

Johanna Janeskari

TERÄKSEN VALMISTUS SUORALLA ELEKTROLYYSILLÄ

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Huhtikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Johanna Janeskari: Teräksen valmistus suoralla elektrolyysillä
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Huhtikuu 2023

Teräs on nyky-yhteiskunnan tärkein käyttömetalli, jonka kysyntä on globaalin kehityksen vuoksi jatkuvassa kasvussa. Terästeollisuus on merkittävä kasvihuonekaasujen tuottaja, sillä maailmanlaajuisista hiilidioksidipäästöistä 7–11 prosenttia aiheutuu raudan ja teräksen tuotannosta. Terästeollisuus on suuren haasteen edessä, sillä samaan aikaan, kun hiilidioksidipäästöjä on laskettava merkittävästi, on pystyttävä vastaamaan koko ajan kasvavaan teräksen kysyntään. Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tutustua tämänhetkisen teräksen tuotannon ympäristövaikutuksiin sekä tutkimusvaiheessa olevaan lähes hiilidioksidipäästöttömään teräksen valmistustekniikkaan, jota kutsutaan suoraksi elektrolyysiksi. Lisäksi on tarkoitus selvittää, onko suoralla elektrolyysillä potentiaalia toimia teollisessa mittakaavassa.

Työ jakaantuu kahteen osaan. Aluksi käsitellään tällä hetkellä käytössä olevia teräksen valmistusprosesseja sekä tutustutaan prosesseista aiheutuviin ympäristövaikutuksiin. Tämän jälkeen selvitetään, miten terästä voidaan valmistaa suoraan elektrolyysiin perustuvalla prosessilla. Lisäksi verrataan suoran elektrolyysin ympäristövaikutuksia tällä hetkellä käytössä oleviin teräksen valmistusprosesseihin ja tutustutaan suoran elektrolyysin ongelmakohtiin sekä kaupallistamisen haasteisiin.

Tällä hetkellä käytössä olevista teräksen valmistusprosesseista yleisimmät ovat masuuni-happikonvertteriprosessi ja valokaariuuniprosessi. Masuuni-happikonvertteriprosessilla terästä valmistetaan rautamalmista. Sen sijaan valokaariuuniprosessia hyödynnetään pääosin kierrätysteräksen uudelleen prosessointiin. Masuuni-happikonvertteriprosessin suurin ongelma on sen aiheuttamien hiilidioksidipäästöjen määrä. Hiilidioksidipäästöjen lisäksi se tuottaa myös huomattavan määrän muita ilmakehälle haitallisia päästöjä. Valokaariuuniprosessi tuottaa vähemmän hiilidioksidipäästöjä, mutta se ei voi korvata masuuni-happikonvertteriprosessia, sillä teräksen kysynnän kasvaessa ainoastaan kierrätysteräksen uudelleenkäyttö ei ole mahdollista.

Suorassa elektrolyysissä rautamalmin sisältämät raudan oksidit pelkistetään sähköenergiaan perustuvan elektrolyysin avulla suoraan raudaksi. Suoraa elektrolyysiä hyödyntävät prosessit tuottavat huomattavasti vähemmän hiilidioksidipäästöjä kuin tällä hetkellä käytössä olevat teräksen valmistusprosessit, sillä ainoana elektrolyysin sivutuotteena muodostuu happea. Suoraa elektrolyysiä hyödynnetään kahdessa erilaisessa prosessissa, joiden suurin ero aiheutuu prosesseissa käytettävästä lämpötilasta. Tällä hetkellä suoraa elektrolyysiä hyödyntävät prosessit ovat vielä tutkimusvaiheessa, ja prosesseihin liittyy useita ongelmakohtia, jotka vaativat vielä kehitystä ennen kuin prosessien teollisen mittakaavan käyttöönotto on mahdollista. Ongelmakohtat liittyvät muun muassa elektrolyysin saantoon, raudan talteenottoon, prosessilämpötiloihin ja prosessien korkeaan sähkönkulutukseen.

Avainsanat: Terästeollisuus, suora elektrolyysi, hiilidioksidipäästöt, uusiutuvat energianlähteet

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. KÄYTTÖSSÄ OLEVAT TERÄKSEN VALMISTUSPROSESSIT	3
2.1 Masuuni-happikonverterteriprosessi	3
2.2 Valokaariuuniprosessi	7
2.3 Muut menetelmät	8
2.3.1 Suorapelkistys	8
2.3.2 Sulapelkistys	9
3. SUORA ELEKTROLYYSI TERÄKSEN VALMISTUKSESSA	10
3.1 Prosessikuvaus	11
3.1.1 Matalan lämpötilan prosessi	12
3.1.2 Korkean lämpötilan prosessi	14
3.2 Prosessin ympäristövaikutukset	16
3.3 Prosessin kaupallistamisen haasteet	18
4. YHTEENVETO	23
LÄHTEET	25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

DRI	Direct Reduced Iron, suorapelkistetty rauta
HBI	Hot Briquetted Iron, kuumabriketöity rauta
HYBRIT	Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology
MIDREX	Midland-Ross Direct Iron Reduction
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MOE	Molten Oxide Electrolysis
SIDERWIN	development of new methodologieS for InDustrial CO2-freE steel pRoduction by electroWINning
ULCOS	Ultra-Low CO2 Steelmaking

1. JOHDANTO

Teräs on raudan ja hiilen seos, jonka hiilipitoisuus on alle 2 prosenttia. Se on nyky-yhteiskunnan tärkein käyttömetalli, jolla on lukuisia käyttökohteita eri teollisuuden aloilla, kuten kuljetus- ja konetekniikassa, rakentamisessa, infrastruktuurissa sekä energiateollisuudessa. [1, s. 2, 4] [2, s. 1] Teräksen vuosittainen kulutus on ylittänyt 1800 miljoonan tonnin rajan ja globaalin kehityksen vuoksi kysynnän ennustetaan kasvavan 2500 miljoonaan tonniin vuoteen 2050 mennessä [3].

Kansainvälinen ilmastomuutospaneeli IPCC on asettanut vuonna 2018 tavoitteen rajoittaa ilmaston lämpenemistä 1,5 celsiusasteeseen. Tavoitteen saavuttaminen vaatii ihmiskunnan aiheuttamien hiilidioksidipäästöjen kokonaisvaltaista leikkaamista. Terästeollisuus on maailmalaajuisesti merkittävä kasvihuonekaasupäästöjen tuottaja. Maailmanlaajuisista hiilidioksidipäästöistä 7–11 prosenttia aiheutuu raudan ja teräksen tuotannosta, jonka vuoksi terästeollisuus on suuren haasteen edessä. Ilmastomuutoksen hillitsemiseksi raudan ja teräksen tuotannon hiilidioksidipäästöjä on laskettava merkittävästi, samaan aikaan, kun on vastattava koko ajan kasvavaan teräksen kysyntään. [2, s. 1] [3]

Suora elektrolyysi on tutkimus- ja kehitysvaiheessa oleva lähes hiilidioksidipäästötön teräksen valmistustekniikka, joka hyödyntää raudan valmistuksessa elektrolyysiä. Sen ideana on pelkistää rautamalmin sisältämät raudan oksidit elektrolyysin avulla suoraan raudaksi ilman suoria hiilidioksidipäästöjä. Jos suora elektrolyysi otetaan tulevaisuudessa teollisen mittakaavan käyttöön, se on yksi keino vähentää raudan ja teräksen valmistuksesta aiheutuvia hiilidioksidipäästöjä merkittävästi. [4] [5]

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tutustua tämänhetkisen teräksen valmistuksen ympäristövaikutuksiin, selvittää, miten terästä voidaan valmistaa suoran elektrolyysin avulla, sekä ottaa selville, onko suoralla elektrolyysillä potentiaalia vähentää teollisessa mittakaavassa terästeollisuuden hiilidioksidipäästöjä. Työ toteutetaan kirjallisuusselvityksenä. Luvussa 2 esitellään tällä hetkellä käytössä olevat teräksen valmistusprosessit sekä tutustaan prosesseista aiheutuviin ympäristövaikutuksiin. Luvussa 3 selvitetään,

miten terästä voidaan valmistaa suoraan elektrolyysiin perustuvalla prosessilla, verrataan suoran elektrolyysin ympäristövaikutuksia tällä hetkellä käytössä oleviin teräksen valmistusprosesseihin sekä tutustaan suoran elektrolyysin ongelmakohtiin sekä kaupallistamisen haasteisiin.

2. KÄYTÖSSÄ OLEVAT TERÄKSEN VALMISTUS-PROSESSIT

Teräksen valmistusprosessien lähtöaineina toimivat rautamalmirikaste ja palamalmi sekä kierrätysteräs. Rautamalmirikastetta ja palamalmia hyödynnetään masuuni-happikonvertteriprosessissa. Masuuni-happikonvertteriprosessin osuus maailmalla tuotetusta teräksestä on noin 70 %. Kierrätysterästä hyödynnetään valokaariuuniprosessissa, jonka osuus maailmalla tuotetusta teräksestä on noin 22 %. Loput 8 % tuotetaan hyödyntäen muita menetelmiä, joista yleisimmät ovat suora- ja sulapelkistys. [1, s. 20, 31, 37] [6] Tässä luvussa tutustaan tarkemmin edellä mainittuihin teräksen valmistusprosesseihin sekä valmistusprosesseista aiheutuviin ympäristövaikutuksiin.

2.1 Masuuni-happikonvertteriprosessi

Masuuni-happikonvertteriprosessilla valmistetaan terästä rautamalmirikasteesta ja palamalmista. Teräksen valmistuksen ensimmäinen vaihe on raakaraudan valmistus. Raakaraudaa valmistetaan noin 30 metriä korkeassa jatkuvatoimisessa kuilu-uunissa, jota kutsutaan masuuniksi. [1, s. 20, 23]

Kuvassa 1 on esitetty havainnekuva masuuni-happikonvertteriprosessista. Prosessin alussa rautaraaka-aineet ja pelkistäjänä toimiva koksi syötetään ylhäältä masuuniin. Rautaraaka-aine voi olla pelletteinä tai sintterinä eli rautamalmirikasteena tai palamalmina. Rautaraaka-aine koostuu rautaoksidaista, joita ovat hematiitti (Fe_2O_3) ja magnetiitti (Fe_3O_4) sekä sivukivestä, joka koostuu pääasiassa piin, kalsiumin, alumiinin ja magnesiumin oksidaista. Sivukiven oksidit toimivat kuonanmuodostajina. Jos rautaraaka-aineena käytetään pellettejä, joudutaan kuonan muodostuksen säätämiseksi usein käyttämään kalkkikiveä (CaCO_3). Koksia valmistetaan kivihiilestä. Ensin kivihiili jauhetaan hienoksi, jonka jälkeen se kuumennetaan 900–1200 °C:n lämpötilaan ilmalta suljetussa uunissa. [1, s. 20, 23, 30] Samaan aikaan, kun raaka-aineet syötetään ylhäältä masuuniin, puhalletaan masuunin alaosassa olevista hormeista hapella rikastettua kuumaa ilmaa. Kuumen ilman mukana masuuniin ruiskutetaan myös muita pelkistykseen sekä lisäenergian tuottamiseen osallistuvia aineita, kuten hiilipölyä, öljyä, maakaasua ja kivihiiltä. Puhallettavan kuumen ilman happi polttaa kaksin hiilen hiilimonoksidiksi (CO). Samalla muodos-

