

Sanna Törmänen

TERÄSSULATON SAVUKAASUJEN ELOHOPEANPOISTO

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Hannele Auvinen, Marja Palmroth
Helmikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Sanna Törmänen: Terässulaton savukaasujen elohopeanpoisto
Mercury removal from flue gas of a steel foundry
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka
Helmikuu 2023

Elohopea on myrkyllinen raskasmetalli, jonka pitoisuus ympäristössä on kasvanut huomattavasti teollistumisen myötä. Suurimmat ihmisperäiset elohopean lähteet ovat energiantuotanto sekä teollisuus, jossa erityisesti teräksen valmistus aiheuttaa merkittäviä elohopeapäästöjä. Teräksen valmistuksen on arvioitu aiheuttavan maailmanlaajuisesti 30 tonnia elohopeapäästöjä vuosittain. Elohopeapäästöjen vähentäminen on tärkeää, sillä teräksen valmistuksen elohopeapäästöt voivat kaukokulkeutua maailmanlaajuisesti ja aiheuttavat haittaa ihmisille ja ympäristölle.

Kierrätysteräksen mukana on koneiden osia ja muita elohopeaa sisältäviä teräsjakeita, jotka hyvästä lajittelusta huolimatta päätyvät sulatukseen. Terässulatoilla valmistetaan terästä masuuniprosessilla sekä valokaariuuniprosessilla ja ruostumatonta terästä esimerkiksi yhdistämällä valokaariuuniprosessiin AOD-konvertteri. Terässulattojen prosessit ovat kuumia ja niiden noin 1450–6000 °C:n lämpötila höyrystää kierrätysteräksen seassa olevan elohopean. Korkean lämpötilan vuoksi suurin osa elohopeasta on alkuainemuotoisena. Höyrystynyt elohopea kulkeutuu savukaasujen mukana savukaasujen käsittelyyn. Elohopea, jota ei saada poistettua savukaasuista, kulkeutuu ilmakehään ja sieltä maaperään ja vesistöihin.

Elohopeapäästöjä on pyritty rajoittamaan monilla kansainvälisillä sopimuksilla ja laeilla. Suomessa terässulattojen elohopeapäästöjä rajoitetaan ympäristöluvuissa olevin määräyksin. Lisäksi terästeollisuuden elohopeapäästöjä voidaan vähentää käyttämällä parasta käyttökelpoista tekniikkaa. Teräksen valmistuksen parhaan käyttökelpoisen tekniikan mukaan elohopeapäästöjä tulisi ensisijaisesti vähentää pienentämällä kierrätysteräksessä olevan elohopean määrää ja toissijaisesti poistamalla elohopeaa savukaasuista.

Elohopea voidaan poistaa savukaasusta adsorptiolla. Aktiivihiili on yleisin savukaasujen elohopeanpoistossa käytetty adsorbentti, mutta päästörajojen kiristyessä tarvitaan aktiivihiiltä tehokkaampaa adsorbenttia elohopean poistamiseksi. Työn tavoitteena on selvittää aktiivihiille vaihtoehtoisia adsorbentteja terässulaton savukaasujen elohopean poistamiseen.

Aktiivihiili on suuripinta-alainen ja huokoinen materiaali, jonka pintaan elohopea adsorboituu. Alkuainemuotoisen elohopean poistamiseen voidaan käyttää aktiivihiili-injektiota, jossa jauhemaista aktiivihiiltä injektoidaan savukaasuihin, tai raemuotoista aktiivihiiltä, jolloin savukaasut kulkevat aktiivihiili-suodattimen läpi.

Elohopean adsorboitumista aktiivihiileen voidaan parantaa kyllästämällä aktiivihiili. Jodi-, kloori-, rikki-, ja kuparikloridikyllästettyjen aktiivihiilten on tutkittu olevan elohopeanpoistossa tehokkaampia adsorbentteja kuin kyllästämättömän aktiivihiilen. Kyllästämättömän aktiivihiilen elohopean adsorptiokapasiteetti on 53–1000 µg/g kun jodikyllästetyllä aktiivihiilellä adsorptiokapasiteetti on 3100–4800 µg/g ja kloorikyllästetyllä aktiivihiilellä 3900 µg/g. Elohopean poistoa savukaasuista voidaan tehostaa myös korvaamalla aktiivihiili vaihtoehtoisella adsorbentilla. Esimerkiksi selenidipyrroliinilla, jonka elohopean adsorptiokapasiteetti on 2450 µg/g.

Työn tuloksena todettiin, että kyllästetyt ja vaihtoehtoiset adsorbentit tarvitsevat vielä lisää tutkimusta ennen teollisuussmittakaavan käyttöönottoa, sillä niitä on tutkittu vain laboratorioympäristössä. Lisäksi adsorbenttien lämpötilavaatimukset voivat aiheuttaa muutoksia terässulattojen savukaasunpuhdistusprosessiin. Adsorbentilla on kuitenkin suurien elohopean adsorptiokapasiteettien vuoksi potentiaalia korvata aktiivihiili savukaasujen elohopeanpoistossa.

Avainsanat: aktiivihiili, elohopeanpoisto, savukaasupuhdistus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ELOHOPEAPÄÄSTÖT.....	3
2.1 Elohopeapäästöjen vaikutukset.....	3
2.2 Elohopeapäästöjen muodostuminen teräksen valmistuksessa.....	4
2.3 Elohopeapäästöjen rajoittaminen terässulatoilla.....	7
3. ELOHOPEANPOISTO SAVUKAASUJEN PUHDISTUKSESSA.....	9
3.1 Savukaasujen elohopeanpoisto	9
3.2 Aktiivihiihen toiminta elohopeanpoistossa	11
3.3 Aktiivihiihen ongelmat elohopeanpoistossa	11
4. SAVUKAASUJEN ELOHOPEANPOISTON TEHOSTAMINEN	13
4.1 Kyllästetyt aktiivihielet	13
4.2 Aktiivihieille vaihtoehtoiset adsorbentit	16
4.3 Kyllästettyjen aktiivihieitten ja vaihtoehtoisten adsorbenttien vertailu kyllästämättömään aktiivihieeseen.....	17
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	20
LÄHTEET	21

1. JOHDANTO

Elohopea on myrkyllinen raskasmetalli, jolle altistuminen tuhoaa hermostoa ja aiheuttaa kehityshäiriöitä (Rafaj et al., 2013). Elohopeaa on ympäristössä luonnostaan, mutta ihmisen toiminta vapauttaa ympäristöön lisää elohopeaa ja edesauttaa elohopean muuttamista myrkyllisiksi yhdisteiksi. (Pathania, 2016)

Ihmisen toiminnasta peräisin olevia elohopeapäästöjä syntyy eniten energiantuotannossa ja teollisuudessa. Elohopeapäästöt ovat maailmanlaajuisesti kasvaneet, sillä hiilen polttaminen ja teollisuus ovat lisääntyneet. UNEPin mukaan lisääntynyt teollisuus on kasvattanut elohopeapäästöjä 25 % vuodesta 2011 vuoteen 2018. Vuosittaisten elohopeapäästöjen on arvioitu olevan maailmanlaajuisesti noin 2500 tonnia, joista noin 30 tonnia aiheutuu teräksen valmistuksesta. (UNEP, 2019b) Teräksen valmistuksessa elohopeapäästöjä syntyy pääasiassa terässulatoilla, joissa terästä valmistetaan elohopeaa sisältäviä raaka-aineista kuten kierrätysteräksestä ja rautamalmista.

Terässulattojen elohopeapäästöjä on pyritty vähentämään lainsäädännöllä ja sopimuksilla, jotka vähentävät kierrätysteräksen mukana sulatoille päätyvän elohopean määrää. (UNEP, 2019a) Kierrätysteräsmäärät ovat kuitenkin suuria, eikä kaikkea sen sisältämää elohopeaa saada eroteltua, joten terässulatoille pääsee elohopeaa. Lisäksi myös muut teräksen raaka-aineet, kuten rauta ja koksi voivat sisältää elohopeaa, jota ei saada eroteltua ennen terässulattoja. Kaikkia elohopeapäästöjä ei siis voida vähentää ennen sulatusta eli terässulatoilla tarvitaan myös sulatusprosessin jälkeisiä elohopeanpoistomenetelmiä. (Finster et al., 2015)

Terässulatoille päätyvä elohopea höyrystyy savukaasuihin sulattojen kuumissa prosesseissa. Tämän vuoksi elohopea voidaan poistaa savukaasuista. Yleisin elohopeanpoistotapa savukaasuista on elohopean adsorptio aktiivihiiileen injektoimalla aktiivihiihtä savukaasuihin (Sjostrom et al., 2010). Aktiivihiihi adsorboi elohopeasta noin 80 % (UNEP, 2019a), mutta kasvavien elohopeapäästöjen ja kiristyvien päästörajojen vuoksi elohopealle on yritetty löytää vaihtoehtoisia, tehokkaampaa adsorbenttia.

Tämän työn tavoitteena on tarkastella elohopeapäästöjen syntymistä terässulatoilla ja vertailla vaihtoehtoisia puhdistusmenetelmiä elohopean aktiivihiihliipistolle. Tavoitteena on selvittää voiko aktiivihiihtä savukaasujen elohopeanpoiston adsorbenttina korvata ja mitä aktiivihiihen korvaaminen vaatisi. Työ toteutetaan kirjallisuusselvityksenä.

