla. TSA ei ole yhtä herkkä polaarille molekyyleille kuin PSA. VPSA metodia on käytetty hiilidioksidin talteenottoon masuunikaasuista ja sulapelkistyksessä [10, katso 25, 26].

Absorptiossa ilmansaasteet, kuten NO_x , SO_x , H_2S ja HF vauhdittavat liuottimen rappeutumista. Myös membraanisuodatuksessa saasteet aiheuttavat membraanin ennenaikaista rappeutumista. [12] Kaikissa talteenottomenetelmissä siis ilmansaasteiden poisto ennen hiilidioksidin poistoa saattaa olla perusteltua.

Membraanisuodatus vaatii kohotetun hiilidioksidin osapaineen. Tämä tarkoittaisi, että savukaasut pitäisi paineistaa, mikä lisäisi talteenoton asennus- ja operaatiokustannuksia. Masuunikaasun paine on usein hieman normaalipainetta korkeampi noin 2–3 baaria [10].

Savukaasuja ehkä joudutaan myös jäähdyttämään ennen hiilidioksidin talteenottoa. Edellisessä luvussa mainittiin talteenottotekniikoiden käyttölämpötiloja. Membraanisuodatuksessa polymeeriset membraanit toimivat yleensä alle $150\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa [11] ja MEA-absorptiossa absorptio tapahtuu yleensä $40\text{--}65$ ja desorptio $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$:ssa [12]. Adsorptioprosesseissa taas korkea lämpötila vähentää absorption määrää. TSA:ssa absorptio tapahtuu $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja desorptio noin $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. [13]

Koksiuunin kaasulla on taulukossa 1 mainituista savukaasuista pienin hiilidioksidipitoisuus. Kuivatislauksen vähähappisen ympäristön takia suurin osa hiilestä on metaanin ja muiden palamattomien hiilivetyjen muodossa. Pienen hiilidioksidipitoisuuden takia hiilidioksidin talteenotto koksiuunin kaasusta ei todennäköisesti ole kannattavaa, sillä vain pieni osa hiilestä saataisiin talteen ja se ei luultavasti parantaisi kaasun lämpöarvoa merkittävästi. Kaasun matala hiilidioksidipitoisuus tekee myös talteenotosta hankalampaa etenkin membraanisuodatuksella, joka tarvitsee korkean hiilidioksidin osapaineen toimiakseen [13]. Tämä tarkoittaisi, että kaasu pitäisi paineistaa, mikä lisäisi talteenoton kustannuksia. Kemiallinen absorptio toimii hyvin myös alhaisille hiilidioksidipitoisuuksille [13], joten se voisi olla hyvä vaihtoehto koksiuunin kaasulle.

Emäshappimellotuksen hiilidioksidipäästöt kattavat vain pienen osan koko tehtaan päästöistä. Tämän takia hiilidioksidin poistossa mahdollisesti kannattaa keskittyä muihin tehtaan päästölähteisiin. Prosessista syntyvillä savukaasuilla on kuitenkin korkea lämpöarvo ja usein ne ohjataan poltettavaksi voimalaitoksessa tai muissa tehtaan

prosesseissa. Savukaasuilla on melko korkea 10–18 tilavuusprosentin hiilidioksidipitoisuus, mutta suurin osa kaasun hiilestä on hiilimonoksidin muodossa. Kaasun lämpöarvo nousisi hieman hiilidioksidin talteenotolla, mutta luultavasti ei tarpeeksi, jotta se olisi kannattavaa. Hiilidioksidin poisto luultavasti onnistuisi kaikilla tässä työssä tarkastelluilla menetelmillä.

