

Disa Junna

Terästeollisuuden sivutuotekaasut ja niiden puhdistus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinööriytyö

21.8.2018

Tekijä Otsikko	Disa Junna Terästeollisuuden sivutuotekaasut ja niiden puhdistus
Sivumäärä Aika	31 sivua + 2 liitettä 21.8.2018
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Johtava tutkija Pekka Simell, VTT Lehtori Timo Seuranen
<p>Työn tarkoituksena oli koota kirjallisuuskatsaus terästeollisuuden tämänhetkiseen tilanteeseen. Työ toteutettiin kokonaisuudessaan kirjallisuustyönä, ja sen on tarkoitus antaa yleiskuva terästeollisuudesta, teräksen valmistuksesta sekä muodostuvista päästöistä ja niiden hyödyntämisestä.</p> <p>Aluksi käsiteltiin raakateräksen tuotantovaiheita ja mahdolliset eri tuotantoreitit, sekä koostettiin tietoa maailmanlaajuisesta tuotannosta sisältäen myös tiedot eri maiden tuotantomääristä kullakin tuotantoreitillä.</p> <p>Terästeollisuuden sivutuotekaasujen muodostuminen käsiteltiin koksamo-, masuuni- ja konverterrikaasujen osalta. Osiossa kerrottiin lyhyesti näistä valmistusprosesseista ja sivutuotekaasujen muodostumisesta sekä käsiteltiin kaasujen koostumuksia ja niiden epäpuhtauksia.</p> <p>Kaasujen puhdistusta käsittelevässä luvussa aluksi käsiteltiin komponenttien erotukseen nykyisin terästeollisuudessa käytössä olevia menetelmiä ja pääpaino osiossa oli jo toteutetuissa ja käynnissä olevissa projekteissa, joita on toteutettu maailmanlaajuisesti. Kaikissa näissä projekteissa on tarkoituksena vähentää päästöjä ja/tai energiankulutusta.</p> <p>Lopuksi työssä käytiin läpi VTT:n ultrapuhdistuskonseptia, jonka tarkoitus on puhdistaa sivutuotekaasuja usean osaprosessin kautta. Työssä käsiteltiin ammoniakkin, rikin ja hiilidioksidin poisto kaasuvirrasta, sekä COS- ja HCN-hydrolyysit ja konseptin viimeisen vaiheen suojapedit.</p>	
Avainsanat	Terästeollisuus, sivutuotekaasu, puhdistus, koksamo, masuuni, konverteri

Author Title	Disa Junna Flue gases in steel industry and their purification
Number of Pages Date	31 pages + 2 appendices 21 August 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Bio and chemical engineering
Professional Major	Chemical engineering
Instructors	Pekka Simell, Principal scientist, VTT Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>The objective was to create an overview about the current state of steel industry and the by-product gases and emissions. The thesis was made as a literature review and its purpose was to give a general idea of the branch to a reader who has no previous knowledge of it.</p> <p>The thesis starts with a short introduction to the production of crude steel and the different production routes currently in use. Also, statistics on the production quantities and production routes world widely in 2016 are presented.</p> <p>The by-product gases in steel industry, coke oven, blast furnace and basic oxygen furnace gases are described briefly. In addition, the composition of the gases with the impurities is reviewed.</p> <p>In the chapter on purifying the by-product gases, an overview of the present purifying techniques in steel industry is first given. Then, the main focus in the chapter is on the previous and the ongoing projects all over the world aiming to minimize the emissions and the consumption of energy of steel production.</p> <p>In the last chapter, VTT's ultra-purifying concept for by-product gases is described. All the sub-processes are overviewed briefly: the removal of ammonia, sulfur and carbon dioxide. Information is also presented about COS and HCN hydrolysis and different types of guard beds to remove the final traces of impurities of syngas.</p>	
Keywords	steel industry, by-product, coke oven, blast furnace, basic oxygen furnace

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teräksen valmistus	2
3	Teräksen tuotantomäärät	7
4	Terästeollisuuden sivutuotekaasut	8
4.1	Kaasujen muodostuminen prosesseissa	9
4.1.1	Koksaamokaasut	10
4.1.2	Masuunikaasut	10
4.1.3	Konvertterikaasut	12
4.2	Kaasujen epäpuhtaudet	12
5	Nykyisin käytössä olevat puhdistustekniikat	13
6	Sivutuotekaasujen hyödyntämiseen liittyvät projektit	15
7	Puhdistusprosessin tarkastelu	19
7.1	Puhdistuskonsepti	19
7.2	Ammoniakin poisto	20
7.3	Rikinpoisto	21
7.4	Hiilidioksidin poisto	22
7.5	Pieninä pitoisuuksina esiintyvät epäpuhtaudet	23
7.6	COS- ja HCN-hydrolyysi	23
7.7	Suojapedit	25
7.8	Puhdistusprosessien tekniikat	26
8	Yhteenveto	26
	Lähteet	28
	Liitteet	
	Liite 1. Raakateräksen tuotantomäärät ja tuotantotavat	
	Liite 2. Sivutuotekaasujen hyödyntämisprojekteja	