Työn toisessa luvussa perehdytään elohopeapäästöjen vaikutuksiin ja muodostumiseen teräksen valmistuksessa sekä keinoihin, joilla elohopeapäästöjä vähennetään terässlatoilla. Kolmannessa luvussa käsitellään aktiivihiiilen toimintaa savukaasujen puhdistuksessa ja erityisesti savukaasuissa olevan elohopean poistamista savukaasuista, minkä jälkeen neljännessä luvussa verrataan kyllästämättömän aktiivihiiilen ja vaihtoehtoisten adsorbenttien ominaisuuksia terässlatoon savukaasujen elohopeanpoistossa. Lopuksi viidennessä luvussa tehdään johtopäätökset.

2. ELOHOPEAPÄÄSTÖT

Luvussa 2.1 tarkastellaan terässlatan elohopeapäästöjen aiheuttamia ympäristö- ja terveysvaikutuksia ja luvussa 2.2 elohopeapäästöjen muodostumista terästeollisuudessa. Lisäksi luvussa 2.3 käydään läpi keinoja, joilla terästeollisuuden elohopeapäästöjä on pyritty vähentämään.

2.1 Elohopeapäästöjen vaikutukset

Elohopea on ympäristössä luonnollisesti esiintyvä metalli, mutta ihmistoiminnan seurauksena ympäristön elohopeapitoisuudet ovat kasvaneet. Elohopean sulamispiste on -38,8 °C ja kiehumispiste 356,6 °C, joten huoneenlämmössä elohopea on nestemäistä ja lämmitettäessä se höyrystyy helposti. Elohopean alhaisen kiehumispisteen vuoksi elohopea höyrystyy helposti teollisuuden prosesseissa ja siirtyy savukaasujen mukana ilmakehään. Suurimmat ihmislähtöiset elohopeanlähteet ovat energiantuotanto ja teollisuus Euroopan elohopeapäästöistä noin puolet tulee Euroopan ulkopuolelta. (UNEP, 2019b).

Elohopea on määritelty ympäristömyrkyksi, koska sillä on haitallisia vaikutuksia sekä ympäristölle, että ihmisten ja eläinten terveydelle. Elohopean ominaisuudet ja myrkyllisyys riippuvat sen kemiallisesta muodosta. Kaikki elohopean muodot ja elohopeayhdisteet ovat myrkyllisiä ja voivat muodostaa erittäin myrkyllistä metyylielohopeaa (Pathania, 2016).

Elohopea on globaali haitta-aine, sillä se leviää pitkiä matkoja ilmassa. Parhaiten ilmassa leviää alkuainemuotoinen elohopea. Alkuainemuotoinen elohopea säilyy ilmakehässä 0,4-3 vuotta (World Health Organization, 2000). Ihmiset voivat altistua elohopealle ilman kautta, jolloin elohopea siirtyy elimistöön tehokkaasti keuhkojen kautta, mutta tavallinen ilman elohopeapitoisuus ei riitä aiheuttamaan terveyshaittaa. (Pathania, 2016) Teollisuudenaloilla, joissa käsitellään elohopeaa sisältäviä materiaaleja kuumissa olosuhteissa, ilman alkuainemuotoisen elohopean pitoisuus voi nousta työntekijöille vaaralliseksi. Tällaisia aloja ovat esimerkiksi metallien kierrätys ja hitsaus. (Finster et al., 2015) Altistuminen aiheuttaa muun muassa väsymystä, unettomuutta ja keuhkoputkentulehdusta. Suuret altistuspitoisuudet vahingoittavat aivoja ja hermostoa. (Bose-O'Reilly et al., 2010; World Health Organization, 2000)

Vesistöissä alkuainemuotoisesta ja epäorgaanisesta elohopeasta muodostuu mikrobiotominnan tai kemiallisen metyloinnin seurauksena metyylielohopeaa. Pääasiallinen tapa

altistua elohopealle on ruuan tai veden kautta. Metyylielohopea imeytyy elimistöön helposti ja pysyy siellä elohopean esiintymismuodoista pisimpään. (Pathania, 2016) Rasvaliukoiset elohopeayhdisteet, kuten metyylielohopea, kertyvät ravintoketjussa ja siksi esimerkiksi Suomessa on asetettu syöntisuosituksia elohopeaa sisältäville kaloille (Airaaksinen et al., 2018). Metyylielohopean vakavimmat vaikutukset kohdistuvat aivoihin ja hermostoon, mutta elohopea vaikuttaa myös munuaisiin. Sikiöille metyylielohopea aiheuttaa aivojen ja hermoston kehittymishäiriöitä, jotka voivat näkyä näkö- ja kuulo-ongelmina, heikkoina motorisina taitoina ja keskittymisvaikeuksina. (Bose-O'Reilly et al., 2010) Vanhuksilla elohopea-altistuminen voi lisätä sydän- ja verisuonitautien riskiä ja verenpaineongelmia (Genchi et al., 2017). Eläimiin elohopea vaikuttaa aiheuttamalla muun muassa kehityshäiriöitä sikiöille, käytöshäiriöitä sekä vähentämällä hedelmällisyyttä. (UNEP, 2019a)

2.2 Elohopeapäästöjen muodostuminen teräksen valmistuksessa

Teräksen valmistus on suuri elohopeapäästöjen lähde ja esimerkiksi Euroopassa suurimmat ihmistoiminnan aiheuttamat elohopeapäästöt syntyvät hiilivoimasta ja teollisuudesta, erityisesti raudan ja teräksen valmistuksesta. Terästä valmistettiin vuonna 2019 1869 miljoonaa tonnia. Noin kolmasosa tästä valmistettiin kierrätysteräksestä. (World Steel in Figures, 2022) Teräksen valmistus aiheutti keskimäärin 43 t elohopeapäästöjä vuodessa vuosina 1990–2000. Päästöistä 14,4 t/a tuli Aasian terästehtailta, 12,5 t/a Euroopasta ja 12,5 t/a Pohjois-Amerikasta. (Pathania, 2016) Vuonna 2015 teräksen valmistus aiheutti 39,9 t eli noin 2 % maailman ihmisperäisistä elohopeapäästöistä (UNEP, 2019b)

Teräksen valmistuksessa suurimmat elohopeapäästöt syntyvät terässulatoilla. Esimerkiksi Tornion terästehtaalla 94-99 % teräksen valmistuksen elohopeapäästöistä syntyy terässulatolla (Outokumpu, 2018). Elohopeaa on useissa teräksen valmistuksessa käytetyissä raaka-aineissa. Rautamalmi, koksiihiili ja kierrätysteräs sisältävät elohopeaa, joka vapautuu teräksen valmistuksessa. (Agarwalla et al., 2022) Myös muut teräksen raaka-aineet, kuten hiili, ferrokromi ja kalkki, voivat sisältää elohopeaa (Finster et al., 2015; Metallinjalostajat ry, 2014). Teräksen valmistuksesta aiheutuvat elohopeapäästöt päätyvät ensin savukaasujen mukana ilmakehään, jossa ne leviävät ilman mukana ja osa elohopeasta laskeutuu ympäristöön. Loppuosa elohopeasta jää ilmakehään ja tulee osaksi globaalia ilmakehän elohopeakertymää. (Pathania, 2016)

Kierrätysteräs on lajiteltua jäteterästä, joka hyödynnetään uudestaan käyttämällä sitä uuden teräksen valmistamisessa. Lajittelun ansiosta kierrätysteräs on pääosin puhdasta

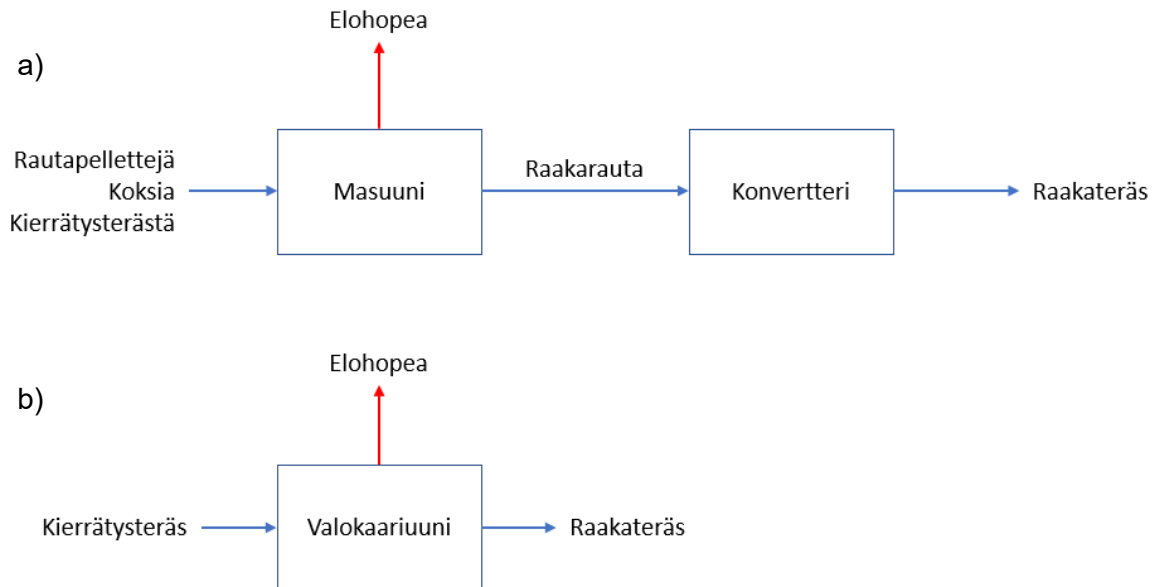
terästä, mutta koska sulatettavat kierrätysteräsmäärät ovat suuria, kierrätysteräksen mukana sulatukseen pääsee myös muita metalleja, kuten elohopeaa. (Finster et al., 2015; Metallinjalostajat ry, 2014) Elohopean määrä kierrätysteräksessä vaihtelee, joten elohopeapitoisuuden arviointi on vaikeaa. On kuitenkin arvioitu, että tonni kierrätysterästä sisältäisi keskimäärin 1 g elohopeaa. (Roseborough and Lindblad, 2008) Elohopeaa on erityisesti autojen osia ja kodinkoneita sisältävissä kierrätysteräslajeissa, sillä elohopeaa käytetään paljon mittalaitteissa (Finster et al., 2015). Lisäksi öljy- ja kaasuteollisuudesta kierrätettäväksi tuodut teräsjakeet voivat sisältää elohopeaa. Öljy- ja kaasuteollisuudessa syntyy elohopeapäästöjä ja osan elohopeasta on havaittu adsorboituvan teollisuuslaitteiden teräksen pinnalle jopa 1–10 g/m². (Wilhelm and Nelson, 2010)