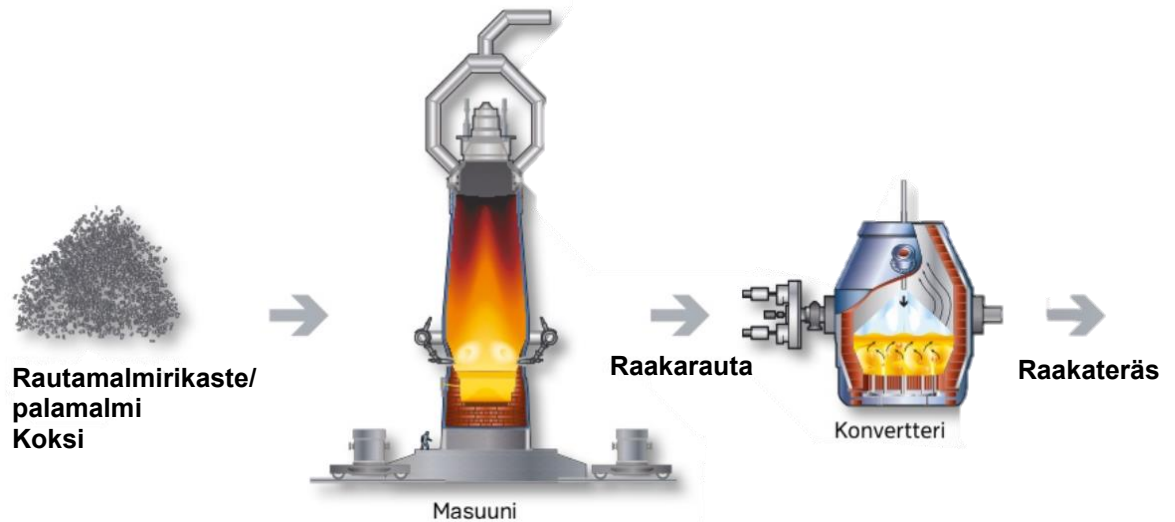
tuu puhallusilman kosteudesta ja masuuniin kuumen ilman mukana ruiskutetusta hiilipölystä ja öljystä vetyä. Kuumat palamiskaasut virtaavat ylöspäin kuumentuen, pelkistuen ja lopulta sulattaen alaspäin vajoavaa raaka-ainepanosta. [1, s. 20–21] [7, s. 59]

Masuunin yläosassa lämpötila-alueella 400–1050 °C hematitiitti ja magnetiitti reagoivat ylöspäin virtaavan hiilimonoksidin kanssa muodostaen vähemmän happea sisältävää rautaoksidia, wustiittia (FeO). Osa wustiitista pelkistyy raudaksi hiilimonoksidin vaikutuksesta. Hiilimonoksidilla tapahtuvaa pelkistystä kutsutaan epäsuoraksi pelkistykseksi. Masuunin alaosassa, jossa lämpötila on yli 1000 °C kaksin hiili (C) alkaa osallistua rautaoksidien pelkistykseen. Hiili voi reagoida suoraan wustiitin kanssa muodostaen rautaa tai se voi reagoida välillisesti hiilimonoksidin kanssa. Hiilimonoksidin reagoiessa wustiitin kanssa muodostuu hiilidioksidia, joka reagoi välittömästi hiilen kanssa muodostaen uudelleen hiilimonoksidia. Hiilen avulla tapahtuvaa pelkistystä kutsutaan suoraksi pelkistykseksi. [1, s. 21] Pelkistynyt rauta on aluksi kiinteässä muodossa, mutta vajotessaan masuunissa alaspäin kohti masuunipesää rauta sulaa kuumien palamiskaasujen ansiosta [7, s. 3–4]. Sulaa raakarautaa lasketaan ulos masuunista noin 6–12 kertaa vuorokaudessa [1, s. 22].

Osa sivukiven sisältämistä fosforin, mangaanin ja piin oksideista pelkistyy hiilellä, jolloin ne liukenevat muodostuvaan raakarautaan. Suurin osa sivukiven oksideista jää kuitenkin pelkistymättä. Kuumat palamiskaasut sulattavat oksidit lämpötila-alueella 1400–1500 °C, jolloin ne muodostavat yhdessä kaksin tuhkan kanssa kuonan. [1, s. 22] Kuona valuu alas masuunipesään ja jää kerrokseksi muodostuneen raakaraudan päälle. Sulaa kuonaa lasketaan ulos masuunista raakaraudan uloslaskun yhteydessä. [7, s. 19–20] Kuonan tehtävä on sitoa ei-toivotut oksidit sekä kaksin ja öljyn sisältämä rikki itseensä [1, s. 22].

Masuuniprosessissa muodostuvan raakaraudan hiilipitoisuus on korkea (n. 4–5 %) ja se sisältää edelleen myös malmista peräisin olevia haitallisia yhdisteitä. Tästä syystä raakarautaa olisi jähmetyttyään hyvin haurasta. Jotta raakaraudasta saataisiin sitkeästi käytettyä terästä, raakaraudan hiilipitoisuutta alennetaan mellottamalla sitä sylinterinmuotoisessa ylhäältä auki olevassa astiassa, jota kutsutaan konvertteriksi. Raakaraudan lisäksi konvertteriin panostetaan seosta jäähdyttävää kierrätysterästä sekä kuonanmuodostajia. Mellotuksessa happea puhalletaan sulan pintaan ja sulan sekoittumista tehostetaan puhaltamalla sen läpi inerttiä kaasua konvertterin pohjassa olevien kaasusuutinten kautta. Happi polttaa raakaraudassa olevan hiilen hiilimonoksidikaasuksi ja epäpuhtaudet oksideiksi, jotka nousevat kuonaan. Mellotus lopetetaan, kun haluttu hiilipitoisuus

on saavutettu. Mellotuksen päätyttyä konverteri kallistetaan ja sulaa teräs kaadetaan valusenkkään ja kuona kuonapataan. Valusenkassa tapahtuu mellotuksessa muodostuneen teräksen seostus haluttujen teräksen ominaisuuksien saavuttamiseksi. [1, s. 35–36] Seostamisessa käytetään enimmäkseen rautayhdisteitä eli ferrotuotteita, kuten ferropiitä, ferromangania ja ferrokromia [8, s. 2893].



Kuva 1. Masuuni-happikonverteriprosessi, mukaillen lähteestä [1, s. 10]

Suurin ongelma masuuni-happikonverteriprosessin käytössä teräksen valmistuksessa on sen aiheuttamien hiilidioksidipäästöjen (CO_2) määrä. Taulukossa 1 on suurimpien teräksen tuottajien masuuni-happikonverteriprosessien tuottamia hiilidioksidipäästöjä yhtä tuotettua terästonnin kohden. Taulukon 1 alimmalla rivillä on World Steel Associationin esittämä koko maailman keskiarvo masuuni-happikonverteriprosessien tuottamista hiilidioksidipäästöistä yhtä tuotettua terästonnin kohden. Taulukon 1 arvoista nähdään, että ylivoimaisesti eniten CO_2 -päästöjä terästonnin kohden tuottaa Intia, jonka arvo (2,95) ylittää koko maailman keskiarvon yli 27 prosentilla. Intian masuuni-happikonverteriprosessien tuottamat hyvin suuret hiilidioksidipäästöt aiheutuvat hyvin suurilta osin vanhoista ja tehottomista masuuneista [3]. Euroopan unionin (EU) jäsenvaltioiden ja Yhdysvaltojen masuuni-happikonverteriprosessien tuottamat hiilidioksidipäästöt terästonnin kohden ovat lähes samat (1,85 ja 1,9) ja luvut ovat huomattavasti alle maailman keskiarvon. Kiinan hiilidioksidipäästö (2,05) on myös alittanut koko maailman keskiarvon. Tämä selittyy sillä, että yli 80 prosenttia Kiinan masuuni-happikonverteriprosessia hyödyntävistä terästehtaista on rakennettu vuoden 2000 jälkeen ja tämän lisäksi Kiina on viimeisen 10 vuoden aikana sulkenut paljon vanhoja ja tehottomia terästehtaitaan [3].

Taulukko 1. Masuuni-happikonvertteriprosessin CO₂-päästöt terästonnin kohden [3][9]

	CO ₂ (t) / teräs (t)
Euroopan unioni	1,85 [3]
Kiina	2,05 [3]
Intia	2,95 [3]
Yhdysvallat	1,9 [3]
Japani	2,3 [3]
Koko maailma	2,32 [9]

Hiilidioksidipäästöistä 69 prosenttia aiheutuu raakauraudan valmistuksesta masuuniprosessilla [10, s. 429]. Masuuniprosessin aiheuttamat suuret hiilidioksidipäästöt aiheutuvat rautaoksidien pelkistyksessä käytettävästä kivihiilestä valmistetusta koksista [11, s. 158]. Masuuniprosessin tuottamia hiilidioksidipäästöjä pystytään kuitenkin jonkin verran hillitsemään parantamalla masuunissa koksista ja hapestä tuotetun hiilimonoksidin käytösuhdetta rautaoksidien pelkistyksessä [12, s. 199]. Loput 31 prosenttia masuuni-happikonvertteriprosessin hiilidioksidipäästöistä aiheutuu rautamalmin pelletoinnista ja sintrauksesta, koksien valmistuksesta sekä teräksen valmistuksesta raakauraudasta [10, s. 429].

Teräksen valmistus masuuni-happikonvertteriprosessilla tuottaa hiilidioksidipäästöjen lisäksi myös paljon muita ilmakehälle haitallisia päästöjä, joista keskeisimmät ovat rikin oksidit (SO_x), typen oksidit (NO_x), hiilimonoksidi eli häkä (CO), lyijy (Pb) ja pienhiukkaspäästöt (PM) [13, s. 323]. Lyijy on raskasmetalliluonteensa vuoksi ympäristölle kaikista haitallisista. Raskasmetallit pystyvät kulkeutumaan ilmakehässä pitkiäkin matkoja. Ne kertyvät kasveihin sekä eläimiin ja kulkeutuvat näin ihmisiin ravintoketjun kautta. [14, s. 79, 88] Suurin osa edellä mainituista päästöistä syntyy rautamalmin sintrauksesta ja pelletoinnista, koksien valmistuksesta ja raakauraudan valmistuksesta masuuniprosessilla. Eri-tyisen paljon ilmakehälle haitallisia päästöjä syntyy rautamalmin sintrauksesta. Sintraus tuottaa muun muassa yli 10 kertaa enemmän rikkidioksidia (SO₂) ja yli 40 kertaa enemmän hiilimonoksidia kuin pelletointi, jonka vuoksi monissa maissa kuten Suomessa on sintrauksesta siirrytty täysin pelletointiin. [1, s. 18] [13, s. 322, 328]

Energiantarve masuuni-happikonvertteriprosessilla on keskimäärin 24,4 GJ yhtä valmistettua terästonnin kohden [9]. Suurin osa tarvittavasta energiasta kuluu masuuniproses-

sisä rautaoksidien pelkistämiseen ja siihen tarvittava energia saadaan kivihiilestä valmistettavan koksen palamisesta saatavasta lämpöenergiasta [1, s. 20]. Koska rautaoksidit pelkistetään koksen avulla, ei kivihiiltä voi masuuniprosessissa korvata uusiutuvilla energianlähteillä.