Masuunikaasussa hieman alle puolet hiilestä on hiilidioksidin ja loput hiilimonoksidin muodossa. Hiilidioksidin talteenotto parantaisi myös kaasun lämpöarvoa, mikä vaikuttaisi laajemmin tehtaan energiankulutukseen. Hiilidioksidin talteenotto masuunikaasusta onnistuisi todennäköisesti kaikilla tässä työssä tarkastelluilla menetelmillä. Masuunikaasulla on korkea 17–25 tilavuusprosentin hiilidioksidipitoisuus. Tämän lisäksi masuunikaasun paine noin 2–3 baaria [10], mikä on eduksi membraanisuodatuksessa ja PSA:ssa. VPSA:ta on jo käytetty hiilidioksidin poistoon TGR-BF masuunikaasusta pilottilaitoksessa [10, katso 26]. MEA-absorptiota on myös käytetty TGR-BF tyyppisen masuunin kaasun hiilidioksidin poistossa [27]. Membraanisuodatus luultavasti vaatisi suodatuksen useassa vaiheessa, jotta hiilidioksidin kaasuvirta olisi tarpeeksi puhdas, jolloin seuraavien suodatusvaiheiden kaasut pitäisi silti paineistaa.

3.4 Hiilidioksidin kuljetus ja loppusijoitus

Arasto et al. [22] tutkimuksessa todettiin, että Suomessa ei ole hiilidioksidin loppusijoitukseen soveltuvia paikkoja, mikä tarkoittaisi talteen otetun hiilidioksidin kuljettamista pois meriteitse. Lähimmät hiilidioksidin loppusijoitukseen soveltuvat paikat löytyvät Norjasta, Pohjois-Saksasta, Pohjois-Puolasta ja Tanskasta [28][29]. Samassa artikkelissa tarkasteltu Raahen terästehdas tuotti 3,3 miljoonaa tonnia hiilidioksidia vuonna 2020 [30].

Aspelund et al. [31] tutkimuksessa selvitettiin hiilidioksidin kuljettamisen tehokkuutta ja hintaa. Hiilidioksidin kuljettaminen laivoilla olisi samankaltaista kuin nestemäisen maakaasun kuljetus. Hiilidioksidi jäähdytettäisiin ja paineistettaisiin lähelle sen kolmoispistettä. Tutkimuksessa arvioitiin, että hiilidioksidin kuljetukseen käytettyjen laivojen kapasiteetti olisi noin 30 000 m³.

Tämä tarkoittaisi, että yhden laivan kapasiteetti olisi noin 36 000 tonnia nestemäistä hiilidioksidia, kun hiilidioksidin tiheys olisi kuljetusmuodossa 1200 kg/m³. Jos noin 50–75 % Raahen terästehtaan hiilidioksidipäästöistä otettaisiin talteen, tämä tarkoittaisi noin 42–69 artikkelin kuvaamaa kuljetusalusta vuodessa. On kuitenkin hyvä huomata, että hiilidioksidipäästöjen määrä vaihtelee paljon vuosittain riippuen talouden tilanteesta.

Kujanpää et al. [29] tutkimuksessa tarkasteltiin hiilidioksidin kuljetuksen ja säilömistä aiheutuvia kustannuksia Meri-Porin voimalaitokselle. Tutkimuksessa vertailtiin laivakuljetusta ja kaasuputkea. Tutkimuksessa oletettiin, että vuotuinen hiilidioksidin kuljetustarve on 2,6 miljoonaa tonnia. Oletuksena myös oli, että hiilidioksidi pitäisi kuljettaa Suomen ulkopuolelle pitkäaikaista varastointia varten. Laivakuljetuksen hyväksi puoleksi todettiin, että se ei vaadi yhtä paljon lupia kuin kaasuputken rakentaminen. Se myös todettiin halvemmaksi ja joustavammaksi vaihtoehdoksi kuin kuljettaminen kaasuputkea pitkin varsinkin yhdelle talteenoton testilaitokselle. Kaasuputken rakentamista kannattaa kuitenkin harkita etenkin, jos hiilidioksidin talteenotto yleistyy muuallakin teollisuudessa.

4. YHTEENVETO

Tässä työssä tutustuttiin teräksen tuotantomenetelmiin ja kolmeen tapaan ottaa hiilidioksidia talteen: absorptio, adsorptio ja membraanisuodatus. Työssä selvitettiin savukaasujen koostumus ja verrattiin niitä näiden kolmen talteenottotekniikan toiminta-alueeseen. Työssä myös tutustuttiin terästeollisuuden kehitysprojekteihin ja tapoihin soveltaa hiilidioksidin talteenottoa terästeollisuudessa. Lopuksi työssä mainittiin myös haasteita, jotka liittyvät hiilidioksidin loppusijoitukseen Suomen olosuhteissa.