Venäläisen tutkimuksen mukaan Venäjällä tuotettu rautamalmi sisälsi 0.01–0.1 g elohopeaa tuotettua rautamalmitonnia kohti ja Serbiassa tuotettu rautamalmi 0.02–0.085 g Hg/t rautamalmia. (Russian Federal Service for Environmental et al., 2005). Koksen elohopeapitoisuus on 0.030–0.450 g Hg/t rautamalmia (Wang et al., 2016).

Kierrätysterästä käytetään raaka-aineena malmipohjaisessa teräksen valmistusprosessissa ja valokaariuuniprosessissa. Jotta elohopeaa pääsisi ilmaan mahdollisimman vähän, savukaasujen puhdistusjärjestelmissä tulee olla myös elohopeanpoisto. (Metallinjalostajat ry, 2014) Savukaasujen elohopeanpoistoa tarkastellaan tarkemmin luvussa 3.1.

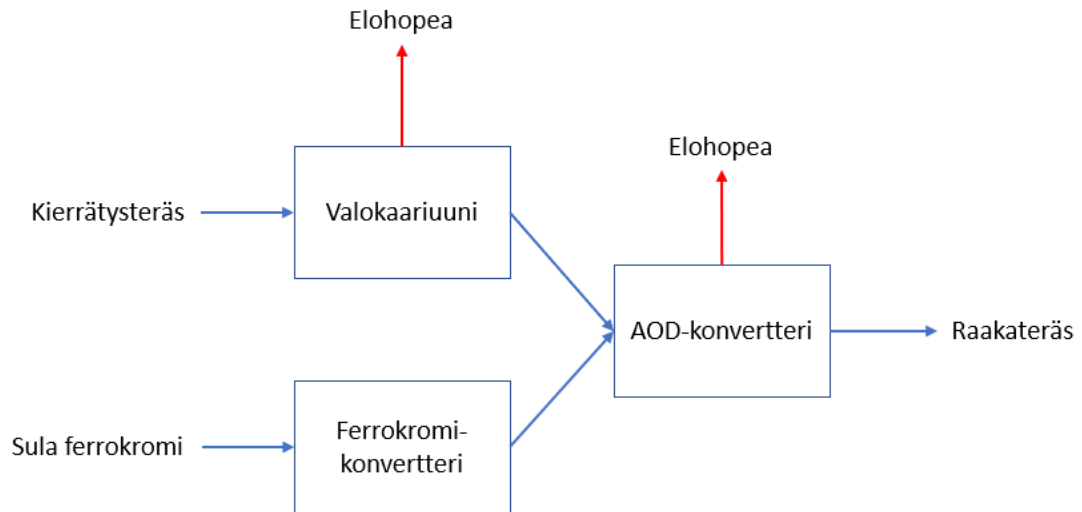
Malmipohjaisessa prosessissa kierrätysteräs sulatetaan masuunissa rautapellettien kanssa ja koksen kanssa (Kuva 1a). Prosessista riippuen kierrätysterästä voidaan käyttää 20–40 %. Tämän jälkeen raakaraudasta tehdään terästä polttamalla ylimääräinen hiili pois konverttereissa. (Metallinjalostajat ry, 2014) Elohopean matalan kiehumispisteen vuoksi suuri osa prosessin raaka-aineissa olevasta elohopeasta höyrystyy savukaasuihin masuunin 1450°C:n lämpötilassa. Pieni osa elohopeasta siirtyy prosessissa masuunikuonaan. Kogut et al. (2021) tutkimuksen mukaan puolalaisella masuunilla noin 94 % elohopeasta höyrystyi savukaasuihin ja noin 6 % elohopeasta jäi masuunikuonaan.

Valokaariuuniprosessissa raaka-aineena voidaan käyttää pelkkää kierrätysterästä (Kuva 1b). Siinä kierrätysteräs sulatetaan valokaariuunissa, jossa sähkövirran ja elektrodien avulla tuotetaan teräksen sulattamiseen tarvittava lämpöenergia. Valokaaren 4000–6000 °C:n lämpötila haihduttaa kaiken kierrätysteräksessä olevan elohopean, joka kulkeutuu savukaasujen mukana savukaasujen puhdistusjärjestelmään. (Metallinjalostajat ry, 2014)



Kuva 1: a) Teräksen valmistus masuuniprosessilla, b) Teräksen valmistus valokaariuuniprosessilla. Muokattu lähteestä Metallinjalostajat ry, (2014)

Teräksen korroosionkestävyyttä voidaan parantaa lisäämällä teräkseen kromia. Kun kromia on yli 10,5 %, terästä sanotaan ruostumattomaksi teräkseksi. Ruostumaton teräs valmistetaan lisäämällä ferrokromia masuuniprosessilla tai valokariuuniprosessilla valmistettuun raakateräkseen. Ferrokromin lisäämisen jälkeen sulaa teräs mellotetaan, eli teräsulan hiilipitoisuutta vähennetään hapettamalla se argon-happi-konvertterissa (eng. Argon-Oxygen-Decarburisation, lyh. AOD). AOD-konvertterin tehtävänä on polttaa terässeoksessa oleva hiili siten, että seoksen hiilipitoisuudeksi jää 0,010–2 % ja seoksessa oleva kromi ei pala. Teräksen lämpötila AOD-konvertterissa on noin 1600–1700 °C. Ruostumattoman teräksen valmistuksessa elohopeapäästöjä syntyy valokaariuunilla ja AOD-konvertterilla. Ruostumattoman teräksen valmistamiseen voidaan käyttää myös muita mellotusmenetelmiä, mutta AOD-konvertteri on yleisin 76 %:n käyttösuudella. (Metallinjalostajat ry, 2014)



Kuva 2: Ruostumattoman teräksen valmistus kierrätysteräksestä valokaariuuniprosessilla. Valokaariuunissa sulatettu teräs hapetetaan argon-happi-konvertterissa (eng. Argon-Oxygen-Decarburisation, lyh. AOD). Muokattu lähteestä Metallinjalostajat ry, (2014)

Useimmat elohopeayhdisteet ovat epästabiileja yli 700 °C–800 °C:n lämpötilassa, jolloin ne hajoavat alkuainemuotoiseksi elohopeaksi. Tämän seurauksena teräksen valmistuksessa elohopeayhdisteet hajoavat alkuainemuotoiseksi elohopeaksi, joka höyrystyy kierrätysteräksestä. Teräksen valmistusprosessilla ei ole vaikutusta elohopeayhdisteiden hajoamiseen alkuainemuotoiseksi elohopeaksi, sillä kaikkien valmistusmenetelmien lämpötila on tarpeeksi korkea elohopeayhdisteiden hajottamiseksi. Elohopea siirtyy savukaasuihin ja sula teräs ei sisällä elohopeaa. (Finster et al., 2015) Savukaasuissa alkuainemuotoinen elohopea voi kiinnittyä partikkeleihin tai reagoida muodostaen elohopeayhdisteitä. Elohopean kiinnittyminen savukaasujen partikkeleihin ja elohopeayhdisteiden muodostuminen riippuvat savukaasujen koostumuksesta ja lämpötilasta. (Padak et al., 2006)

2.3 Elohopeapäästöjen rajoittaminen terässulatoilla

Elohopean aiheuttamiin riskeihin on havahduttu ja elohopeapäästöjä on alettu rajoittamaan vasta viime vuosina erilaisilla sopimuksilla ja laeilla. Helposti leviävien eloho-

peapäästöjen vähentämiseksi sopimusten täytyy olla kansainvälisiä ja sitoa mahdollisimman montaa valtiota. Euroopassa elohopeapäästöjä on pyritty vähentämään rajoittamalla ja kieltämällä elohopean käyttöä. (UNEP, 2019b)