2.2 Valokaariuuniprosessi

Valokaariuuniprosessia hyödynnetään pääosin kierrätysteräksen sulattamiseen sähköenergian avulla [1, s. 37]. Valokaariuuniprosessissa on kuitenkin mahdollista hyödyntää myös suorapelkistettyä rautaa (eng. Direct Reduced Iron, DRI), kuumabriketöityä rautaa (eng. Hot Briquetted Iron, HBI) ja takkirautaa [15, s. 269]. Valokaariuunissa on lieriömäinen matala uunikammio, ja valokaariuunin katon eli holvin läpi työntyy 1–3 grafiittielektrodiä. Valokaariuunia voidaan kalliistaa kahteen eri suuntaan. Toinen suunta on kuonan muodostajien lastausta sekä kuonan poistoa varten ja toinen suunta on teräksen laskua varten. [1, s. 37] [16, s. 128]

Valokaariuuniprosessi on panostoiminen. Yhden syklin muodostaa lastaus, sulatus, melotus ja tyhjennys. [1, s. 37] Yhden syklin kesto on noin 45–60 minuuttia [17, s. 978]. Kun valokaariuuni panostetaan, holvi ja elektrodit käännetään sivuun. Sulatus tapahtuu elektrodien ja panoksen välille muodostuvan valokaaren avulla. Valokaaren lämpötila on hyvin korkea (4000–6000 °C), jotta lämpöenergia siirtyy panokseen mahdollisimman nopeasti. Valokaaren korkea lämpötila ei ainoastaan riitä, vaan elektrodien kärjen ja panoksen välinen etäisyys on pidettävä sopivana automaattisten elektrodinsäädinten avulla, jotta valokaaren toiminta olisi mahdollisimman tehokasta. Kun panos on sulatettu, se melotetaan sulaan tuodun hapen avulla tavoitehiilipitoisuuteen. Lopuksi valokaariuunia kallistamalla raakateräs lasketaan uunista ulos. Lopulliset terässulan ominaisuudet saavutetaan seostamalla raakaterästä valusenkassa. [1, s. 35, 37]

Valokaariuuniprosessin energiantarve yhtä valmistettua terästonnin kohden on keskimäärin 10,04 GJ [9]. Valokaariuuniprosessissa energiaa käytetään raaka-aineen sulattamiseen, jolloin uusiutuvien energianlähteiden käyttö prosessissa on mahdollista [18, s. 17–18]. Hiilidioksidipäästöt yhtä terästonnin kohden ovat keskimäärin 0,67 tonnia [9]. Luvuista huomataan, että valokaariuuniprosessi kuluttaa vähemmän energiaa ja tuottaa huomattavasti vähemmän ympäristöä kuormittavia hiilidioksidipäästöjä kuin masuunihappikonvertteriprosessi. Valokaariuuniprosessi ei kuitenkaan voi korvata masuunihappikonvertteriprosessia, sillä teräksen kysynnän kasvaessa ainoastaan kierrätysteräksen uudelleenkäyttö ei ole mahdollista.

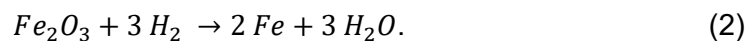
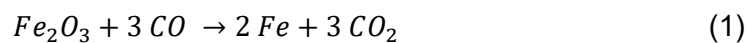
2.3 Muut menetelmät

Tässä aliluvussa tutustutaan tarkemmin suora- ja sulapelkistykseen. Suora- ja sulapelkistystä hyödynnetään raakaraudan valmistuksessa [1, s. 31]. Suorapelkistyksen osuus koko maailman teräksen tuotannosta on noin 7 % ja sulapelkistyksen noin 1 % [6].

2.3.1 Suorapelkistys

Suorapelkistysmenetelmät perustuvat rautamalmin pelkistämiseen kiinteässä tilassa. Rautamalmi on yleensä joko palamalmina tai pelletteinä, mutta myös hienojakoisen rautarikasteen pelkistykseen on omat menetelmänsä. Perinteisesti suorapelkistysmenetelmissä pelkistykseen on käytetty maakaasua tai kivihiiltä. Pelkistyksen jälkeen suorapelkistetty rauta on joko rautasienenä tai rautajauheena, ja raudasta valmistetaan terästä pääasiassa valokaariuunien avulla. Suorapelkistysmenetelmällä valmistetun raudan yhtenä suurena etuna voidaan pitää sen alhaista hiilipitoisuutta verrattuna masuuniprosessilla valmistettuun raakarautaan. Tämä johtuu hiilen matalasta liukoisuudesta kiinteään rautaan. [1, s. 31–32]

Yleisin käytössä olevista suorapelkistysmenetelmistä on amerikkalainen kuilu-uunimenetelmä MIDREX (Midland-Ross Direct Iron Reduction) [1, s. 32]. Vuonna 2022 MIDREX:in osuus suorapelkistetyn raudan valmistuksesta oli 55 % [19]. MIDREX-prosessissa palamalmi tai pelletit syötetään kuilu-uuniin sen yläpäästä. Alhaalta ylös virtaava pelkistyskaasu, joka on maakaasusta valmistettu vedyn (H_2) ja hiilimonoksidin (CO) seos, pelkistää panoksen reaktioyhtälöiden 1 ja 2 mukaisesti sen laskeutuessa kohti uunin pohjaa. Pelkistysreaktioiden kokonaisreaktioyhtälöt ovat:



Muodostunut rautasieni jäädytetään uunin alaosassa kiertävän jäädytyskaasun avulla ennen kuin se otetaan ulos uunin pohjassa olevan aukon kautta. Ainakin osa käytetystä pelkistyskaasusta otetaan kuilu-uunin yläpäästä talteen, jonka jälkeen kaasu puhdistetaan ja jäädytetään. Ennen uudelleenkäyttöä kaasun sisältämät hiilidioksidi (CO_2) ja vesi (H_2O) pitää konvertoida hiilimonoksidiksi ja vedyksi. [1, s. 32] [20, s. 6] MIDREX-prosessilla tuotetun teräksen hiilidioksidipäästöt yhtä terästonnia kohden ovat keskimäärin 1,27 tonnia ja energiantarve yhtä terästonnia kohden on keskimäärin 18,5 GJ [21].

Suurimman kehityksen alla oleva suorapelkistysteknologia on vetypelkistys. Vetypelkistuksen avulla teräksen valmistuksen hiilidioksidipäästöjä pystytään vähentämään huomattavasti ja teknologia pystyy jopa mahdollistamaan primäärivalmistusvaiheiltaan hiilidioksidivapaan teräksen tuotannon. Vetypelkistyksessä rautapelletit pelkistetään vedyn avulla rautasieneksi. Prosessissa muodostuu samalla vettä. Teräsyhtiö SSAB:n, kaivosyhtiö LKAB:n ja energiayhtiö Vattenfallin HYBRIT (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology) -hankkeen on tarkoitus tuoda markkinoille ensimmäisenä maailmassa primäärivalmistusvaiheiltaan hiilidioksidivapaata terästä. Hankkeen keskiössä on rautapellettien pelkistys vedyllä. [4] [22]

2.3.2 Sulapelkistys

Sulapelkistysmenetelmät perustuvat rautamalmin kaksivaiheiseen pelkistykseen. Esi-
pelkistys suoritetaan uunissa ja loppupelkistys sulapelkistysreaktorissa. Uuni on sulapelkistysmenetelmästä riippuen joko kuilu-uuni tai leijupatjatyyppinen uuni. Rautamalmi on tyypillisesti hienona rautaoksidirikasteena, mutta osa menetelmistä hyödyntää myös palamalmia, pellettejä ja sintteriä. Sulapelkistysmenetelmissä pelkistäjänä käytetään tyypillisesti kivihiiltä. Sulapelkistysmenetelmien avulla on näin ollen mahdollista tehdä sekä rautamalmin sintraus ja pelletointi että kivihiilen koksauksen tarpeettomiksi. Pelkistuksen jälkeen sulapelkistetty rauta on nestemäisessä muodossa ja sitä kutsutaan takkiraudaksi. [1, s. 33–34] Takkiraudasta valmistetaan terästä valokaariuunien tai konvertterissa suoritettavan mellotuksen avulla [23, s. 2].

Yleisin käytössä olevista sulapelkistysmenetelmistä on COREX [24, s. 9]. COREX-prosessissa pelletit, sintteri tai palamalmi syötetään MIDREX-prosessin kaltaiseen kuilu-uuniin sen yläpäästä. Alhaalta ylöspäin virtaava pelkistyskaasu pelkistää alaspäin virtaavaa panosta. Kuilu-uunissa saavutettava raudan pelkistymisaste on 70–90 prosenttia. [25, s. 29] Sulapelkistysreaktorissa esipelkistetyille rautamalmeille tehdään sulatus ja loppupelkistys reaktoriin puhallettavan pelkistyskaasun avulla. COREX-prosessissa pelkistyskaasuna käytetään vedyn (H_2) ja hiilimonoksidin (CO) seosta. [24, s. 6–7]

3. SUORA ELEKTROLYYSI TERÄKSEN VALMISTUKSESSA

Elektrolyysi on sähkökemiallinen prosessi, jossa kemiallinen reaktio saadaan sähköenergian avulla aikaan. Elektrolyysin avulla tapahtuvaa kemiallista reaktiota kutsutaan pakotetuksi hapetus-pelkistysreaktioksi. Yksinkertaisimmillaan elektrolyysilaitteisto koostuu ulkoisesta virtalähteestä, kahdesta elektrodista (anodi ja katodi) ja sähköä johtavasta elektrolyyttiliuoksesta. Elektrolyyttiliuoksen positiivisesti ja negatiivisesti varautuneet ionit toimivat sähkövarauksen kuljettajina, jolloin elektrolyyttiliuoksena voivat toimia sulana tai vesiliuoksessa ioneiksi hajoavat happamat, emäksiset ja neutraalit yhdisteet. Elektrodit upotetaan elektrolyyttiliuokseen, ja suljettu virtapiiri muodostetaan kytkemällä elektrodit ulkoiseen virtalähteeseen. Anodi kytketään virtalähteen positiiviseen napaan ja katodi negatiiviseen. Sähkövirran avulla positiivisesti varautuneet ionit eli kationit siirtyvät negatiivisesti varautuneelle katodille, jossa tapahtuu pelkistyminen. Samaan aikaan negatiivisesti varautuneet ionit eli anionit siirtyvät positiivisesti varautuneelle anodille, jossa tapahtuu hapettuminen. [26, s. 12–13] [27, s. 92]

Teollisuudessa elektrolyysiä käytetään osana metallien valmistusprosessia. Elektrolyysi on usein valmistuksen viimeinen vaihe ja sen tarkoitus on poistaa pelkistämällä metallista halutut epäpuhtaudet. Elektrolyysin lopputuloksena saadaankin erittäin puhdasta metallia ja sitä hyödynnetään muun muassa alumiinin, kuparin, sinkin ja nikkelin valmistuksessa. [27, s. 143, 147–149, 151] Taulukossa 2 on esitetty alumiinin, kuparin ja nikkelin keskimääräinen energiankulutus yhtä valmistettua metallitonnia kohden. Taulukon 2 arvoista huomataan, että elektrolyysin hyödyntäminen osana metallien valmistusprosessia kuluttaa huomattavan määrän energiaa verrattuna aiemmin esitettyihin teräksen valmistusprosesseihin.