Teräksen valmistus on hyvin hiili-intensiivistä toimintaa. Työssä huomattiin, että hiilidioksidin talteenoton soveltamista on tutkittu terästeollisuudessa jo jonkin verran. Tämän lisäksi terästeollisuudessa on ollut mittavia kehitysprojekteja teräksen valmistuksen hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Jotkin menetelmät, kuten sulapelkistys, hyödyntävät jo valmiiksi joissain laitoksissa hiilidioksidin talteenottoa, mutta infrastruktuuria hiilidioksidin kuljetukselle ja säilytykselle ei ole olemassa, joten hiilidioksidi päästetään suoraan ilmakehään.

Joidenkin prosessien savukaasuissa, kuten koksiiuunin, masuunin ja emäshappimellotuksen kaasuissa, on hiilimonoksidia ja palamattomia hiilivetyjä. Näitä kaasuja kierrätetään poltettavaksi terästehtaan muihin prosesseihin, kuten Cowper-uuneihin ja malmin sintraukseen tai pelletointiin. Terästehtaiden yhteydessä usein toimii myös voimalaitos, joka käyttää ylimääräisiä savukaasuja sähkön- ja lämmöntuotantoon.

Terästehtaan hiilidioksidipäästöt ovat jakautuneet useaan eri lähteeseen, mikä tekee kaiken hiilidioksidin talteenotosta mahdotonta. Masuunia ja emäshappimellotusta käyttäville tehtaille useissa tutkimuksissa suurimmaksi päästölähteeksi osoittautui tehtaan yhteydessä toimiva voimalaitos ja toiseksi suurimmaksi Cowper-uunit. Talteenotto paikaksi ei välttämättä kannata valita suurinta päästölähdettä. Esimerkiksi hiilidioksidin talteenotto masuunikaasuista kasvattaa kaasun lämpöarvoa ja vaikuttaa koko tehtaan energiankulutukseen.

Masuunia ja emäshappimellotusta käyttävän terästehtaan päästölähteiden hiilidioksidipitoisuudet vaihtelevat paljon. Usein hiili on myös muissa muodoissa, kuten hiilimonoksidina, metaanina tai palamattomina hiilivetyinä. Jos hiilidioksidi otettaisiin talteen suoraan näistä kaasuista, suuri osa hiilestä jäisi vielä savukaasuun. Hiilidioksidin talteenotto kuitenkin parantaa savukaasun lämpöarvoa, mikä saattaa tehdä talteenotosta perusteltua. Hiilidioksidin talteenotto voidaan myös suorittaa kaasujen polton jälkeen, jolloin kaikki hiilestä on hiilidioksidin muodossa. Tällä tavalla suurempi

osa hiilestä saadaan talteen, mutta ei saada kaasujen lämpöarvojen paranemisesta aiheutuvia hyötyjä.

Savukaasuissa on yleensä myös ilmansaasteita, kuten rikkihappoa ja rikin ja typen oksideja. Rikkiyhdisteet yleensä tulevat malmista ja hiilestä. Typen oksideja muodostuu korkeissa lämpötiloissa typpikaasun hapettumisen seurauksena. Usein terästehtailla savukaasusta puhdistetaan ilmansaasteita. Joissain tutkimuksissa masuunikaasun rikin ja typen oksidien määrän oli mainittu olevan hyväksyttävissä rajoissa MEA absorptiolle. Yleisesti ilmansaasteet ovat haitaksi kaikille tässä työssä tarkastelluille talteenottomenetelmille. Ne aiheuttavat laitteiston ja liuottimien rappeutumista, jonka lisäksi fyysisessä adsorptiossa ne vaikeuttavat hiilidioksidin adsorptiota.