Vuonna 2013 tehtiin Minamatan sopimus, jonka tavoitteena on vähentää elohopeapäästöjä maailmanlaajuisesti. Sopimuksessa on mukana 128 valtiota (United Nations, n.d.). Minamatan sopimus kieltää vuodesta 2020 alkaen merkittävimpien elohopeaa sisältävien tuotteiden, kuten paristojen ja mittalaitteiden, valmistuksen, viennin ja tuonnin. Lisäksi sopimus velvoittaa elohopean kestävään jätehuoltoon. Toimenpiteiden myötä elohopean määrän kierrätysteräksessä pitäisi vähentyä. (UNEP, 2019b; VNA 64/2017, 2017)

Teollisuuden aiheuttamia ympäristöhaittoja voidaan vähentää merkittävästi käyttämällä kehittyntä tekniikkaa. Paras käyttökelpoinen tekniikka eli BAT (eng. Best Available Techniques) tarkoittaa ympäristönsuojelulain mukaan mahdollisimman kehittyntä ja tehokasta tuotanto- ja puhdistusmenetelmää sekä suunnittelutapoja, joilla voidaan ehkäistä tai vähentää toiminnasta aiheutuvaa ympäristön pilaantumista. (Ympäristönsuojelulaki, 2014) Teräksen valmistuksessa parhailla käytettävissä olevilla tekniikoilla pyritään vähentämään elohopeapäästöjä muun muassa valitsemalla asianmukaiset kierrätysteräkselaadut ja tarkastamalla kierrätysteräs näkyvien epäpuhtauksien osalta ennen sulatusta. Elohopeapäästöjä voidaan vähentää myös seuraamalla kierrätysteräksen alkuperää ja vaatimalla elohopeaa sisältävien komponenttien poistoa. Jos elohopean vähentäminen kierrätysteräksestä ei riitä, elohopeaa voidaan poistaa myös savukaasuista primäärisellä ja sekundäärisellä pölynpoistolla. BAT:n soveltamiseen liittyvä elohopean päästötaso savukaasuissa on $< 0,05 \text{ mg/m}^3$, joka on näytteenottojakson keskiarvo. (Remus et al., 2013) Suomessa teräksen valmistuksen elohopeapäästöjä rajoitetaan terästehtaiden ympäristölupamääräyksillä. Ympäristölupaprosessissa tehtaan toimintaa verrataan BAT-päätelmissä esitettyyn parhaaseen käyttökelpoiseen tekniikkaan ja tehtaalle määrätään päästöraja-arvoja, jotka usein perustuvat parhaaseen käyttökelpoiseen tekniikkaan. (Ympäristönsuojelulaki, 2014)

Elohopeapäästöjä rajoitetaan useilla muillakin direktiiveillä ja laeilla. Teräksen valmistuksen elohopeapäästöihin vaikuttavat merkittävästi esimerkiksi End-of-Life Vehicles -direktiivi (Directive 2000/53/EC, 2000) ja Waste from Electrical and Electronic Equipment -direktiivi (Direktiivi 2012/19/EU, 2012), jotka vähentävät elohopeapäästöjä ohjaamalla ajoneuvojen sekä sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätystä, jolloin kierrätysteräksen mukana terässulatolle pääsee vähemmän elohopeaa.

3. ELOHOPEANPOISTO SAVUKAASUJEN PUHDISTUKSESSA

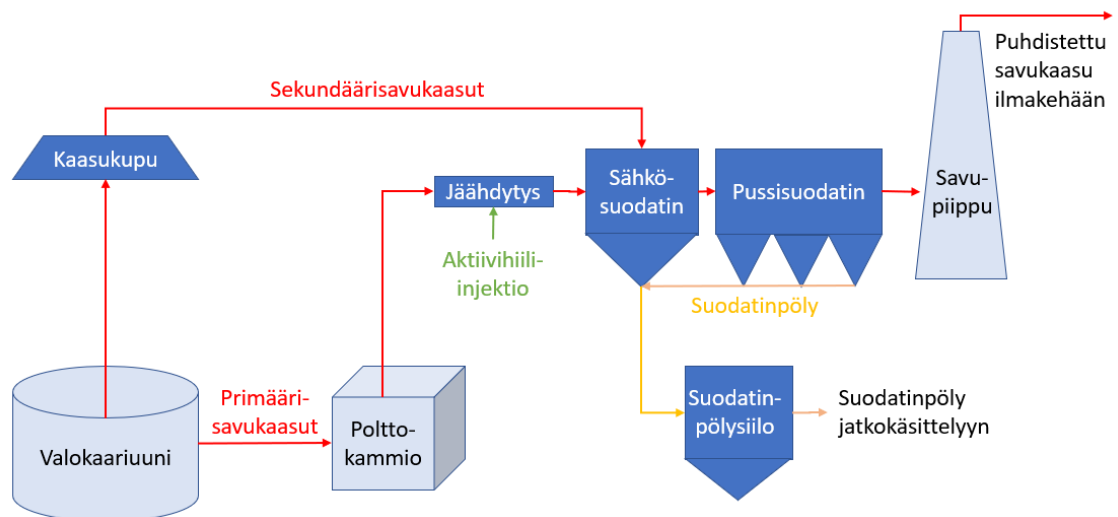
Tässä luvussa tarkastellaan elohopeanpoistoa savukaasuista. Luvussa 3.1 perehdytään terästeollisuudessa käytössä oleviin savukaasujen elohopeanpoistomenetelmiin. Aktiivihiili on yleisimmin käytetty adsorbentti savukaasujen elohopeanpoistossa (Lee et al., 2004; Memoli and Giachero, 2013), minkä vuoksi luvussa 3.2 tarkastellaan aktiivihiilen toimintaa elohopeanpoistossa. Lopuksi luvussa 3.3 käydään läpi aktiivihiilipuhdistuksen ongelmia.

3.1 Savukaasujen elohopeanpoisto

Savukaasujen lämpötila ja koostumus vaikuttavat elohopean muotoon. Elohopeaa voi olla savukaasuissa alkuainemuotoisena, hapettuneessa muodossa, esimerkiksi elohopeakloridina ja elohopeaoksidina, ja partikkeleihin sitoutuneena (Padak et al., 2006). Partikkeleihin sitoutunut elohopea voidaan poistaa suodattamalla savukaasut sähkö- tai pussisuodattimella, jolloin elohopeaa sisältävät partikkelit jäävät suodattimeen. Hapettuneessa muodossa oleva elohopea voidaan poistaa esimerkiksi savukaasujen märkäpesurilla, joka poistaa 85–90 % hapettuneessa muodossa olevasta elohopeasta (Pavlish et al., 2003). Elohopea ei hapetu alle 350 °C:n lämpötilassa ja alle 140 °C:n lämpötilassa hapettuneessa muodossa oleva elohopea sitoutuu partikkeleihin, jolloin se voidaan poistaa savukaasuista suodattimilla. (Roseborough and Lindblad, 2008) Terässulaton savukaasut jäädytetään ennen puhdistusta ja savukaasujen puhdistusjärjestelmän suodattimille tulevan savukaasun lämpötila on matala, noin 50–125 °C. Matalan lämpötilan vuoksi hapettuneessa muodossa sitoutuu savukaasujen partikkeleihin ja poistuu suodattimilla savukaasusta. (Memoli and Giachero, 2013)

Alkuainemuotoinen elohopea on vaikea poistaa savukaasuista, sillä se on kaasumaista eikä liukene veteen. (Padak et al., 2006) Alkuainemuotoisen elohopean poistamiseen käytetyistä menetelmistä aktiivihiilipuhdistus on yleisin ja parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukainen menetelmä terässulaton savukaasujen elohopeanpoistoon (Remus et al., 2013; Sjostrom et al., 2010). Aktiivihiili-injektion elohopeanpoistotehokkuus on noin 80 % (UNEP, 2019a). Tornion terästehtaan terässulatolla savukaasujen elohopean poistamiseksi on käytössä aktiivihiili-kalkki-injektio, jonka elohopean poistotehokkuuden on arvioitu olevan noin 70 %. (Outokumpu, 2018)

Aktiivihiilen käyttö savukaasujen elohopeanpoistossa ei vaadi monimutkaista puhdistuslaitteistoa, vaan aktiivihiili voidaan jauhemaisena injektoida suoraan savukaasuihin tai käyttää aktiivihiilisuodatinta (Lee et al., 2004). Kuvassa 3 on esitetty valokaariuunin savukaasujen puhdistuslaitteisto, jossa jauhemaisen aktiivihiilen injektio on sijoitettu savukaasujen jäähdytykseen. Valokaariuunin primäärisavukaasut poistetaan prosessista suoraan valokaariuunista, josta ne johdetaan polttokammion kautta savukaasujen puhdistukseen. uunin päällä oleva kaasukupu ottaa talteen prosessissa muodostuvat sekundäärisavukaasut, joita ei saada ohjattua primäärisavukaasukanavaan, esimerkiksi seuraavan kuorman lastauksen aikana. Sekundäärisavukaasujen määrä on pienempi ja lämpötila matalampi kuin primäärisavukaasujen, joten ne voidaan ohjata suoraan sähkösuodattimelle. Elohopean adsorptio aktiivihiileen tapahtuu jäähdytyksessä, sähkösuodattimessa ja pussisuodattimissa. Jäähdytyksessä aktiivihiili injektoidaan savukaasuihin, minkä jälkeen aktiivihiili sekoittuu savukaasuihin. Pussisuodattimissa aktiivihiiltä kerääntyy suodattimien pintoihin, joiden läpi savukaasut lopulta suodattuvat. Käytetty elohopeaa sisältävä aktiivihiili kerätään suodatinpölyn mukana jatkokäsittelyyn. Puhdistettu savukaasu johdetaan ilmakehään. (Remus et al., 2013) Aktiivihiilisuodatinta käytettäessä suodatin sijoitetaan savukaasujen puhdistuslaitteistossa pölynpoiston perään. (Padak et al., 2006)