Taulukko 2. *Energiankulutus valmistettua metallitonnia kohden* [28, s. 208]

	GJ/metalli (t)
Alumiini	175
Kupari	93
Nikkeli	160

Metallien valmistuksen lisäksi elektrolyysiä hyödynnetään metallien sähkökemiallisessa pinnoituksessa sekä sähkökemiallisessa koneistuksessa. Metallien sähkökemiallisessa pinnoituksessa pinnoitettava kappale toimii katodina ja pinnoitemateriaali anodina. Sähköä johtavan elektrolyyttiliuoksen avulla pinnoitemateriaalin positiiviset ionit siirtyvät negatiivisesti varautuneelle katodille eli pinnoitettavalle kappaleelle. Pinnoitettavat kappaleet ovat yleisimmin terästä, ja tyypillisiä sähkökemiallisessa pinnoituksessa käytettäviä pinnoitemateriaaleja ovat sinkki, nikkeli, tina, kupari ja kromi. Pinnoitteen tarkoitus on esimerkiksi toimia pinnoitettavan kappaleen korroosiosuojana tai parantaa pinnoitettavan kappaleen kulutuskestävyyttä. Sähkökemiallisessa koneistuksessa työstettävä kappale toimii anodina ja materiaalin poistossa käytettävä työkalu toimii katodina. Irrotettava materiaali siirtyy anodina toimivasta työstettävästä kappaleesta pieninä hiukkasina elektrolyyttiliuokseen katodina toimivan työkalun avulla. Työkalun muoto määrää työstettävän kappaleen alueet, josta materiaalia poistetaan. Sähkökemiallista koneistusta käytetään lähinnä silloin, kun työstettävä metalli on erittäin kovaa tai muuten vaikeasti työstettävää. Sähkökemiallinen pinnoitus sekä koneistaminen ovat myös elektrolyysiin perustuvien toimintamekanismiensa vuoksi hyvin energiantensiivisiä prosesseja. [27, s. 93, 683–684, 686, 728–731]

Tässä luvussa tutustutaan tarkemmin uuteen tutkimusvaiheessa olevaan lähes hiilidioksidivapaaseen teräksen valmistustekniikkaan, joka hyödyntää raudan valmistuksessa elektrolyysiä. Valmistustekniikkaa kutsutaan suoraksi elektrolyysiksi ja sen ideana on pelkistää rautamalmin rautaoksidi suoraan raudaksi elektrolyysiä hyödyntäen. [4] Luvussa 3.1 selvitetään, miten terästä voidaan valmistaa suoraan elektrolyysiin perustuvalla prosessilla. Luvussa 3.2 tutustaan suoran elektrolyysin ympäristövaikutuksiin ja luvussa 3.3 pohditaan suoraa elektrolyysiä hyödyntävien teräksen valmistusprosessien kaupallistamisen haasteita.

3.1 Prosessikuvaus

Suorassa elektrolyysissä rautamalmin sisältämät raudan oksidit (Fe_2O_3 / Fe_3O_4) pelkistetään sähköenergian avulla suoraan raudaksi (Fe). Ainoana prosessin sivutuotteena muodostuu happea (O_2). Puhdasta rautaa muodostuu katodilla ja happea anodilla. [29, s. 543–544] Prosessin kokonaisreaktioyhtälöt ovat:

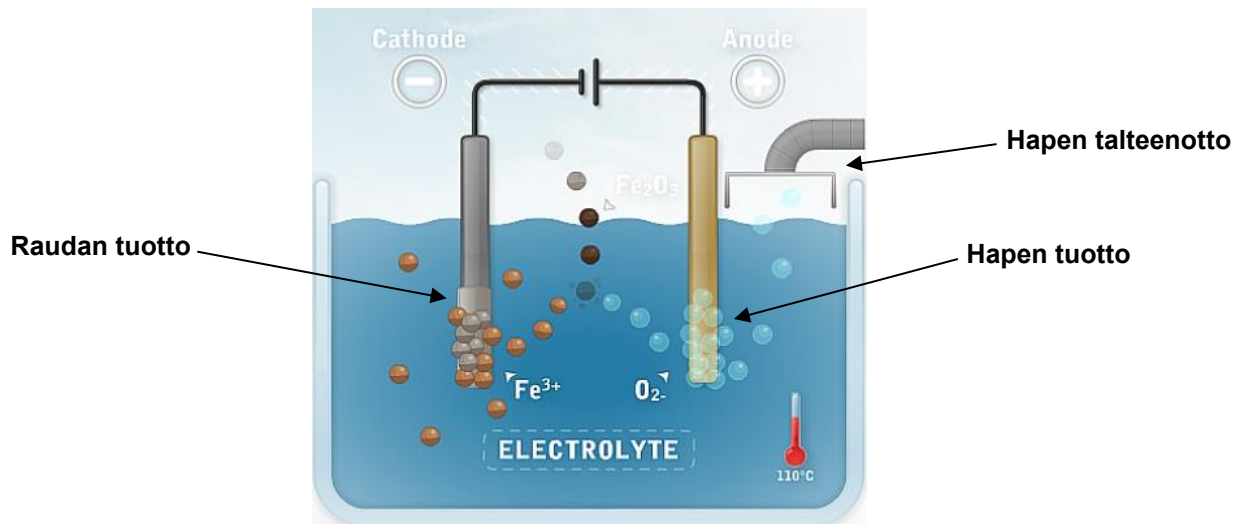


Suoraa elektrolyysiä hyödynnetään kahdessa erilaisessa prosessissa, joiden suurin ero aiheutuu prosesseissa käytettävästä lämpötilasta [29, s. 543–544]. Luvussa 3.1.1 tutustutaan tarkemmin matalan lämpötilan prosessiin ja luvussa 3.1.2 korkean lämpötilan prosessiin.

3.1.1 Matalan lämpötilan prosessi

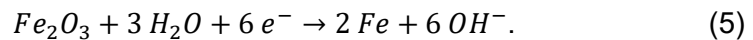
Matalan lämpötilan prosessissa hyödynnetään puhtaita halkaisijaltaan noin 10 mikrometrin kokoisia hematiittipartikkeleita (Fe_2O_3), joita valmistetaan rautamalmirikasteesta [30]. Hematiittipartikkelit kiinnittyvät katodille diffuusion avulla, jolloin partikkelien pieni koko kasvattaa diffuusionopeutta ja täten prosessin tuottavuutta [32, s. 5502] [33, s. 247]. Pienten ja puhtaiden hematiittipartikkelien aikaansaamiseksi pitää rautamalmirikaste ensin jauhaa erittäin hienojakoiseen muotoon. Jauhamisen jälkeen erittäin hienojakoinen rautamalmirikaste vielä puhdistetaan, jotta rautamalmirikasteesta saadaan jäämään jäljelle vain puhtaat hematiittipartikkelit. Puhdistus on suoritettava huolellisesti, jotta prosessissa käytettävät partikkelit ovat vähintään 98 prosenttisesti hematiittia. Ennen elektrolyysin aloittamista hematiittipartikkelit sekoitetaan elektrolyyttiliuokseen, jonka lämpötila on noin 110°C . [30]

Kuvassa 2 on esitetty havainnekuva prosessissa käytettävästä elektrolyysikennosta. Elektrolyysikennon elektrolyyttiliuos on natriumhydroksidin (NaOH) vesiliuos [30]. Natriumhydroksidi soveltuu elektrolyyttiliuokseksi, sillä se on vahva emäs, joka hajoaa vesiliuoksessa täysin Na^+ ja OH^- ioneiksi. Ionit toimivat sähkövarauksen kuljettajina. Vahvan emäksisyytensä lisäksi natriumhydroksidi on suhteessa halpa elektrolyytti, jolloin se soveltuu hyvin teollisen mittakaavan käyttöön. [27, s. 92] [34] [35, s. 505] Suljettu virtapiiri muodostetaan kytkemällä elektrolyyttiliuokseen upotetut kiinteät elektrodit ulkoiseen virtalähteeseen, jonka jännite on noin 1,7 V. Anodi kytketään virtalähteen positiiviseen napaan ja katodi negatiiviseen. [30] [36] [37, s. 9] Prosessissa käytetään anodimateriaaleina platinaa (Pt) tai nikkeliä (Ni) ja katodimateriaaleina grafiittia, titaania (Ti) tai rautaa (Fe). Monien muiden materiaalien sopivuutta anodi- ja katodimateriaaleiksi on myös tutkittu (muun muassa koboltti (Co), magnesium (Mg), kupari (Cu), hopea (Ag) ja hematiitti (Fe_2O_3)) ja tutkimus- ja kehitystyö on edelleen käynnissä. [5] [30] [37, s. 9]

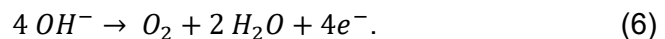


Kuva 2. Matalan lämpötilan prosessi, elektrolyysikenno, mukaillen lähteestä [36]

Hematiittipartikkelit kiinnittyvät katodille diffuusion avulla. Sähkövirran ja sähköä johtavan elektrolyyttiliuoksen avulla hematiittipartikkelit pelkistyvät katodilla kiinteäksi raudaksi. Pelkistymisen reaktioyhtälö on



Rauta kerrostuu katodille muodostaen rautametallilevyjä. Samaan aikaan negatiivisesti varautuneet hydroksidi-ionit (OH^-) hapettuvat positiivisesti varautuneella anodilla happikaasuksi. Hapettumisen reaktioyhtälö on



[30] [32, s. 5502, 5505] Elektrolyysin jälkeen rautametallilevyt irrotetaan elektrolyysilaitteistosta ja pestään. Suoralla elektrolyysillä valmistettujen rautametallilevyjen prosessointia teräksesi jatketaan valokaariuunien avulla. Rautametallilevyjen lisäksi valokaariuuniin panostetaan kierrätysterästä. [38]

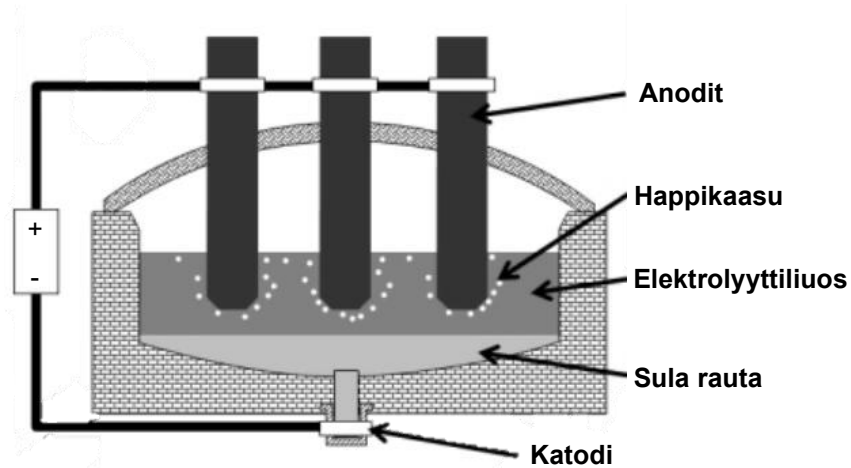
Matalan lämpötilan suora elektrolyysi on mukana Euroopan unionin ULCOS (Ultra-Low CO₂ Steelmaking) -projektissa, jonka ideana on kehittää uusia innovatiivisia ratkaisuja terästeollisuuden hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Projektissa on mukana Euroopan terästeollisuuden tärkeimmät toimijat, kuten ArcelorMittal, Tata Steel ja SSAB sekä lähes 50 yhteistyökumppania muilta teollisuuden aloilta sekä korkeakouluista. ULCOS:in osa-alue, joka tutkii matalan lämpötilan suoraa elektrolyysiä, kutsutaan nimellä UL-COWIN. [4] [29, s. 541, 543] [39, s. 25] SIDERWIN (development of new methodologieS

for InDustrial CO2-freE steel pRoduction by electroWINning) on ULCOS:in tunnetuin hanke, joka perustuu matalan lämpötilan suoraan elektrolyysiin. Hanke on aloitettu vuonna 2017, ja hankkeen takana on yli 10 eurooppalaista yritystä ja yliopistoa. [5] [40] Tämänhetkisten tutkimustulosten mukaan ensimmäiset kaupalliset matalan lämpötilan suoraan elektrolyysin perustuvat raudan/teräksen tuotantolaitteistot ovat aikaisintaan tu- lossa markkinoille vuonna 2050 [41].