Lyhenteet

AGR	Acid gas removal. Rikinpoisto
BF	Blast furnace. Masuuni
BOF	Basic Oxygen Furnace. Emäs-happimellotusuuni tai LD-konvertteri
CCS	Carbon capture and storage. CO ₂ :n talteenotto ja varastointi
CHP	Combined heat and power. Yhdistetty lämmön ja sähkön tuotanto
DRI	Direct reduced iron. Suorapelkistysmenetelmällä valmistettu rauta
EAF	Electric arc furnace. Valokaariuuni
OHF	Open hearth furnace. Siemens-Martinuuni
SEWGS	Sorption enhanced water-gas shift. Sorptiolla tehostettu vesi-kaasureaktio
TGR-BF	Top gas recycling blast furnace. Masuuni, jossa huippukaasun kierrätys

1 Johdanto

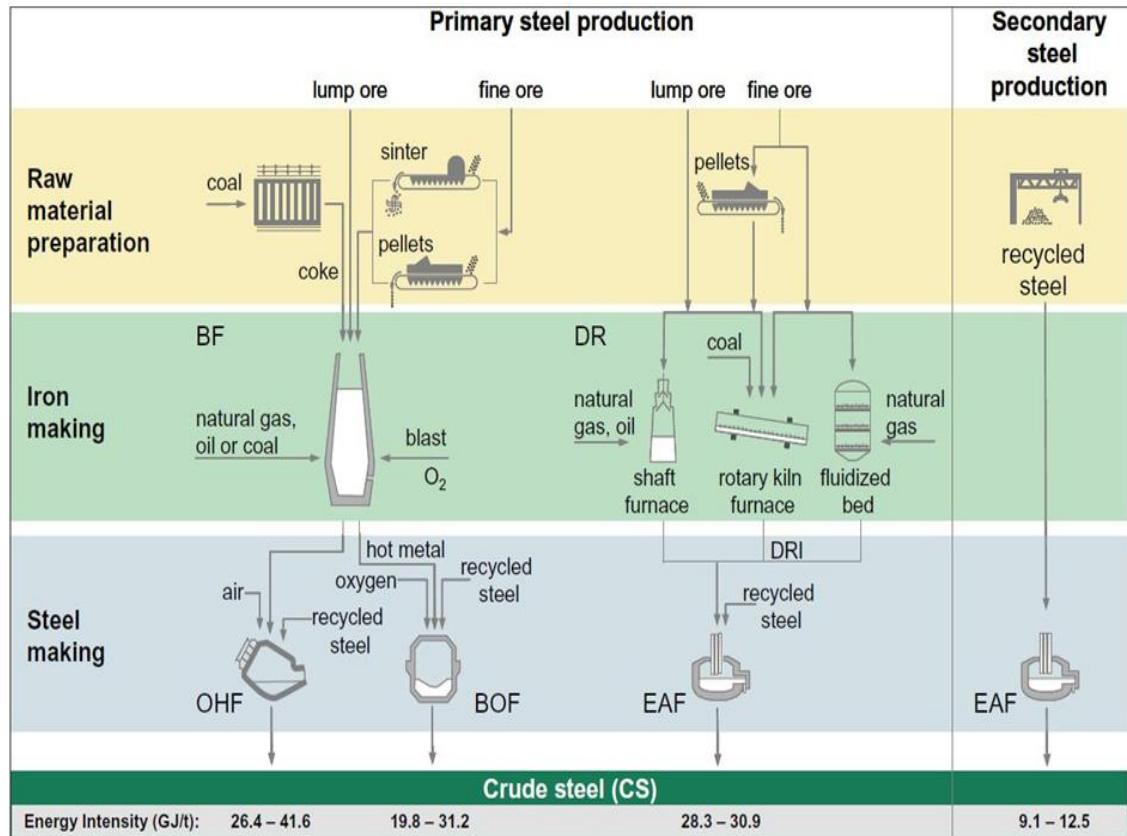
Rauta- ja terästeollisuus on valmistavasta teollisuudesta eniten energiaa kuluttava. Vuonna 2013 maailman valmistusteollisuuden kokonaisenergiankulutuksesta sen osuus oli 18 %. Teräs on suhteellisen edullinen ja hyvin kestävä materiaali, jolle ei ole kilpailijaa, ja sen kysyntä kasvaa jatkuvasti. Kasvavan raakateräksen kulutuksen myötä terästuotannon vuotuinen kasvuvauhti on viimeisten seitsemän vuoden aikana ollut noin 7 %. Tuotannon energian kulutus kasvaa myös vuosittain, mutta toisaalta tuotannon jatkuva kasvu on saanut aikaan uusia investointeja, joiden kautta energian kulutusta tuotettua terästonnia kohti on saatu pienennettyä. (He & Wang 2016:1022.)