Kuva 3: Valokaariuunin savukaasujen puhdistuslaitteisto. Muokattu lähteestä Yang et al. (2021)

Masuuniprosessissa voidaan käyttää hyvin samanlaista savukaasujen puhdistuslaitteistoa. Laitteisto voi sisältää lisäksi savukaasupesurin, joka poistaa hapettuneessa muodossa olevaa elohopeaa. Savukaasupesuri voidaan sijoittaa savukaasujen puhdistusjärjestelmään ennen suodattimia. (Kogut et al., 2021)

3.2 Aktiivihiilen toiminta elohopeanpoistossa

Aktiivihiili on hiilestä valmistettu suuripinta-alainen ja huokoinen puhdistusmateriaali, jonka käyttö on yleistä savukaasujen puhdistuksessa. Aktiivihiilen pinta-ala vaihtelee raaka-aineesta ja hiilen aktivointitavasta ja -asteesta riippuen. Aktiivihiilen pinta-ala on 500–1600 m²/g. Aktiivihiilen puhdistustehokkuuteen vaikuttavat huokosten koko ja adsorboitavan aineen kemiallinen luonne ja koko. (Marsh et al., 2006)

Aktiivihiilen toiminta perustuu adsorptioon, jossa adsorbentin, tässä tapauksessa aktiivihiilen, pintaan sitoutuu tiettyjä molekyyliä. Adsorptio voi olla kemiallista tai fysikaalista. Fysikaalisessa adsorptiossa eli fysisorptiossa adsorbentin ja adsorbaatin eli adsorboitavan atomin tai molekyylin välille syntyy heikkoja dispersiovoimia. Tällöin fysikaaliset dispersiovoimat vetävät savukaasuissa olevia aineita ja molekyyliä aktiivihiilen pinnalle. Fysikaalinen adsorptio on reversiibeli heikkojen dispersiovoimien vuoksi, joten aktiivihiilen pinnalle kiinnittynyt elohopea voi irrota. Kemiallisessa adsorptiossa eli kemisorptiossa adsorbentin ja poistettavan molekyylin välille syntyy vahvoja kemiallisia sidoksia. Kemiallinen adsorptio ei ole reversiibeli reaktio. (Marsh et al., 2006; Padak and Wilcox, 2009) Aktiivihiilessä voi olla funktionaalisia ryhmiä, joiden kanssa adsorbaatti reagoi ja näin kiinnittyy aktiivihiilen pintaan. Elohopean adsorboituminen tapahtuu pääasiassa fysikaalisesti, mutta myös kemiallista adsorptiota voi tapahtua, jos aktiivihiilessä on happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä. (Li et al., 2019)

Aktiivihiili adsorboi elohopeaa kaikissa savukaasuissa esiintyvissä elohopean muodoissa, alkuainemuotoisena, partikkeleihin sitoutuneena ja hapettuneessa muodossa. Elohopean kiinnittyminen aktiivihiilen pintaan on eksotermisen eli lämpöä vapauttava reaktio, joka on tyypillistä fysikaaliseen adsorptioonkemi perustuville mekanismeille. (Padak et al., 2006) Eksotermisestä reaktiosta johtuen aktiivihiili adsorboi enemmän elohopeaa lämpötilan laskiessa. Alle 180 °C:n lämpötilassa elohopean adsorptio on tehokkainta. (Wu et al., 2015)

3.3 Aktiivihiilen ongelmat elohopeanpoistossa

Aktiivihiili poistaa savukaasujen elohopeasta parhaimmillaan noin 80 %. Teollisuuden kiristyviä elohopeapäästörajoja on vaikea saavuttaa, kun aktiivihiilellä ei saada poistettua kaikkea savukaasuissa olevaa aktiivihiiltä. Aktiivihiilen adsorptiokyky laskee, kun aktiivihiilen huokokset täyttyvät. Ongelmana elohopeanpoistossa on aktiivihiilen adsorptiokapasiteetin riittävyys. Savukaasuissa on elohopean lisäksi muun muassa hiilidioksidia, hiilimonoksidia, VOC:ta ja dioksiineja, jotka myös adsorboituvat aktiivihiileen. Jos näitä

muita aktiivihieleen adsorboituvia yhdisteitä on savukaasuissa paljon, savukaasuihin anosteltu aktiivihiehi ei riitä adsorboimaan kaikkea elohopeaa. Lisäksi savukaasujen happamalla yhdisteillä, kuten rikkidioksidilla ja typen oksideilla on havaittu olevan elohopean adsorptiota heikentäviä vaikutuksia. (Miller et al., 2000)

Toinen ongelma liittyy aktiivihiehiin käytöstä poistamiseen. Savukaasusuodattimiin kerätty aktiivihiehi sisältää savukaasuista poistetun elohopean. Riskinä on, että elohopeaa sisältävää aktiivihiehiä käsitellessä fysikaaliseen adsorptioon perustuvat sidokset aktiivihiehiin ja elohopean välillä katkeavat ja elohopea vapautuu ympäristöön. (Ho et al., 1998)

Lisäksi aktiivihiehiin käytön haasteena on savukaasujen elohopeapitoisuuksien vaihtelu. Teräksen valmistuksessa raaka-aineiden elohopeapitoisuus vaihtelee, jolloin myös savukaasujen elohopeapitoisuus vaihtelee. Ongelma ilmenee erityisesti käytettäessä kierätysterästä raaka-aineena. (Finster et al., 2015) Aktiivihiehiä tulisi osata syöttää savukaasuihin tarpeeksi, jotta kaikki elohopea adsorboituisi.

Aktiivihiehi syttyy herkästi ja sen käytössä tulee huomioida paloturvallisuus. Savukaasujen aktiivihiehiipitoisuuden tulisi olla alle 4 %, sillä korkeammissa pitoisuuksissa savukaasut voivat syttyä palamaan. Savukaasujen syttymisriskiä voidaan pienentää syöttämällä savukaasuihin aktiivihiehiin ja palamattoman aineen, esimerkiksi kalkin, seosta. (Remus et al., 2013)

4. SAVUKAASUJEN ELOHOPEANPOISTON TEHOSTAMINEN

Aktiivihiihen adsorboivia ominaisuuksia voidaan lisätä kyllästämällä eli impregnoimalla aktiivihiihtä esimerkiksi halogeeneilla (Vidic and Siler, 2001). Myös vaihtoehtoisia adsorbentteja on tutkittu, ja esimerkiksi kyllästetyt mineraaliadsorbentit ovat potentiaalisia aktiivihiihelle vaihtoehtoisia adsorbentteja. (Liu et al., 2020)

Tässä luvussa vertaillaan kyllästämättömän aktiivihiihen käyttöä savukaasujen elohopeanpoistossa kyllästettyihin aktiivihiihiin sekä vaihtoehtoisiin adsorbentteihin. Kyllästettyjen aktiivihiihten käyttöä savukaasujen elohopeanpoistossa tarkastellaan luvussa 4.1 ja vaihtoehtoisten adsorbenttien käyttöä luvussa 4.2.

4.1 Kyllästetyt aktiivihiihet

Kemiallinen kyllästäminen muuttaa aktiivihiihen kemiallista rakennetta siten, että aktiivihiihen pinnalle muodostuu kohtia, joihin elohopea sitoutuu. Tällöin elohopean adsorptiomekanismi vaihtuu fysikaalisesta adsorptiosta kemialliseksi adsorptioksi. (Vidic and Siler, 2001) Kyllästäminen voidaan tehdä lisäämällä aktiivihiihessä olevien happea sisältävien funktionaalisten ryhmien määrää tai lisätä aktiivihiihen pinnalle kokonaan uusia reagoivia ryhmiä. Kemiallisesti kyllästetyllä aktiivihiihellä on tutkittu olevan korkeampi adsorptiokapasiteetti kuin kyllästämättömällä aktiivihiihellä. Kyllästetyt aktiivihiihet voidaan injektoida savukaasuihin tai laittaa suodattimiin, kuten kyllästämättömän aktiivihiihenkin (Padak et al., 2006)

Aktiivihiihen adsorptiokykyä voidaan lisätä myös käyttämällä hiilen aktivoinnissa hiilidioksidia tai mikroaaltoja, jolloin aktiivihiihen huokosten pinta-ala kasvaa. Huokosten rakenteen muuttaminen parantaa aktiivihiihen fysikaalista adsorptiokykyä, mutta sitä voidaan hyödyntää myös kemiallisen adsorption parantamisessa ennen kemiallista kyllästämistä. Suurempi pinta-ala mahdollistaa useampien reagoivien ryhmien lisäämisen aktiivihiihen. Laboratoriotutkimuksessa aktiivihiihen pinta-alaa kasvatettiin 163,3 m²/g:sta 1503,5 m²/g:an lämmittämällä aktiivihiihtä hiilidioksidin kanssa. Aktiivihiihen elohopean adsorptiokyky kasvoi 60 %:sta 100 %:iin. Hiilidioksidilla muokattua aktiivihiihtä ei kuitenkaan voida käyttää terässulaton savukaasujen elohopeanpoistoon, sillä adsorptiokyky laskee jo 20 minuutin jälkeen. (Sun et al., 2017)