3.1.2 Korkean lämpötilan prosessi

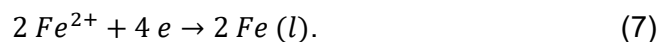
Korkean lämpötilan prosessissa hyödynnetään rautamalmia, joka voi olla joko palamalmia, pelletteinä tai sintterinä. Täten rautamalmia ei tarvitse jauhaa eikä puhdistaa, kuten matalan lämpötilan prosessissa. Prosessin alussa rautamalmin liuotetaan elektrolyyttiliuokseen, jonka lämpötila on 1550–1700 °C. Elektrolyyttiliuoksella on poikkeuksellisen korkea lämpötila, koska korkean lämpötilan prosessissa elektrolyysi suoritetaan raudan sulamispisteen (1538 °C) yläpuolella. [30] [39, s. 26–27] Korkean lämpötilan vuoksi rautamalmin sisältämä hematiitti (Fe_2O_3) hajoaa välittömästi magnetiitiksi (Fe_3O_4) ja hapeksi (O_2) [31, s. 116]. Elektrolyyttiliuoksena prosessissa käytetään kalsiumin (Ca), alumiinin (Al), magnesiumin (Mg), raudan (Fe) ja piin (Si) oksidipohjaisia seoksia. Esimerkkikoostumuksia ovat (42,3 % CaO, 42,3 % Al_2O_3 , 10 % Fe_3O_4 , 5,4 % MgO) ja (66 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 , 14 % MgO). Oksidipohjaisten elektrolyyttiliuosten etuja ovat korkea sähkönjohdavuus ja suuri rautamalmin liuotuskyky. [5] [30]

Kuvassa 3 on esitetty havainnekuva prosessissa käytettävästä elektrolyysikennosta. Suljettu virtapiiri muodostetaan kytkemällä elektrolyysikennon kiinteät elektrodit ulkoiseen virtalähteeseen. Anodi kytketään virtalähteen positiiviseen napaan ja katodi negatiiviseen. Prosessin suurena ongelmana on löytää sellaiset elektrodimateriaalit, jotka pysyvät toimintakykyisinä prosessin erittäin korkeassa lämpötilassa ja, jotka ovat samalla hinnaltaan sellaisia, että niitä on kannattava teollisessa mittakaavassa hyödyntää. Prosessia tutkittaessa ja kehitettäessä anodimateriaaleina on käytetty kromia (Cr), kromipohjaisia seoksia, magnetiittia (Fe_3O_4), iridiumia (Ir) sekä platinaa (Pt) ja katodimateriaaleina molybdeenia (Mo), platinaa (Pt) sekä platinan ja rodiumin seosta (Pt/Rh). Muidenkin materiaalien sopivuutta anodi- ja katodimateriaaleiksi on tutkittu (muun muassa hopea (Ag), rauta (Fe) ja rautapohjaiset oksidit MgFe_2O_4 sekä AlFe_2O_4) ja tutkimus- ja kehitystyö on edelleen hyvin aktiivisesti käynnissä. [4] [5] [30] [31, s. 122]



Kuva 3. Korkean lämpötilan prosessi, elektrolyysikkenno, mukailen lähteestä [30]

Kun rautamalmi liuotetaan elektrolyyttiliuokseen, rautamalmin sisältämä magnetiitti hajoaa rautaioneiksi ja oksidi-ioneiksi. Sähkövirran ja sähköä johtavan elektrolyyttiliuoksen avulla positiivisesti varautuneet rautaionit (Fe^{2+}) siirtyvät negatiivisesti varautuneelle katodille, jossa tapahtuu raudan pelkistyminen ja muodostuu sulaa rautaa. Pelkistymisen reaktioyhtälö on



Sulaa rautaa kerääntyy elektrolyysikennon pohjalle, ja rautamalmin sisältämät epäpuhtaudet eli sivukiven oksidit liukenevat elektrolyyttiliuokseen. Negatiivisesti varautuneet oksidi-ionit (O^{2-}) siirtyvät positiivisesti varautuneelle anodille, jossa tapahtuu oksidi-ionien hapettuminen ja muodostuu happikaasua. Hapettumisen reaktioyhtälö on



[4] [5] [31, s. 116] Elektrolyysikennon pohjalle kerääntyvää sulaa rautaa lasketaan säännöllisesti ulos elektrolyysikennon alaosassa sijaitsevasta aukosta. Sulasta raudasta valmistetaan terästä valusenkassa suoritettavan seostuksen avulla. [42]

Korkean lämpötilan suora elektrolyysi on myös mukana Euroopan unionin ULCOS -projektissa. ULCOS:in osa-alueita, joka tutkii korkean lämpötilan suoraa elektrolyysiä, kutsutaan nimellä ULCOLYSIS. [4] Yhdysvalloissa Massachusetts Institute of Technology (MIT) on laittanut käyntiin Molten Oxide Electrolysis (MOE) -hankkeen, jonka toimintaperiaate perustuu myös korkean lämpötilan suoraan elektrolyysiin. MIT on perustanut Boston Metal nimisen spin-off-yrityksen vuonna 2013, joka kehittää MOE:n teknologiaa

laajemmassa mittakaavassa. Boston Metallin tavoite on tuoda ensimmäiset korkean lämpötilan suoraa elektrolyysiä hyödyntävät kaupalliset raudan/teräksen tuotantolaitteistot markkinoille jo ennen vuotta 2030. [39, s. 26] [42]

3.2 Prosessin ympäristövaikutukset

Suoran elektrolyysin hyödyntäminen teräksen valmistuksessa vähentää teräksen valmistuksesta aiheutuvia hiilidioksidipäästöjä huomattavasti, sillä raudan valmistaminen elektrolyysillä ei tuota lainkaan hiilidioksidipäästöjä [4]. Koko teräksen primäärivalmistusvaiheista aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen määrä kuitenkin vaihtelee sen mukaan, käytetäänkö matalan lämpötilan vai korkean lämpötilan prosessia. Taulukosta 3 nähdään, että matalan lämpötilan suora elektrolyysi tuottaa terästönna kohden keskimäärin 170 kg hiilidioksidipäästöjä. Hiilidioksidipäästöt aiheutuvat suurilta osin valokaariuunista, jota hyödynnetään prosessissa, kun raudasta valmistetaan terästä. Valokaariuunin hiilidioksidipäästöt aiheutuvat pääosin kierrätysteräksen sisältämän hiilen ja sulatettavan panoksen sekaan lisätyn hiilen palamisesta. Lisäksi pieni osa matalan lämpötilan suoran elektrolyysin hiilidioksidipäästöistä aiheutuu kalkkikiven valmistuksesta. Kalkkikivi toimii valokaariuunissa kuonan muodostajana ja lisäksi sitä käytetään rautamalmirikasteen puhdistuksessa rikasteen sivukiven poistajana. [1, s. 23] [15, s. 274] [30] Taulukosta 3 nähdään myös, että korkean lämpötilan suora elektrolyysi ei tuota lainkaan hiilidioksidipäästöjä eli se on primäärivalmistusvaiheiltaan täysin hiilineutraali teräksen valmistustekniikka. Kun verrataan suoran elektrolyysin hiilidioksidipäästöjä masuuni-happikonvertteriprosessin hiilidioksidipäästöihin, huomataan, että teräksen primäärivalmistusvaiheiden hiilidioksidipäästöt laskevat noin 93–100 prosenttia hyödynnettäessä teräksen valmistuksessa suoraa elektrolyysiä masuuni-happikonvertteriprosessin sijaan. Kun teräksen valmistuksessa hyödynnetään suoraa elektrolyysiä valokaariuuniprosessin sijaan, huomataan, että myös silloin hiilidioksidipäästöt laskevat vähintään 75 prosenttia.

Taulukko 3. Eri valmistusprosessien CO₂-päästöt valmistettua terästönna kohden [9][30]

Valmistusprosessi	CO ₂ (kg) / teräs (t)
Masuuni-happikonvertteri	2320 [9]
Valokaariuuni	670 [9]
Matalan lämpötilan suora elektrolyysi	170 [30]
Korkean lämpötilan suora elektrolyysi	0 [30]

Puhuttaessa teräksen valmistuksen hiilidioksidipäästöistä on hyvä muistaa, että teräksen koko valmistusprosessi ei vielä nykyteknologian puitteissa voi olla täysin hiilineutraali. Hiilidioksidipäästöjä muodostuu esimerkiksi malmien louhinnasta, erilaisista kuljetuksista ja teräksen jatkojalostusprosesseista. [43, s. 1022] Tällä hetkellä ainoastaan teräksen primäärivalmistusvaiheet (rautamalmi→teräs) pystytään uusien teknologioiden muuttamaan hiilineutraaleiksi [4].

Suoran elektrolyysiin hyödyntäminen teräksen valmistuksessa vähentää myös teräksen valmistuksesta aiheutuvia muita ilmakehälle haitallisia päästöjä huomattavasti [30]. Luvussa 2.1 todetaan, että suurin osa näistä muista ilmakehälle haitallisista päästöistä aiheutuu rautamalmin sintrauksesta ja pelletoinnista, koksen valmistuksesta ja masuuniprosessista [13, s. 322]. Kun koksen valmistus ja masuuniprosessi poistuvat teräksen valmistusprosessista kokonaan suoraa elektrolyysiä hyödynnettäessä, on selvää, että myös päästöt vähenevät huomattavasti. Kaikista saastuttavammaksi prosessiksi luvussa 2.1 todetaan rautamalmin sintraus [13, s. 322, 328]. Täten suoran elektrolyysin aiheuttamat muut ilmakehälle haitalliset päästöt on mahdollista saada minimiin, jos korkean lämpötilan prosessissa hyödynnetään rautaoksidin lähteenä sintterin sijasta palamalmia tai pellettejä. Täysin päästövapaasta prosessista ei kuitenkaan suoran elektrolyysinkään kohdalla voida puhua, sillä esimerkiksi rikin ja typen oksideja muodostuu malmien louhinnasta niin kauan, kun malmien louhinnassa käytetään fossiililla polttoaineilla toimivia laitteistoja [30].

Euroopan unionin alueella suoran elektrolyysin prosesseilla energiantarpeen on laskettu olevan noin 15–16 GJ yhtä valmistettua terästonnin kohden [30]. Energiantarve on täten huomattavasti alhaisempi kuin muilla metallinvalmistusprosesseilla, jotka hyödyntävät elektrolyysiä valmistusprosessissaan (ks. taulukko 2). Masuuni-happikonvertteriprosessin energiantarve EU:n alueella on 17–23 GJ yhtä valmistettua terästonnin kohden [44]. Luvuista huomataan, että matalan lämpötilan suora elektrolyysi sekä korkean lämpötilan suora elektrolyysi kuluttavat myös vähemmän energiaa kuin masuuni-happikonvertteriprosessi. Lukuja tarkkaillessa pitää kuitenkin huomioida, että prosesseissa tarvittava energia tulee eri lähteistä. Kuten luvussa 2.1 todetaan, suurin osa masuuni-happikonvertteriprosessin vaatimasta energiasta kuluu masuuniprosessissa rautaoksidien pelkistämiseen ja siihen tarvittava energia saadaan koksen palamisesta saatavasta lämpöenergiasta [1, s. 20]. Sen sijaan suoran elektrolyysin energiantarve aiheutuu lähes kokonaan elektrolyysistä ja sen kuluttamasta sähköenergiasta [30].

Taulukosta 4 nähdään, että matalan lämpötilan suoran elektrolyysin on laskettu kuluttavan keskimäärin 3400 kWh sähköenergiaa ja korkean lämpötilan suoran elektrolyysin keskimäärin 3950 kWh sähköenergiaa terästönna kohden. Täten sähkönkulutus suoran elektrolyysin prosesseilla on 29–34-kertainen verrattuna masuuni-happikonvertteriprosessiin.