Ilmansaasteiden lisäksi hiilidioksidin talteenotossa täytyy ottaa huomioon ainakin savukaasujen lämpötila, paine ja hiilidioksidipitoisuus. Kaikkia tässä työssä tarkasteltuja hiilidioksidin talteenottomenetelmiä luultavasti pystyy käyttämään ainakin joissain terästehtaan prosesseissa. Menetelmät saattavat tarvita savukaasujen jäädyttämisen ennen hiilidioksidin talteenottoa, sillä liian korkea lämpötila vaurioittaa liuottimia ja membraaneja ja vaikeuttaa adsorptiota. Tämän lisäksi lämpötilan vaihteluun perustuvat menetelmät, kuten TSA ja kemiallinen absorptio tarvitsevat lämmönvaihtimet toimiakseen. Savukaasut ovat yleensä normaalipaineessa paitsi masuunikaasu, jonka paine on noin 2–3 baaria. Kohonnut paine saattaa olla eduksi membraanisuodatuksessa, joka vaatii korkean hiilidioksidin osapaineen toimiakseen ja PSA:ssa, jossa hiilidioksidin adsorptio tapahtuu kohonneessa paineessa.

Hiilidioksidin kuljettamisessa ja loppusijoituksessa on vielä kehityksen tarvetta. Loppusijoituskohteiksi talteen otetulle hiilidioksidille on suunniteltu tyhjentyneitä öljykenttiä ja muita säilytykseen soveltuvia geologisia muodostumia. Lähimmät tällaiset kohteet löytyvät Norjasta, Pohjois-Saksasta, Pohjois-Puolasta ja Tanskasta [26][27]. Tämä tarkoittaa, että Suomessa talteen otettu hiilidioksidi pitäisi kuljettaa ulkomaille loppusijoitusta varten. Jotta hiilidioksidin talteenottoa voitaisiin hyödyntää yleisesti teollisuudessa, täytyisi hiilidioksidin kuljetukselle rakentaa jonkinlainen infrastruktuuri. Tämä tarkoittaisi kaasuputken rakentamista tai hiilidioksidin kuljettamista laivoilla.

Tässä työssä tarkasteltiin hiilidioksidin talteenottomenetelmiä ja teräksen tuotantoa vain pintapuolisesti. Tässä työssä ei myöskään huomioitu kaikkia hiilidioksidin talteenottotekniikoita. Talteenoton soveltamisessa tämä työ painottui pääosin masuuniin, koska suurin osa maailman teräksestä tuotetaan masuunien avulla. Pitkällä aikavälillä muut teräksen valmistusprosessit saattavat muodostua tärkeämmiksi, joten niiden tutkiminen on myös kannattavaa.

Tutkimuksissa usein käytettiin MEA-absorptiota talteenoton mallintamisessa. Syyksi MEA-absorption käyttöön usein mainittiin sen yleisyys ja vertailukelpoisuus muiden tutkimuksien kanssa. Hiilidioksidin talteenottotekniikat ovat kuitenkin kehittyneet jonkin verran, joten muiden liuottaminen tai tekniikoiden käyttö tutkimuksissa saattaa olla perusteltua. Joissain tutkimuksissa käsiteltiin myös eri talteenottotekniikoiden yhdistelmiä. Eri talteenottotekniikat voivat mahdollisesti täydentää toistensa heikkouksia, jolloin talteenoton operaatiokustannukset saattavat olla pienemmät.

LÄHTEET

- [1] Tilastokeskus. Suomen kasvihuone kaasupäästöt. 2021.
- [2] M.A. Quader, A. Shamsuddin. Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.101>.
- [3] World Steel Association. Home | Worldsteel 2021. <https://www.worldsteel.org> (accessed October 27, 2021).
- [4] Seetharaman Seshadri, A. McLean, R. Guthrie, S. Sridhar. Treatise on process metallurgy. Volume 3, Part A and B, Industrial processes. Oxford: Elsevier; 2014.
- [5] Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions. OECD; 2007. <https://doi.org/10.1787/9789264030404-en>.
- [6] A. Bhaskar, M. Assadi, H. Nikpey Somehsaraei. Decarbonization of the Iron and Steel Industry with Direct Reduction of Iron Ore with Green Hydrogen. *Energies* (Basel) 2020;13:758. <https://doi.org/10.3390/en13030758>.
- [7] M.A. Benvenuto. Industrial Chemistry. Berlin/Boston: De Gruyter, Inc; 2013.
- [8] R. Remus, S. Roudier, M.A. Aguado-Monsonet, L. Delgado Sancho. Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production. *EUR* (Luxembourg) 2013;25521.
- [9] C. Srishilan, A.K. Shukla. Static Thermochemical Model of COREX Melter Gasifier. *Metallurgical and Materials Transactions B, Process Metallurgy and Materials Processing Science* 2017;49:388–98. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1147-x>.
- [10] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012;38:87–112. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2011.05.001>.
- [11] J. Wilcox. *Carbon Capture*. 1st ed. 2012. New York, NY: Springer New York; 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2215-0>.
- [12] A.A. Olajire. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy* 2010;35:2610–28. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2010.02.030>.
- [13] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, X. Fan. Post-combustion carbon capture. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2021;138:110490. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>.
- [14] C.M. White, B.R. Strazisar, E.J. Granite, J.S. Hoffman, H.W. Pennline. Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep Saline Aquifers. *Journal of the Air &*