Aktiivihiihen happea sisältävät funktionaaliset ryhmät vaikuttavat elohopean adsorboitumiseen. Happea sisältävät funktionaaliset ryhmät toimivat elektroniakseptoreina ja happevat alkuainemuotoisen elohopean elohopeaoksidiksi, joka kiinnittyy aktiivihiihen funktionaaliseen ryhmään. Aktiivihiihen adsorptiokapasiteettia, eli määrää, jonka aktiivihiihi pystyy adsorboimaan elohopeaa, voidaan kasvattaa lisäämällä happea sisältävien funktionaalisten ryhmien määrää aktiivihiihessä. Laboratoriotutkimuksessa happea sisältävien funktionaalisten ryhmää lisättiin typpihapolla. Tuloksena aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti kasvoi arvoon 1520 µg/g laktoni- ja karbonyyliryhmien lisääntymisen seurauksena. (Li et al., 2003) Aktiivihiihen adsorptiokykyä voidaan tutkia vertailemalla elohopean sidosenergioita kyllästämättömän sekä eri alkuaineilla kyllästettyjen aktiivihiihten pinoilla. Padak et al. tutkimuksessa selvitettiin fenoli- ja karboksyyliiryhmien vaikutusta aktiivihiihen adsorptiotehoon. Näiden sidosenergiat elohopean kanssa olivat selvästi pienemmät, fenoliryhmällä -6.72 ja karboksyyliiryhmällä -1.22 kcal/mol. Adsorptiomekanismi fenoliryhmän ja karboksyyliiryhmän sisältävillä aktiivihiihillä oli fysikaalinen. Laktoni- ja karbonyyliryhmien havaittiin myös olevan hyviä kiinnittymiskohtia elohopealle. Elohopean ja laktoniryhmän sidosenergia on -10,29 kcal/mol ja elohopean ja karbonyyliryhmän -9,16 kcal/mol. Laktoni- ja karbonyyliryhmät tekivät adsorptiosta kemiallista. (Padak et al., 2006)

Reagoivia ryhmiä sisältävistä aktiivihiihistä erityisesti rikillä, kloorilla, bromilla tai jodilla kyllästetyn aktiivihiihen on havaittu olevan savukaasujen elohopeanpoistossa tehokkaita puhdistusmateriaaleja. Halogeenikyllästetyillä aktiivihiihillä elohopean sidosenergiat ovat selvästi pienemmät kuin kyllästämättömällä aktiivihiihellä (Taulukko 1). Elohopea siis sitoutuu helpommin kyllästettyihin aktiivihiihiin kuin kyllästämättömään. Sidosenergioiden perusteella fluorikyllästetty aktiivihiihi olisi tehokkain adsorbentti elohopeanpoistossa, sillä sen pinnalle elohopea kiinnittyy pienimmällä sidosenergialla. (Padak et al., 2006)

Taulukko 1: Elohopean ja kyllästämättömän sekä halogeenikyllästettyjen aktiivihielten sidosenergiat. Muokattu lähteestä Padak et al. (2006)

<i>Adsorbentti</i>	<i>Sidosenergia (kcal/mol)</i>
<i>Aktiivihiihi</i>	-4,3235
<i>Fluorikyllästetty aktiivihiihi</i>	-9,5885
<i>Kloorikyllästetty aktiivihiihi</i>	-7,7207
<i>Bromikyllästetty aktiivihiihi</i>	-6,6431
<i>Jodikyllästetty aktiivihiihi</i>	-5,3697

Kloorilla ja rikillä kyllästettyjen aktiivihielten adsorptioteho/kapasiteetti kasvaa, kun lämpötila laskee, sillä elohopean reaktio kloorin ja rikin kanssa on eksoterminen. Jodin tapauksessa adsorptio lisääntyy lämpötilan noustessa, sillä elohopean ja jodin välinen reaktio sitoo lämpöä. (Lee et al., 2004) 150–260 °C lämpötilassa kloorilla kyllästetyn aktiivihiihen on havaittu adsorboivan 300 kertaisen määrän elohopeaa kyllästämättömään aktiivihiiheeseen verrattuna. (Padak and Wilcox, 2009) Yhden gramman jodikyllästettyä aktiivihiihtä, jossa on 3,5 massaprosenttia jodia, on tutkittu adsorboivan 3100–4800 µg elohopeaa, kun kyllästämätön aktiivihiihi adsorboi noin 53 µg/g (Granite et al., 2000). Kloorikyllästetyn aktiivihiihen elohopean adsorptiokapasiteetti oli 39 000 µg/g, kun kyllästämättömän aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti oli 1 000 µg/g. Rikillä ja kloorilla kyllästetyn aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti on 96 000 µg/g. (Sano et al., 2017) Kloori-, bromi- ja jodikyllästettyjen aktiivihiihen desorptiolämpötila on 200–300 °C:a (Li et al., 2019).

Chen et al. tutkimuksessa selvitettiin kuparikloridilla kyllästetyn aktiivihiihen toimintaa elohopeanpoistossa. Kuparikloridilla kyllästetty aktiivihiihi poisti 78,5 % elohopeasta, kun kyllästämätön aktiivihiihi poisti vain 31,6 %. Toisessa tutkimuksessa kuparikloridilla kyllästetty aktiivihiihi adsorboi 90,6 % elohopeasta 150 °C lämpötilassa (Yang et al., 2016). Tutkimusten mukaan elohopean adsorboitumiseen vaikuttavat myös savukaasujen koostumus ja lämpötila. Rikkidioksidi savukaasuissa vähensi elohopean adsorptiota noin 10 %. (Chen et al., 2020)

4.2 Aktiivihiilelle vaihtoehtoiset adsorbentit

Vaihtoehtoisia adsorbentteja terässulaton savukaasujen elohopeanpoistolle voisivat olla kyllästetyt mineraalit ja nanosorbentit. Elohopeanpoistoon soveltuvat mineraalit ovat aktiivihiilen tavoin hyvin huokoisia ja suuripinta-alaisia ja niiden adsorptiokapasiteettia voidaan tarvittaessa lisätä kyllästämällä. (Li et al., 2019; Liu et al., 2020)

Mineraalisulfidit ovat tutkimusten mukaan lupaavia korvaajia perinteisille aktiivihiilille. Alkuainemuotoisen elohopean poistossa luonnollisten mineraalisulfideiden käyttö on kuitenkin haaste, sillä mineraalisulfidien pieni, noin $380 \text{ m}^2/\text{g}$, pinta-ala heikentää elohopean adsorboitumista. Mineraalisulfidien aktivoiminen selenidiligandeilla parantaa mineraalisulfidien adsorptiokykyä. Selenidipyrroitiitti on selenidiligandeilla aktivoitu mineraalisulfidi, jonka on tutkittu sitovan neljä kertaa enemmän elohopeaa kuin pelkän pyrroitiitin. Selenidipyrroitiitti voidaan injektoida suoraan savukaasuihin ja kerätä talteen suodattimilla. Se reagoi kiinnittyneen elohopean kanssa muodostaen elohopeasulfidia, joka on ympäristöön päästessään stabiili. Seleeniksi aktivoitu mineraalisulfidi tehostaa elohopean adsorptiota, sillä elohopea sitoutuu molekyylin seleeniosaan heikommin kuin sulfidiosaan, jolloin matalampi sidosenergia alentaa elohopean diffuusiovoimaa ja siten parantaa reaktionopeutta. Tutkimusolosuhteissa selenidipyrroitiitin adsorptiokapasiteetti oli $2450 \text{ }\mu\text{g/g}$ ja se adsorboi noin 90 % savukaasujen elohopeasta. Selenidipyrroitiitti on kierrätettävissä ja sitä voidaan regeneroinnin jälkeen käyttää uudelleen adsorbenttina ilman adsorptiokapasiteetin vähenemistä. Tutkimuksessa osoitettiin seleeniksi aktivoimisen toimivan myös muihin mineraalisulfideihin. Tämä voisi olla ekonomisesti toteuttamiskelpoinen tapa poistaa elohopeaa savukaasuista. (Q. Yang et al., 2020)

Seleenikyllästetyn magnetiitin on myös havaittu toimivan elohopeaa adsorboivana savukaasujen puhdistusmateriaalina. Seleenikyllästetty magnetiitti reagoi savukaasujen elohopean kanssa muodostaen elohopeaselenidiä. Elohopeaselenidi on stabiili yhdiste, joten elohopeaa sisältävän savukaasusuodattimien käsittely ei vapauta elohopeaa ympäristöön. Lisäksi seleenikyllästetty magnetiitti on kierrätettävissä, mikä vähentää kokonaiskustannuksia. Seleenikyllästetyn magnetiitin adsorptiokapasiteetti oli tutkimuksen mukaan $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa $8800 \text{ }\mu\text{g/g}$ ja kyllästämättömän aktiivihiilen alle $1000 \text{ }\mu\text{g/g}$. (Z. Yang et al., 2020)