Taulukko 4. EU:n alueella eri valmistusprosessien kuluttama sähköenergia kilowattitunteina valmistettua terästönna kohden [30]

Valmistusprosessi	kWh/ teräs (t)
Masuuni-happikonvertteri	115
Matalan lämpötilan suora elektrolyysi	3400
Korkean lämpötilan suora elektrolyysi	3950

Vuonna 2020 Euroopan unionin jäsenvaltioissa 38,8 prosenttia sähköstä tuotettiin uusiutuvien energianlähteiden avulla. Suomessa vastaava luku vuonna 2020 oli 51,8 prosenttia. [45] Uusiutuvien energianlähteiden osuus sähköntuotannosta kasvaa koko ajan [46], mikä on suoran elektrolyysin kaltaisten energiantensiivisten prosessien kannalta hyvin merkittävä asia. Prosessien kuluttaessa valtavan määrän sähköä on ensiarvoisen tärkeää, että prosesseissa käytettävä sähkö on tuotettu uusiutuvien energianlähteiden avulla, jotta todella voidaan puhua hyvin vähähiilisistä tai primäärivalmistusvaiheiltaan jopa hiilineutraaleista teräksen valmistustekniikoista.

3.3 Prosessin kaupallistamisen haasteet

Suoraa elektrolyysiä hyödyntävät prosessit ovat vielä tutkimus- ja kehitysvaiheessa [41]. Tässä aliluvussa tutustutaan prosessien ongelmakohtiin, jotka vaativat vielä kehitystä ennen kuin prosessit voidaan kaupallistaa ja niitä voidaan alkaa hyödyntää teollisessa mittakaavassa.

Matalan lämpötilan suoran elektrolyysin kaupallistamisen suurin este on prosessin alhainen tuottavuus [5]. Prosessin alhaisen tuottavuuden vuoksi alun perin kehitettiinkin tuottavuudeltaan parempi korkean lämpötilan prosessi [29, s. 544]. Matalan lämpötilan suoran elektrolyysin tuottavuutta laskee elektrolyysin alhainen saanto. Alhaisen saannon suurena syynä on diffuusio, jonka avulla hematiittipartikkelit kiinnittyvät katodille. Diffusion avulla vain pieni osa elektrolyyttiliuokseen sekoitetuista hematiittipartikkeleista

pystyy kiinnittymään katodille ja osallistumaan raudan pelkistymiseen. Toinen syy elektrolyysin alhaiseen saantoon on hematiittipartikkelien alhainen sähkönjohtavuus. Partikkelien alhainen sähkönjohtavuus hidastaa merkittävästi katodilla tapahtuvia raudan pelkistymisreaktioita sekä laskee huomattavasti koko prosessin energiatehokkuutta. [32, s. 5502] Alhainen energiatehokkuus johtaa korkeampaan sähkönkulutukseen. Elektrolyysin alhaista saantoa on yritetty parantaa elektrolyysin olosuhteita optimoimalla. Ainakin elektrolyyttiliuoksena käytettävän NaOH:n vesiliuoksen pitoisuudella, elektrolyyttiliuoksen hematiittipartikkelipitoisuudella ja käytettävän sähkövirran suuruudella on havaittu olevan vaikutusta elektrolyysiin. [30]

Matalan lämpötilan prosessin tuottavuuteen voidaan vaikuttaa myös raudan ja hapen talteenoton tehostamisella. Raudan talteenoton tehostamiseksi muodostuva rautakerros pitäisi saada irrotettua katodilta vaivattomasti. Täten katodimateriaali ei saisi aiheuttaa rautakerroksen hitsautumista katodiin reagoimalla muodostuvan raudan kanssa. Samanaikaisesti raudan pitäisi kuitenkin olla katodiin niin hyvin kiinnittyneenä, että rautaa ei irtoaisi katodilta kesken elektrolyysin. Raudan talteenoton tehostamista vaikeuttaa myös elektrolyysikennon ja katodin rakenne. Katodi ja elektrolyysikeno pitäisi saada muotoiltua siten, että rautametallilevyjen kerääminen katodilta onnistuisi ilman, että elektrolyysikennoa pitäisi purkaa osiin. Jotta prosessia voitaisiin pitää teollisessa mittakaavassa kannattavana, pitäisi anodilla tuotettu happi myös pystyä käyttämään hyödyksi. Tuotettu happi pitäisi ottaa talteen ja puhdistaa, jonka jälkeen sitä voitaisiin hyödyntää prosessissa. Hapetta voitaisiin esimerkiksi käyttää valokaariuunissa, kun elektrolyysillä tuotetusta raudasta valmistetaan terästä. [30] [41]

Korkean lämpötilan suora elektrolyysi kehitettiin matalan lämpötilan suoran elektrolyysin alhaisen tuottavuuden vuoksi, mutta korkean lämpötilan prosessissa ongelmia aiheuttaa prosessin hyvin korkea lämpötila (1550–1700 °C) [5] [29, s. 544]. Luvussa 3.1.2 kerrotaan, että rautamalmin sisältämä hematiitti (Fe_2O_3) hajoaa korkean lämpötilan prosessin lämpötiloissa välittömästi magnetiitiksi (Fe_3O_4) ja hapeksi (O_2). Magnetiitti on elektrolyysin kannalta erittäin hankala yhdiste, sillä se sisältää rautaioneja kahdella eri hapetusluvulla (Fe^{2+} ja Fe^{3+}). [31, s. 116] Elektrolyysin aikana sähköä johtava elektrolyyttiliuos saa eri hapetusluvuilla olevat rautaionit diffuntoitumaan lähemmäs toisiaan. Kun rautaionien etäisyys on oikea, rautaionien välillä tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio



jonka seurauksena rautaionit siirtyvät hapetusluvulta toiselle. [47, s. 51] [48, s. 155] Elektrolyysin aikana rautaionien välillä tapahtuu hapetus-pelkistysreaktioita jatkuvasti, jonka seurauksena katodilla tapahtuva raudan pelkistyminen vaikeutuu. Rautaa on kuitenkin mahdollista muodostaa, jos elektrolyysin olosuhteet muokataan sellaisiksi, että ne suosivat vain toista rautaionin hapetuslukua. Korkean lämpötilan suorassa elektrolyysissä raudan pelkistämiseksi käytetään rautaioneja hapetusluvulla +II (ks. luku 3.1.2), jolloin elektrolyysin olosuhteet valitaan sellaisiksi, että hapetusluvun +III rautaionit saadaan minimoitua. Hapetusluvulla +III olevien rautaionien esiintyvyyteen voidaan vaikuttaa elektrolyysiolosuhteiden pH:n avulla. Happamien olosuhteiden tiedetään alentavan Fe^{3+} rautaionien esiintyvyyttä. Sen sijaan neutraalit olosuhteet suosivat Fe^{3+} rautaioneja. [31, s. 116–117]

Prosessin korkea lämpötila vaatii myös elektrolyysikennon materiaaleilta poikkeuksellisia ominaisuuksia, sillä materiaalien tulee kestää korkeita lämpötiloja ilman, että materiaalien ominaisuudet muuttuvat. Yhtälön tekee erityisen vaikeaksi se, että korkeita lämpötiloja kestävät elektrolyysikennon materiaalit eivät kuitenkaan saisi olla kohtuuttoman kalliita, jotta prosessia voitaisiin hyödyntää tulevaisuudessa teollisessa mittakavassa. [5] Materiaalivalinnoissa selkeästi eniten ongelmia on tuottanut sopivien elektrodimateriaalien löytäminen. Korkeiden lämpötilojen lisäksi elektrodimateriaalien valinnassa ongelmia aiheuttaa elektrolyyttiliuoksena käytettävän monikomponenttisen oksidisulan todella korkea liuotuskyky, joka aiheuttaa voimakasta elektrodimateriaalien hapettumista. Alemmissa lämpötiloissa elektrodimateriaaleja suojaavat oksidikerrokset liukenevat myös monikomponenttisen oksidisulan vaikutuksesta, mikä johtaa elektrodimateriaalien vielä voimakkaampaan hapettumiseen. Iso osa mahdollisista elektrodimateriaaleista rajautuu vielä pois, kun huomioidaan, että elektrodimateriaalien on oltava hyvin sähköä johtavia ja niiden tulee kestää korkeasta sähkövirrasta aiheutuvia suuria virrantiheyksiä. [31, s. 119] [49, s. E101]

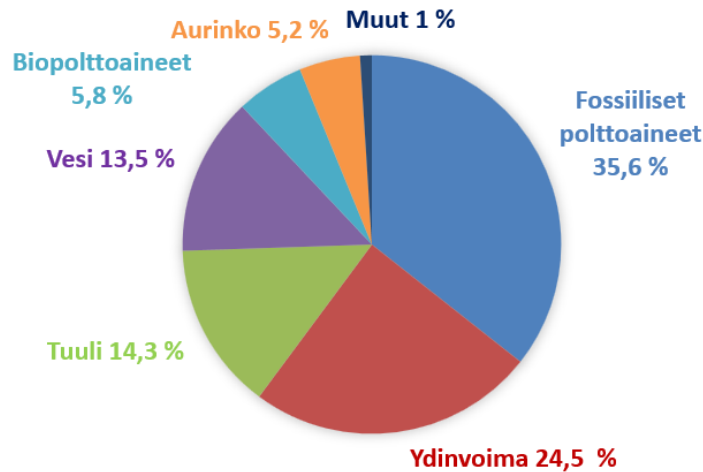
Korkean lämpötilan prosessiin sopivan anodimateriaalin löytäminen on vielä vaikeampaa kuin katodimateriaalin. Anodilla on kyettävä tuottamaan edellä kuvatuissa erittäin haastavissa olosuhteissa puhdasta happikaasua, ja prosessin optimoinnin kannalta olisi tärkeää, että happi saataisiin kerättyä talteen ja käytettyä myöhemmin prosessissa. [41] [49, s. E101] Alumiinin valmistuksen Hall–Héroult-prosessi vastaa pääpiirteiltään korkean lämpötilan suoraa elektrolyysiä. Yksi korkean lämpötilan suoran elektrolyysin anodimateriaalivaihtoehto voisikin olla Hall–Héroult-prosessissa käytettävä hiili. Reagoidessaan oksidi-ionien kanssa hiilianodi kuitenkin tuottaa hiilidioksidia, joten

se on lähes hiilidioksidivapaaseen prosessiin melko sopimaton. Hiilen tilalle anodimateriaaliksi tulisivikin saada sellainen materiaali, joka olisi inertti eli reaktioon osallistumaton tai vaihtoehtoisesti reaktioon osallistuva eli kuluva materiaali, joka ei sivutuotteena tuottaisi ympäristölle haitallisia päästöjä. [39, s. 26] [41] Pitää kuitenkin huomioida, että kuluva anodi lisää prosessin kustannuksia, sillä se tulee vaihtaa säännöllisesti uuteen [50, s. 442].