- Waste Management Association (1995) 2003;53:645–715.
<https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466206>.
- [15] D.J. Fauth, E.A. Frommell, J.S. Hoffman, R.P. Reasbeck, H.W. Pennline. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology* 2005;86:1503–21.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2005.01.012>.
- [16] J.N. Knudsen, J.N. Jensen, P.J. Vilhelmsen, O. Biede. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia* 2009;1:783–90. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.01.104>.
- [17] M.A. Quader, A. Shamsuddin, R.A.R. Ghazilla, S. Ahmed, M. Dahari. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2015;50:594–614. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.026>.
- [18] H.A. Patel, J. Byun, C.T. Yavuz. Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods. *ChemSusChem* 2017;10:1303–17.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601545>.
- [19] I. Sreedhar, R. Vaidhiswaran, B.M. Kamani, A. Venugopal. Process and engineering trends in membrane based carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;68:659–84. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.10.025>.
- [20] K. Meijer, M. Denys, J. Lasar, J-P Birat, G. Still, B. Overmaat. ULCOS: ultra-low CO₂ steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking* 2009;36:249–51.
<https://doi.org/10.1179/174328109X439298>.
- [21] M. Sundqvist, M. Biermann, F. Normann, M. Larsson, L. Nilsson. Evaluation of low and high level integration options for carbon capture at an integrated iron and steel mill. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018;77:27–36.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.07.008>.
- [22] A. Arasto, E. Tsupari, J. Kärki, E. Pisilä, L. Sorsamäki. Post-combustion capture of CO₂ at an integrated steel mill – Part I: Technical concept analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013;16:271–7.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.08.018>.
- [23] W. Chung, K. Roh, J.H. Lee. Design and evaluation of CO₂ capture plants for the steelmaking industry by means of amine scrubbing and membrane separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018;74:259–70.
<https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2018.05.009>.
- [24] P. Bains, P. Psarras, J. Wilcox. CO₂ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science* 2017;63:146–72.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.001>.
- [25] G. Danloy, A. Berthelemot, M. Grant, J. Borlee, D. Sert, J. van der Stel, et al. ULCOS - Pilot testing of the Low-CO₂ Blast Furnace process at the experimental BF in Lulea. *Revue de Métallurgie (Paris)* 2009;106:1.
<https://doi.org/10.1051/metal/2009008>.

- [26] K. Wieder, C. Bohm, J. Wurn. The COREX and FINEX Processes - reliable, environmental friendly and economical Hot Metal Production. Kolkata, India: 2005.
- [27] M.A Tseitlin, S.E. Lazutkin, G.M. Styopin A Flow-Chart for Iron Making on the Basis of 100% Usage of Process Oxygen and Hot Reducing Gases Injection. ISIJ International 1994;34:570–3. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.570>.
- [28] T. Vangkilde-Pedersen, D. Allier, S. Anghel, K.L. Anthonsen, D. Bossie-Codreanu, M. Car, et al. Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide. 2009.
- [29] L. Kujanpää, J. Rauramo, A. Arasto Cross-border CO2 infrastructure options for a CCS demonstration in Finland. Energy Procedia 2011;4:2425–31. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.136>.
- [30] Energiavirasto. Päästökaupan julkaisut. 2020.
- [31] A. Aspelund, M.J. Mølnvik, G. de Koeijer Ship transport of CO2: Technical solutions and analysis of costs, energy utilization, exergy efficiency and CO2 emissions. Chemical Engineering Research & Design 2006;84:847–55. <https://doi.org/10.1205/cherd.5147>.