Nanokokoinen sinkkisulfidi on myös tutkittu vaihtoehto aktiivihiilelle elohopeanpoistossa. Optimaalinen lämpötila elohopeanpoistolle on $180 \text{ }^\circ\text{C}$, mikä sopii terässulaton savukaasujen lämpötilaan. Nanosinkkisulfidi reagoi elohopean kanssa muodostaen elohopeasulfidia, joka samalla kiinnittyy adsorbenttiin. $180 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa elohopea kiinnittyy adsorbenttiin myös muodostamalla elohopeaioneita, jotka kiinnittyvät myös adsorbenttiin

pinnalle. Tutkimuksen mukaan nanosinkkisulfidin adsorptiokapasiteetti oli 768 µg/g ja se adsorboi jopa 99 % koetilanteen elohopeasta. Tutkimuksessa elohopeaa sisältävä kaasu johdettiin nanosinkkisulfidia sisältävän lasivillasuodattimen läpi. (J. Zhao et al., 2018)

4.3 Kyllästettyjen aktiivihielten ja vaihtoehtoisten adsorbenttien vertailu kyllästämättömään aktiivihieleen

Luvuissa 4.1 ja 4.2 tarkasteltujen tutkimusten mukaan kyllästämättömän aktiivihielen adsorptiokapasiteetti on matalampi kuin vaihtoehtoisten adsorbenttien (Taulukko 2). Adsorbenttien elohopeanpoistokykyä on verrattu adsorptiokapasiteetilla ja poistoteholla. Tulosten mukaan tehokkain adsorbentti on adsorptiokapasiteetin perusteella rikillä ja kloorilla kyllästetty aktiivihili ja poistotehon perusteella seleenikyllästetty magnetiitti. Tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia eri koeolosuhteiden vuoksi, mutta tuloksista nähdään halogeeneilla ja metalliyhdisteillä kyllästämisen kasvattavan aktiivihielen adsorptiokapasiteettia ja mineraalien ja nanoyhdisteen toimivan myös elohopean adsorbentteina.

Terässulattojen savukaasut jäähdytetään siten, että suodattimille tulevan savukaasun lämpötila on noin 50–125 °C. Kaikkien taulukon 2 adsorbenttien optimilämpötila on matala, 100–180 °C, joten lämpötilan puolesta ne soveltuvat terässulattojen savukaasujen elohopeanpoistoon.

Taulukko 2: Vertailtavien adsorbenttien adsorbtiokapasiteetit, adsorptiokyky ja optimilämpötilat

<i>Adsorbentti</i>	<i>Adsorptio- kapasiteetti ($\mu\text{g/g}$)</i>	<i>Adsorptio- kyky (%)</i>	<i>Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Lähde</i>
<i>Aktiivihili</i>	53–1000	31,6–80		(Granite et al., 2000; Sano et al., 2017)
<i>Typpihappokyllästetty aktiivihili</i>	1520	-	140	(Li et al., 2003)
<i>Jodikyllästetty aktiivihili</i>	3100–4800	-	162	(Granite et al., 2000)
<i>Kloorikyllästetty aktiivihili</i>	39000	-	140	(Sano et al., 2017)
<i>Rikillä ja kloorilla kyllästetty aktiivihili</i>	96000	-	140	(Sano et al., 2017)
<i>Kuparikloridilla kyllästetty aktiivihili</i>	-	90,6	150	(Yang et al., 2016)
<i>Selenidipyrroitiitti</i>	2450	90	140	(Q. Yang et al., 2020)
<i>Seleenikyllästetty magnetiitti</i>	8800	100	100	(Z. Yang et al., 2020)
<i>Nanosinkkisulfidi</i>	768	99	180	(S. Zhao et al., 2018)

Kaikissa laboratoriotutkimuksissa ei ole huomioitu savukaasujen koostumuksen vaikutusta elohopean adsorptioon. Lisäksi pitäisi tutkia, ovatko kyllästetyt aktiivihielet ja vaihtoehtoiset adsorbentit sopivia myös muiden savukaasujen yhdisteiden adsorboimiseen. Lisäksi kyllästetyt aktiivihielet tai vaihtoehtoisetkaan adsorbentit eivät ratkaise elohopeapäästöjen vaihtelevuuden ongelmaa ja raaka-aineiden korkeat elohopeapitoisuudet voivat aiheuttaa savukaasujen elohopeapitoisuuteen piikkejä, joita syötetty adsorbenttimäärä ei riitä adsorboimaan. Kyllästetyillä aktiivihieillä ja vaihtoehtoisilla adsorbenteilla adsorptio on kemiallista, joten elohopea kiinnittyy adsorbenttien pintaan tiukemmin kuin fysikaaliseen adsorptioon perustuvaan kyllästämättömään aktiivihieleen. Tämä vähentää aktiivihiepolyn sisältämän elohopean leviämistä. Selenidipyrroitiitti ja seleenikyllästetty magnetiitti ovat kierrätettävissä olevia adsorbentteja. Kierrätys voi vähentää savukaasujen elohopeanpoiston kustannuksia.

Kyllästettyjä aktiivihieitä ja vaihtoehtoisia adsorbentteja käyttämällä on laboratorio-olosuhteissa mahdollista saavuttaa parempia puhdistustuloksia kuin aktiivihieillä. Kuitenkin tarvitaan vielä tutkimusta, jotta ne pääsevät laajaan teolliseen käyttöön. Käyttöönotto te-

rässulatoilla saattaa vaatia muutoksia savukaasujen puhdistuslaitteistoon. Aktiivihiili toimii hyvin alle 180 °C:n lämpötilassa, mutta kyllästetyillä aktiivihiilillä ja vaihtoehtoisilla adsorbenteilla lämpötilaoptimi on pienemmällä alueella. Siksi savukaasujen jäähdytystä terässulatoilla voidaan joutua muuttamaan, adsorbentista riippuen. Kyllästämättömät ja kyllästetyt aktiivihiilet voidaan joko injektoida suoraan savukaasuihin tai käyttää niitä suodattimissa. Tämä ei siis aiheuta muutoksia prosessiin. Vaihtoehtoisista adsorbenteista nanosinkkisulfidia on tutkittu suodattimissa, joten sen käyttö voi edellyttää suodattimien asentamista savukaasujen puhdistuslaitteistoon.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli tarkastella elohopeapäästöjen syntymistä terässulatoilla ja vertailla vaihtoehtoisia puhdistusmenetelmiä savukaasujen elohopeanpoistolle. Terässulattojen elohopeapäästöt aiheutuvat pääasiassa raaka-aineissa olevan elohopean höyrystyessä kuumissa sulatusprosesseissa. Raaka-aineista erityisesti kierrätysteräs, rautapelletit ja koksi sisältävät elohopeaa. Koska elohopea on raaka-aineissa, terässulattojen elohopeapäästöjä voidaan tehokkaimmin vähentää raaka-ainevalinnoilla. Lainsäädännöllä on pyritty vaikuttamaan elohopeaa sisältävien tuotteiden valmistukseen ja kierrätykseen, jotta sulatoille päätyisi mahdollisimman vähän elohopeaa sisältävää kierrätysterästä. Kaikkia elohopealähteitä ei kuitenkaan voida poistaa ennen sulatusta. Teräksen sulatusprosesseissa höyrystyvä elohopea voidaan poistaa savukaasuista. Yleisin menetelmä savukaasujen elohopeanpoistoon on aktiivihiliadsorptio, joka poistaa noin 80 % savukaasujen elohopeasta.

Lisäksi tavoitteena oli selvittää voiko aktiivihillen korvata jollain toisella adsorbentilla ja mitä korvaaminen vaatisi. Vaihtoehtoisia adsorbentteja on tutkittu, jotta elohopeanpoisto vastaisi kiristyviä päästörajavaatimuksia. Vaihtoehtoiset adsorbentit vaikuttavat hyvältä vaihtoehdolta savukaasujen elohopeanpoistoon, sillä niiden elohopean adsorptiokapasiteetit ovat suurempia kuin kyllästämättömän elohopean. Tämä mahdollisesti vähentäisi savukaasuihin syötettävän adsorbentin määrää. Adsorptiokapasiteetin perusteella tehokkain adsorbentti savukaasujen elohopeanpoistoon on rikillä ja kloorilla kyllästetty aktiivihilli, jonka adsorptiokapasiteetti on 96 000 µg/g. Kyllästämättömän elohopean adsorptiokapasiteetti vaihteli tutkimuksissa välillä 53–1000 µg/g.

Vaihtoehtoja on paljon ja tutkituista adsorbenteista selenidipyrrotitti ja seleenikyllästetty magnetiitti ovat kierrätettäviä. Kemiaaliseen adsorptioon perustuvia adsorbentteja käytettäessä myös ympäristöön leviämisen riski pienenee, sillä elohopea kiinnittyy adsorbentin pintaan vahvoilla kemiallisilla sidoksilla. Monet vaihtoehtoiset adsorbentit vaativat tietyn lämpötilan, joten joitain käyttöönotto voi vaatia myös prosessimuutoksia. Kyllästettyjen aktiivihillien ja vaihtoehtoisten adsorbenttien käyttöönotto terässulatoilla vaatii vielä paljon tutkimusta, mutta kyllästetyillä aktiivihillillä ja vaihtoehtoisilla adsorbenteilla on potentiaalia korvata aktiivihilli savukaasujen elohopeanpoistossa ja vähentää terässulattojen elohopeapäästöjä.