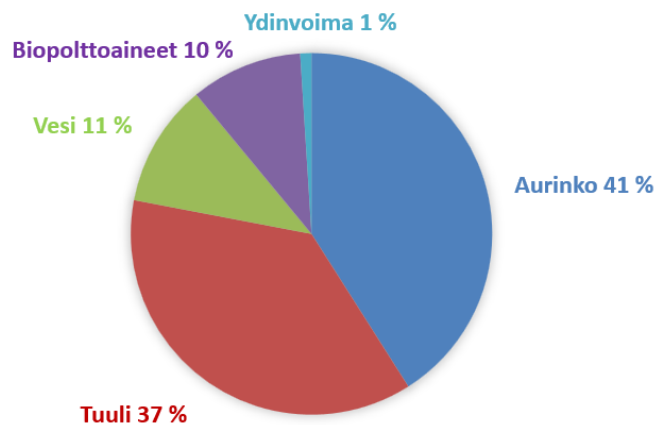
Suoraa elektrolyysiä hyödyntävien prosessien kaupallistamista ja teollisen mittakaavan käyttöönottoa vaikeuttaa huomattavasti myös prosessien korkea sähkönkulutus. Euroopan unionin jäsenvaltiot tuottivat vuonna 2021 152,6 miljoonaa tonnia terästä [51]. Luvussa 2 mainitaan, että noin 70 prosenttia maailman teräksestä tuotetaan masuuni-happikonverterteriprosessilla [6]. Jos oletetaan, että 70 prosenttia pätee myös EU:n alueella, tuottavat EU:n jäsenvaltiot vuosittain 106,8 miljoonaa tonnia terästä masuuni-happikonverterteriprosessin avulla. Luvussa 3.2 kerrotaan, että suoran elektrolyysin prosesseista korkean lämpötilan prosessi kuluttaa noin 3950 kWh sähköä tuotettua terästonnia kohden [30]. Jos EU:n jäsenvaltioiden kaikki masuuniprosessia hyödyntävät teräksen tuotantolaitokset korvattaisiin korkean lämpötilan suoraa elektrolyysiä hyödyntävillä teräksen tuotantolaitoksilla, nousisi teräksen tuotannon sähkönkulutus EU:ssa lähes 422 terawattituntiin (TWh). Tämä vastaisi EU:n vuoden 2021 kokonaissähköntuotannosta yli 15 prosenttia [52] ja EU:n vuoden 2020 koko teollisuuden sähkönkulutuksesta lähes 50 prosenttia [53]. Vaikka suoraa elektrolyysiä hyödyntävien prosessien energiatehokkuutta saataisiinkin vielä parannettua, on silti selvää, että ennen suoraa elektrolyysiä hyödyntävien prosessien teollisen mittakaavan käyttöönottoa on sekä EU:n sähköntuotantokapasiteetin että uusiutuvien energianlähteiden käytön (ks. luku 3.2) kasvettava huomattavasti.

Sähköntuotantokapasiteetin kasvattamiseen ja uusiutuvien energianlähteiden käytön lisäämiseen pyritään vastaamaan tuulivoiman ja aurinkoenergian avulla. Kuvasta 4 nähdään, että fossiiliset polttoaineet sekä ydinvoima pyritään korvaamaan Euroopassa tuulivoiman ja aurinkoenergian avulla vuoteen 2050 mennessä. Tämän takia tuulivoiman ja aurinkoenergian sähköntuotantokapasiteetti pitäisi pystyä kolminkertaistamaan vuoteen 2050 mennessä. [45] [54, s. 88]

A) SÄHKÖNTUOTANTO EU 2020



B) SÄHKÖNTUOTANTO ENNUSTE EUROOPPA 2050



Kuva 4. Euroopan sähköntuotantomuotojen muutokset aikavälillä 2020–2050, mukailten lähteistä A) [45] B) [54, s. 88]

Ainoastaan tuulivoiman ja aurinkoenergian sähköntuotantokapasiteetin kasvattaminen ei riitä, vaan pitää myös huomioida, että tuulivoima ja aurinkoenergia ovat sääolojen vaihteluista riippuvaisia sähköntuotannon muotoja. Koska sähkönkulutuksen tarpeeseen pitää tulevaisuudessakin pystyä vastaamaan sääolojen vaihteluista huolimatta, tarvitsee huomattava määrä sähköä pystyä varastoimaan. Tuulivoiman ja aurinkoenergian tuottama sähköä voidaan varastoida kemiallisena energiana erilaisiin akkuihin. Vuonna 2020 tutkimuksessa mukana olleiden 39 Euroopan valtion sähkön varastointikapasiteetti erilaisin akkuteknologioin oli noin 100 GWh. Vuoteen 2050 mennessä varastointikapasiteetti tulisi pystyä nostamaan lähes 3000 GWh:iin. [54, s. 89] [55] Täten akkuteknologiat vaativat valtavaa kehitystä lähivuosikymmeninä, jotta suoran elektrolyysin kaltaisten todella energiantensiivisten prosessien kohdalla tavoitteet hyvin vähähiilisistä tai primääri valmistusvaiheiltaan jopa hiilineutraaleista teräksen valmistustekniikoista täyttyvät.

4. YHTEENVETO

Tällä hetkellä käytössä olevista teräksen valmistusprosesseista yleisimmät ovat masuuni-happikonvertteriprosessi ja valokaariuuniprosessi. Masuuni-happikonvertteriprosessilla terästä valmistetaan rautamalmirikasteesta tai palamalmista. Sen sijaan valokaariuuniprosessia hyödynnetään pääosin kierrätysteräksen uudelleen prosessointiin.

Masuuni-happikonvertteriprosessin suurin ongelma on sen aiheuttamien hiilidioksidipäästöjen määrä. Suurin osa hiilidioksidipäästöistä aiheutuu masuuniprosessista, jota käytetään raakaraudan valmistamiseen. Masuuniprosessin suuret hiilidioksidipäästöt aiheutuvat rautaoksidien pelkistämisessä käytettävästä koksista, jota valmistetaan kivihiilestä. Koska koksia tarvitaan rautaoksidien pelkistämiseen, ei kivihiiltä voi korvata masuuniprosessissa uusiutuvilla energianlähteillä. Hiilidioksidipäästöjen lisäksi teräksen valmistus masuuni-happikonvertteriprosessilla tuottaa myös huomattavan määrän muita ilmakehälle haitallisia päästöjä, joista keskeisimmät ovat rikin oksidit, typen oksidit, hiilimonoksidi, lyijy ja pienhiukkaspäästöt. Valokaariuuniprosessi tuottaa vähemmän hiilidioksidipäästöjä kuin masuuni-happikonvertteriprosessi. Sen hiilidioksidipäästöjä on myös helpompi vähentää käyttämällä teräksen sulattamisessa uusiutuvia energianlähteitä. Valokaariuuniprosessi ei kuitenkaan voi korvata masuuni-happikonvertteriprosessia, koska teräksen kysynnän kasvaessa ainoastaan kierrätysteräksen uudelleenkäyttö ei ole mahdollista.

Suora elektrolyysi on tutkimus- ja kehitysvaiheessa oleva lähes hiilidioksidipäästötön teräksen valmistustekniikka, joka hyödyntää raudan valmistuksessa elektrolyysiä. Suorassa elektrolyysissä rautamalmin sisältämät raudan oksidit pelkistetään sähköenergiaan perustuvan elektrolyysin avulla suoraan raudaksi. Ainoana prosessin sivutuotteena muodostuu happea. Suoraa elektrolyysiä hyödynnetään kahdessa erilaisessa prosessissa, joiden suurin ero aiheutuu prosesseissa käytettävästä lämpötilasta. Matalan lämpötilan prosessi toteutetaan selkeästi raudan sulamispisteen alapuolella ja korkean lämpötilan prosessi raudan sulamispisteen yläpuolella.

Suoran elektrolyysin hyödyntäminen teräksen valmistuksessa vähentää teräksen valmistuksesta aiheutuvia hiilidioksidipäästöjä merkittävästi. Suoran elektrolyysin avulla

on mahdollista tuottaa jopa primäärivalmistusvaiheiltaan hiilineutraalia terästä. Hiilidioksidipäästöjen tavoin myös muut ilmakehälle haitalliset päästöt vähenevät huomattavasti, kun teräksen valmistuksessa hyödynnetään suoraa elektrolyysiä.

Suoraa elektrolyysiä hyödyntävät teräksen valmistusprosessit ovat vielä tutkimus- ja kehitysvaiheessa, ja prosessien ongelmakohdat vaativat vielä kehitystä ennen kuin prosessien teollisen mittakaavan käyttöönotto on mahdollista. Matalan lämpötilan prosessissa ongelmia aiheuttaa elektrolyysin alhainen saanto ja raudan talteenotto. Korkean lämpötilan prosessin lämpötiloissa rautaa esiintyy kahdella eri hapetusluvulla, mikä heikentää elektrolyysin saantoa. Ongelmana on myös löytää sellaiset sähköä johtavat elektrodimateriaalit, jotka kestävät korkeita lämpötiloja ja elektrolyyttiliuoksen aiheuttamaa voimakasta hapettumista. Suoraa elektrolyysiä hyödyntävien prosessien teollisen mittakaavan käyttöönottoa vaikeuttaa myös prosessien korkea sähkönkulutus. Prosesseissa käytettävän sähkön tulisi olla myös uusiutuvien energianlähteiden tuottama, jotta voitaisiin puhua hyvin vähähiilisistä tai primäärivalmistusvaiheiltaan jopa hiilineutraaleista teräksen valmistustekniikoista.

Matalan lämpötilan suoran elektrolyysin teollisen mittakaavan käyttöönotto voi tulevaisuudessakin olla mahdotonta, sillä elektrolyysin alhaista saantoa voi olla vaikea kasvattaa teollisessa mittakaavassa vaadittavalle tasolle. Sen sijaan on todennäköisempää, että korkean lämpötilan suoraa elektrolyysiä pystytään tulevaisuudessa hyödyntämään teollisessa mittakaavassa, sillä materiaalitutkimuksen avulla on todennäköisesti mahdollista löytää prosessiin soveltuvat elektrodimateriaalit ja korkeissa lämpötiloissa raudan hapetusluvuista aiheutuvat ongelmat pystytään minimoimaan elektrolyysin olosuhteiden optimoinnilla. Tällä hetkellä uusiutuvien energianlähteiden käyttö on jatkuvassa kasvussa ja fossiilisista polttoaineista pyritään kokonaan eroon. Tulevaisuudessa suoran elektrolyysin kaltaisten energiaintensiivisten prosessien kohdalla olennaiseen asemaan nouseekin se, missä prosesseja kannattaa käyttää eli, missä on saatavilla mahdollisimman halpaa uusiutuvien energianlähteiden tuottamaa sähköä.

LÄHTEET

- [1] Metallinjalostajat ry, Teräskirja, 2014. Saatavissa (viitattu 16.1.2023): https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja_flip/mobile/index.html
- [2] L. Holappa, Challenges and Prospects of Steelmaking towards the Year 2050, in L. Holappa (Eds.) Challenges and Prospects of Steelmaking Towards the Year 2050, MDPI, Switzerland, 2021, pp. 1-3.
- [3] A. Hasanbeigi, Steel Climate Impact - An International Benchmarking of Energy and CO2 Intensities, Global Efficiency Intelligence, 2022. Saatavissa (viitattu 8.2.2023): <https://static1.squarespace.com/static/5877e86f9de4bb8bce72105c/t/624ebc5e1f5e2f3078c53a07/1649327229553/Steel+climate+impact-benchmarking+report+7April2022.pdf>
- [4] X. Zhang, K. Jiao, J. Zhang, Z. Guo, A review on low carbon emissions projects of steel industry in the World, Journal of cleaner production, Vol.306, 2021.
- [5] M. Bailera, P. Lisbona, B. Pena, L. M. Romeo, A review on CO2 mitigation in the Iron and Steel industry through Power to X processes, Journal of CO2 Utilization, Vol.46, 2021.
- [6] IEA, Global crude steel production by process route and scenario, 2019-2050, 2022. Saatavissa (viitattu 8.2.2023): <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-crude-steel-production-by-process-route-and-scenario-2019-2050>
- [7] M. Geerdes, R. Chaigneau, I. Kurunov, O. Lingiardi, J. Ricketts, Modern blast furnace ironmaking: an introduction, IOS Press, Amsterdam, 2015, p. 218.
- [8] Y. Wang, A. Karasev, J. H. Park, P. Jönsson, Non-metallic Inclusions in Different Ferroalloys and Their Effect on the Steel Quality: A Review, Metallurgical and materials transactions. B, Process metallurgy and materials processing science, Vol.52 (5), 2021, pp. 2892-2925.
- [9] World Steel Association, Sustainability Indicators 2022 report, 2022. Saatavissa (viitattu 8.2.2023): <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Sustainability-Indicators-2022-report-1.pdf>
- [10] H. Y. Sohn & Y. Mohassab, Greenhouse Gas Emissions and Energy Consumption of Ironmaking Processes, in P. Cavaliere (Eds.) Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016, pp. 427-455.
- [11] P. Cavaliere & A. Silvello, CO₂ Emission Reduction in Blast Furnaces, in P. Cavaliere (Eds.) Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016, pp. 151-171.
- [12] M. Kou, L. Wang, J. Xu, S. Wu, Q. Cai, Low CO₂ Emission by Improving CO Utilization Ratio in China's Blast Furnaces, in P. Cavaliere (Eds.) Ironmaking

and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016, pp. 199-212.