LÄHTEET

- Agarwalla, H., Senapati, R.N., Das, T.B., 2022. Investigation on mercury flow and emission in integrated primary iron production process. *J Mater Cycles Waste Manag* 24, 2636–2643. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01510-w>
- Airaksinen, R., Jestoi, M., Keinänen, M., Kiviranta, H., Koponen, J., Mannio, J., Nieminen, J., Raitaniemi, J., Ruokojärvi, P., Venäläinen, E.-R., Vuorinen, P.J., 2018. Muutokset kotimaisen luonnonkalan ympäristömyrkkypitoisuuksissa (EU-kalat III).
- Bose-O'Reilly, S., McCarty, K.M., Steckling, N., Lettmeier, B., 2010. Mercury exposure and children's health. *Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care* 40, 186–215. <https://doi.org/10.1016/j.cppeds.2010.07.002>
- Chen, Y., Liu, H., Guo, X., Wu, F., Zhao, Y., Zhang, J., 2020. Performance of CuCl₂-Modified Activated Carbon on Mercury Capture after Injection in an Entrained Flow Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 5557–5565. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06189>
- Directive 2000/53/EC, 2000. Directive 2000/53/EC, OJ L.
- Direktiivi 2012/19/EU, 2012. Direktiivi 2012/19/EU, OJ L.
- Finster, M.E., Raymond, M.R., Scofield, M.A., Smith, K.P., 2015. Mercury-impacted scrap metal: Source and nature of the mercury. *Journal of Environmental Management* 161, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.041>
- Genchi, G., Sinicropi, M., Carocci, A., Lauria, G., Catalano, A., 2017. Mercury Exposure and Heart Diseases. *IJERPH* 14, 74. <https://doi.org/10.3390/ijerph14010074>
- Granite, E.J., Pennline, H.W., Hargis, R.A., 2000. Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1020–1029. <https://doi.org/10.1021/ie990758v>
- Ho, T.C., Yang, P., Kuo, T.H., Hopper, J.R., 1998. Characteristics of mercury desorption from sorbents at elevated temperatures. *Waste Management* 18, 445–452. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00145-7)
- Kogut, K., Tuz, L., Burmistrz, P., 2021. Blast-furnace process as a source of anthropogenic mercury emissions. *cisisr* 82–87. <https://doi.org/10.17580/cisisr.2021.01.14>
- Lee, S.J., Seo, Y.-C., Jurng, J., Lee, T.G., 2004. Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and chlorine-impregnated activated carbons. *Atmospheric Environment* 38, 4887–4893. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.043>
- Li, G., Wu, Q., Xu, L., Wen, M., Liu, K., Tang, Y., Zou, J., Wang, F., Wang, Y., Wang, S., 2019. A Review on Adsorption Technologies for Mercury Emission Control. *Bull Environ Contam Toxicol* 103, 155–162. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02648-4>
- Li, Y.H., Lee, C.W., Gullett, B.K., 2003. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption☆. *Fuel* 82, 451–457. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00307-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00307-1)
- Liu, H., Chang, L., Liu, W., Xiong, Z., Zhao, Y., Zhang, J., 2020. Advances in mercury removal from coal-fired flue gas by mineral adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 379, 122263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122263>
- Marsh, H., Rodríguez Reinoso, F., Rodríguez-Reinoso, F., 2006. *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology, Oxford, UNITED KINGDOM.
- Memoli, F., Giachero, A., 2013. Powdered Activated Carbon Injection System to Control Mercury Emission. *Industrial Heating* 81, 55-56,58-60.
- Metallinjalostajat ry, 2014. Teräskirja [WWW Document]. URL https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja_flip/mobile/index.html (accessed 12.19.22).

- Miller, S.J., Dunham, G.E., Olson, E.S., Brown, T.D., 2000. Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent. *Fuel Processing Technology* 65–66, 343–363. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00103-4)
- Outokumpu, 2018. Terässlaiton raskasmetallipäästöt sekä dioksiini- ja furaanipäästöt. URL <https://ylupa.avi.fi/api/v1/documents/attachment/4276354> (accessed 2.10.23)
- Padak, B., Brunetti, M., Lewis, A., Wilcox, J., 2006. Mercury binding on activated carbon. *Environ. Prog.* 25, 319–326. <https://doi.org/10.1002/ep.10165>
- Padak, B., Wilcox, J., 2009. Understanding mercury binding on activated carbon. *Carbon* 47, 2855–2864. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.029>
- Pathania, D. (Ed.), 2016. Heavy metals: sources, toxicity and remediation techniques, *Materials science and technologies*. Nova Publishers, New York.
- Pavlish, J.H., Sondreal, E.A., Mann, M.D., Olson, E.S., Galbreath, K.C., Laudal, D.L., Benson, S.A., 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology, Mercury Control in Coal-Fired Power Stations* 82, 89–165. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00059-6)
- Remus, R., Monsonet, guel A.A.-M., Roudier, S., Delgado, L., 2013. Iron and Steel Production | Eippcb [WWW Document]. URL <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/iron-and-steel-production> (accessed 12.21.22).
- Roseborough, D., Lindblad, B., 2008. Mercury Emissions from Steelmaking [WWW Document]. URL <https://www.jernkontoret.se/globalassets/publicerat/forskning/d-rapporter/d825.pdf> (accessed 2.6.23).
- Russian Federal Service for Environmental, T. and A.S., Agency, D.E.P., A/S, C., 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation. Reduction of Atmospheric Mercury Releases from Arctic States (Technical Report). Arctic Contaminants Action Program (ACAP).
- Sano, A., Takaoka, M., Shiota, K., 2017. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon co-impregnated with sulfur and chlorine. *Chemical Engineering Journal* 315, 598–607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.035>
- Sjostrom, S., Durham, M., Bustard, C.J., Martin, C., 2010. Activated carbon injection for mercury control: Overview. *Fuel, Advanced Fossil Energy Utilization* 89, 1320–1322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.016>
- Sun, P., Zhang, B., Zeng, X., Luo, G., Li, X., Yao, H., Zheng, C., 2017. Deep study on effects of activated carbon's oxygen functional groups for elemental mercury adsorption using temperature programmed desorption method. *Fuel* 200, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.031>
- UNEP, U.N., 2019a. Global Mercury Assessment 2018 [WWW Document]. UNEP - UN Environment Programme. URL <http://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018> (accessed 1.10.23).
- UNEP, U.N., 2019b. UN Environment 2018 Annual Report [WWW Document]. UNEP - UN Environment Programme. URL <http://www.unep.org/resources/un-environment-2018-annual-report> (accessed 12.19.22).
- United Nations, n.d. United Nations Treaty Collection [WWW Document]. URL https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-17&chapter=27&clang=_en (accessed 1.16.23).
- Vidic, R.D., Siler, D.P., 2001. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents. *Carbon* 39, 3–14. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00081-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00081-6)
- VNA 64/2017, 2017. Valtiosopimukset: 64/2017 [WWW Document]. URL <https://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/2017/20170064> (accessed 12.21.22).
- Wang, F., Wang, S., Zhang, L., Yang, H., Gao, W., Wu, Q., Hao, J., 2016. Mercury mass flow in iron and steel production process and its implications for mercury emission control. *Journal of Environmental Sciences* 43, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.019>

- Wilhelm, S., Nelson, M., 2010. Interaction of elemental mercury with steel surfaces. *Journal of Corrosion Science and Engineering* 13.
- World Health Organization, 2000. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, DENMARK.
- World Steel in Figures, 2022. worldsteel.org. URL <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/> (accessed 12.19.22).
- Wu, S., Yang, W., Zhou, J., Wang, H., Xie, Z., 2015. Effects of Properties of Activated Carbon on Its Activity for Mercury Removal and Mercury Desorption from Used Activated Carbons. *Energy Fuels* 29, 1946–1950. <https://doi.org/10.1021/ef502868s>
- Yang, J., Zhao, Y., Zhang, J., Zheng, C., 2016. Removal of elemental mercury from flue gas by recyclable CuCl₂ modified magnetospheres catalyst from fly ash. Part 1. Catalyst characterization and performance evaluation. *Fuel* 164, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.012>
- Yang, Q., Yang, L., Shen, X., Zheng, M., Liu, G., 2021. Organic pollutants from electric arc furnaces in steelmaking: a review. *Environ Chem Lett* 19, 1509–1523. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01128-0>
- Yang, Q., Yang, Z., Li, H., Zhao, J., Yang, J., Qu, W., Shih, K., 2020. Selenide functionalized natural mineral sulfides as efficient sorbents for elemental mercury capture from coal combustion flue gas. *Chemical Engineering Journal* 398, 125611. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125611>
- Yang, Z., Li, H., Yang, Q., Qu, W., Zhao, J., Feng, Y., Hu, Y., Yang, J., Shih, K., 2020. Development of selenized magnetite (Fe₃O₄-xSe_y) as an efficient and recyclable trap for elemental mercury sequestration from coal combustion flue gas. *Chemical Engineering Journal* 394, 125022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125022>
- Ympäristösuojelulaki, 2014. Ympäristösuojelulaki 527/2014 [WWW Document]. URL <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527> (accessed 12.21.22).
- Zhao, J., Li, H., Yang, Z., Zhu, L., Zhang, M., Feng, Y., Qu, W., Yang, J., Shih, K., 2018. Dual Roles of Nano-Sulfide in Efficient Removal of Elemental Mercury from Coal Combustion Flue Gas within a Wide Temperature Range. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12926–12933. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04340>
- Zhao, S., Mei, J., Xu, H., Liu, W., Qu, Z., Cui, Y., Yan, N., 2018. Research of mercury removal from sintering flue gas of iron and steel by the open metal site of Mil-101(Cr). *Journal of Hazardous Materials* 351, 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.016>