- [13] T. Kan, T. Evans, V. Strezov, P. F. Nelson, Risk Assessment and Control of Emissions from Ironmaking, in P. Cavaliere (Eds.) Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016, pp. 321-339.
- [14] L. N. Suvarapu & S. Baek, Determination of heavy metals in the ambient atmosphere: A review, Toxicology and industrial health, Vol.33 (1), 2017, pp. 79-96.
- [15] J. Madias, Electric Arc Furnace, in P. Cavaliere (Eds.) Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016, pp. 267-281.
- [16] R. I. Kerimov & S. I. Shakhov, Use of Metallized Raw Materials in Electric Furnace Steelmaking, Metallurgist, Vol.64 (1-2), 2020, pp. 128-135.
- [17] T. Maia & V. Onofri, Survey on the electric arc furnace and ladle furnace electric system, Ironmaking & Steelmaking, Vol.49 (10), 2022, pp. 976-994.
- [18] L. Bianco, G. Baracchini, F. Cirilli, L. D. Sante, A. Moriconi, E. Moriconi, M. M. Agorio, H. Pfeifer, T. Echterhof, T. Demus, H. P. Jung, C. Beiler, H. Krassnig, Sustainable Electric Arc Furnace Steel Production: GREENEAF, BHM. Berg- und hüttenmännische Monatshefte, Vol.158 (1), 2013, pp.17-23.
- [19] Research Nester, Global Direct Reduced Iron Market Projected to Garner USD 61,446.9 Million and Grow at 7.5% CAGR in the 2023-2033, 2022. Saatavissa (viitattu 1.2.2023): <https://www.researchnester.com/reports/direct-reduced-iron-market/4416>
- [20] M. Atsushi, H. Uemura, T. Sakaguchi, MIDREX® processes, R and D: Research and Development Kobe Steel Engineering Reports, Vol.60 (1), 2010, pp. 5-11.
- [21] S. Sarkar, R. Bhattacharya, G. G. Roy, P. K. Sen, Modeling MIDREX Based Process Configurations for Energy and Emission Analysis, Steel research international, Vol.89 (2), 2018.
- [22] SSAB, HYBRIT-hanke, 2023. Saatavissa (viitattu 7.2.2023): <https://www.ssab.com/fi-fi/fossiilivapaa/hybrit-a-new-revolutionary-steelmaking-technology>
- [23] B. Anameric & S. Komar Kawatra, DIRECT IRON SMELTING REDUCTION PROCESSES, Mineral processing and extractive metallurgy review, Vol.30 (1), 2008, pp. 1-51.
- [24] M. Gojic & S. Kozuh, Development of Direct Reduction Processes and Smelting Reduction Processes for the Steel Production, Chemistry in Industry; Journal of Chemists and Chemical Engineers of Croatia, Vol.55 (1), 2006, pp-1-10.
- [25] P. Prachethan Kumar, L. M. Garg, S. S. Gupta, Modelling of Corex process for optimisation of operational parameters, Ironmaking & steelmaking, Vol.33 (1), 2006, pp. 29-33.
- [26] X. Yan, R. Javed, Y. Gong, D. Ye, H. Zhao, Fundamentals of Water Electrolysis, in L. Zhang, H. Zhao, D. P. Wilkinson, X. Sun, J. Zhang (Eds.) Electrochemical

- Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies, CRC Press, Boca Raton, 2020, pp. 1-26.
- [27] M. P. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems, Wiley, the United States, 2012, p. 1128.
- [28] International Energy Agency, Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions, OECD Publishing, Paris, 2007, p. 325.
- [29] M. Abdul Quader, S. Ahmed, S. Z. Dawal, Y. Nukman, Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.55, 2016, pp. 537-549.
- [30] H. Lavelaine de Maubeuge, S. Van der Laan, A. Hita, K. Olsen, M. Serna, G. M. Haarberg, J. Frade, Iron production by electrochemical reduction of its oxide for high CO₂ mitigation (IERO), European Commission, 2016. Saatavissa (viitattu 21.2.2023): <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/4255cd56-9a96-11e6-9bca-01aa75ed71a1>
- [31] J. Wiencke, H. Lavelaine, P. J. Panteix, C. Petitjean, C. Rapin, Electrolysis of iron in a molten oxide electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.48 (1), 2018, pp. 115-126.
- [32] Q. Wang, Y. Zhu, Q. Wu, E. Gratz, Y. Wang, Low temperature electrolysis for iron production via conductive colloidal electrode, RSC Advances, Vol.5 (8), 2015, pp. 5501-5507.
- [33] Z. Adamczyk, Diffusion of particles, in T. Tadros (Eds.) Encyclopedia of Colloid and Interface Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2013, p. 247.
- [34] European Chemicals Agency (ECHA), Sodium hydroxide: Additional physico-chemical information. Saatavissa (viitattu 24.2.2023): <https://echa.europa.eu/fi/registration-dossier/-/registered-dossier/15566/4/24>
- [35] A. Ouali, J. P. Majoral, A. M. Caminade, M. Taillefer, NaOH-Promoted Hydrogen Transfer: Does NaOH or Traces of Transition Metals Catalyze the Reaction?, ChemCatChem, Vol.1 (4), 2009, pp. 504-509.
- [36] Bouwen met Staal, ULCOS= Ultra Low CO₂ Steelmaking. Saatavissa (viitattu 22.2.2023): https://www.sustainablesteel.eu/p/532/ultra_low_co2_steel_making.html
- [37] X. G. Lu, X. L. Zou, S. L. Gu, Electroreduction of Fe₂O₃ to Fe in Strongly Alkaline Solution, Applied Mechanics and Materials, Vol.595, 2014, pp.8-13.
- [38] M. Barberousse, M. Apostolou, A. Debregeas, C. Bono, Electrification of primary steel production based on SIDERWIN process: simulation on the European power system in 2050, European Council for an Energy Efficient Economy, 2020. Saatavissa (viitattu 22.2.2023): <https://www.eceee.org/library/conference-proceedings/eceee-Industrial-Summer-Study/2020/6-deep-decarbonisation-of-industry/electrification-of-primary-steel-production-based-on-iderwin-process-simulation-on-the-european-power-system-in-2050/2020/6-063-20-Barberousse.pdf/>

- [39] J. P. Birat, Society, Materials, and the Environment: The Case of Steel, in L. Ho-lappa (Eds.) Challenges and Prospects of Steelmaking Towards the Year 2050, MDPI, Switzerland, 2021, pp. 5-42.
- [40] Siderwin, Home, 2021. Saatavissa (viitattu 24.2.2023): <https://www.siderwin-spire.eu/content/home>
- [41] M. Draxler, A. Sormann, T. Kempken, T. Hauck, J. C. Pierret, J. Borlee, A. Di Donato, M. De Santis, C. Wang, Technology Assessment and Roadmapping, Green Steel for Europe Consortium, 2021. Saatavissa (viitattu 7.3.2023): <https://www.estep.eu/assets/Uploads/210308-D1-2-Assessment-and-roadmap-ping-of-technologies-Publishable-version.pdf>
- [42] Boston metal, Green Steel Solution: Molten Oxide Electrolysis for steel decar-bonization, 2023. Saatavissa (viitattu 28.2.2023): <https://www.boston-metal.com/green-steel-solution/>
- [43] D. A Chisalita, L. Petrescu, P. Cobden, H.A.J van Dijk, A.M Cormos, C. C. Cor-mos, Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO₂ capture and storage using the LCA methodology, Journal of Cleaner Production, Vol.211, 2019, pp. 1015-1025.
- [44] N. Pardo, J.A. Moya, K. Vatopoulos, Prospective Scenarios on Energy Effi-ciency and CO₂ Emissions in the EU Iron & Steel Industry, European Commis-sion, 2015. Saatavissa (viitattu 25.1.2023): <https://publications.jrc.ec.eu-ropa.eu/repository/handle/JRC74811>
- [45] Eurostat, What is the source of the electricity we consume?, 2020. Saatavissa (viitattu 2.3.2023) <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-3b.html>
- [46] European Environment Agency (EEA), Share of energy consumption from re-newable sources in Europe, 2021. Saatavissa (viitattu 2.3.2023) <https://www.eea.europa.eu/ims/share-of-energy-consumption-from>
- [47] M. Barati & K. S. Coley, Electrical and Electronic Conductivity of CaO-SiO₂-FeOx Slags at Various Oxygen Potentials: Part II. Mechanism and a Model of Electronic Conduction, Metallurgical and material transactions. B, Process met-allurgy and materials processing science, Vol.37 (1), 2006, pp. 51-60.
- [48] R. Seppänen, L. Mannila, M. Kervinen, I. Parkkila, P. Konttinen, L. Karkela, T. Yli-Kokko, MAOL taulukot, Otava, Helsinki, 2012, s. 175.
- [49] K. Hojong, J. Paramore, A. Allanore, D. R. Sadoway, Electrolysis of Molten Iron Oxide with an Iridium Anode: The Role of Electrolyte Basicity, Journal of the Electrochemical Society, Vol.158 (10), 2011, pp. E101-E105.
- [50] S. Namboothiri, M. P. Taylor, J. J. J. Chen, M. M. Hyland, M. Cooksey, Alumin-ium production options with a focus on the use of a hydrogen anode: a review, Asia-Pacific journal of chemical engineering, Vol.2 (5), 2007, pp. 442-447.
- [51] European Steel Association (Eurofer), European Steel in Figures 2022, 2022. Saatavissa (viitattu 9.3.2023): <https://www.eurofer.eu/assets/publicati-ons/brochures-booklets-and-factsheets/european-steel-in-figures-2022/Euro-pean-Steel-in-Figures-2022-v2.pdf>

- [52] Eurostat, Electricity production, consumption, and market overview, 2023. Saatavissa (viitattu 9.3.2023): [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity production, consumption and market overview](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_production,_consumption_and_market_overview)
- [53] Eurostat, Electricity and heat statistics, 2022. Saatavissa (viitattu 9.3.2023): [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity and heat statistics#Production of electricity](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_and_heat_statistics#Production_of_electricity)
- [54] M. Child, C. Kemfert, D. Bogdanov, C. Breyer, Flexible electricity generation, grid exchange and storage for the transition to a 100% renewable energy system in Europe, Renewable energy, Vol.139, 2019, pp. 80-101.
- [55] The European Association for Storage of Energy (EASE), Energy Storage Targets 2030 and 2050: Ensuring Europe's Energy Security in a Renewable Energy System, 2022. Saatavissa (Viitattu 18.3.2023): <https://ease-storage.eu/wp-content/uploads/2022/06/Energy-Storage-Targets-2030-and-2050-Full-Report.pdf>