Mittavan energiankulutuksen lisäksi terästeollisuus tuottaa myös noin 30 % valmistavan teollisuuden kasvihuonepäästöistä. Näitä sivutuotekaasuja hyödyntämällä voitaisiin edelleen parantaa terästuotannon energiatehokkuutta ja myös osaltaan vaikuttaa kasvihuonekaasujen vähentämiseen (Carpenter 2012). Eniten päästöjä tuottavissa maissa prosesseja kehittämällä ja tehostamalla terästeollisuuden päästöjä olisi mahdollista vähentää jopa 25 %, mikä tämän hetkisillä vuotuisilla päästöillä merkitsisi esim. Kiinassa noin 700 000 CO₂-tonnin vuotuista vähennystä. Sivutuotekaasujen hyödyntämisellä on myös oma osuutensa päästöjen vähentämisessä. Esimerkiksi Saksassa ja Japanissa on päästöjä saatu vähennettyä kaasuja hyödyntämällä, kun taas Kiinassa on edelleen laitoksia, joissa kaikki sivutuotekaasut soihdutetaan (He & Wang 2016: 1022, Carpenter 2012.)

Työn lähtökohtana oli kartoittaa terästeollisuuden sivutuotekaasujen koostumuksia ja perehtyä niiden puhdistukseen. Toimeksiantaja VTT on mukana useissa projekteissa, joissa pyritään hyödyntämään teollisuuden sivutuotevirtoja ja pienentämään päästökuormitusta. VTT on laatinut omassa projektissaan konseptin terästuotannon sivutuotekaasujen ultrapuhdistuksesta. Konseptin perusajatus on, että puhdistuslaitteistoon tulee sisään likainen prosessikaasu ja ulos saadaan puhdasta kaasua synteesiä varten. Tähän liittyen kiinnostuksen kohteena oli maailmanlaajuinen teräksentuotanto ja sen päästöt. Tässä työssä tutkittiinkin teräksen tuotannon määriä eri valtioissa ja myös raakateräksen tuotantoreittejä, lisäksi selvitettiin suurimpien teräksentuottajamaiden kasvihuonekaasupäästöjä terästeollisuuden osalta. Työssä tarkasteltiin myös annettuun konseptiin sisältyviä aliprosesseja ja koostettiin tietoa niiden sisältämistä tekniikoista.

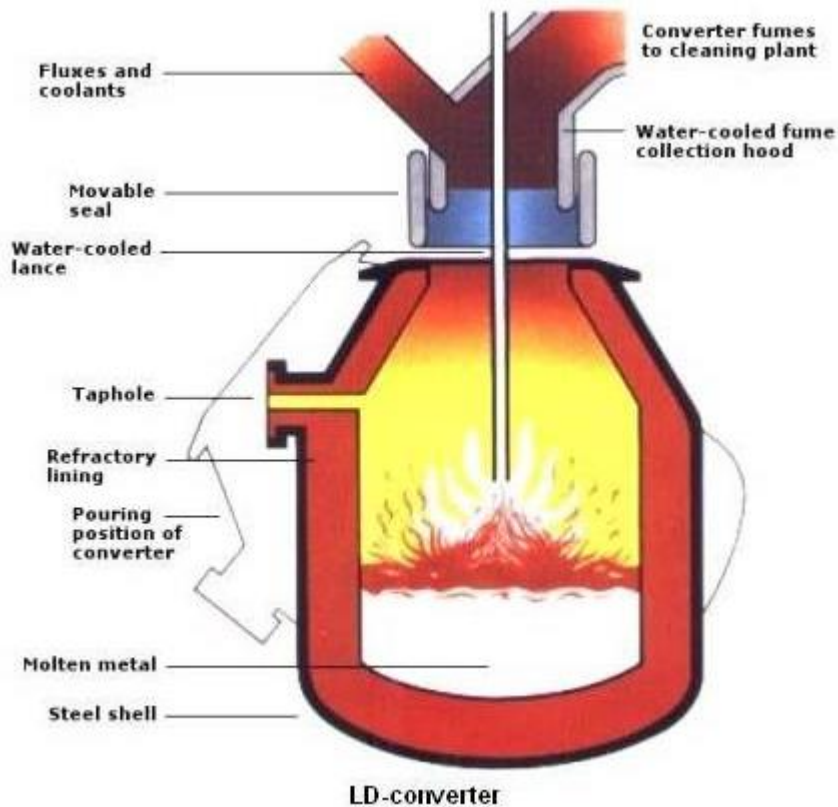
2 Teräksen valmistus

Raakaterästä valmistetaan kolmea eri reittiä. Kuvassa 1 esitetään valmistusreitit pääpiirteissään.



Kuva 1. Raakateräksen tuotantoreitit (CCS for iron and steel production 2013)

Merkittävin reitti terästuotannossa on BF-BOF (blast furnace - basic oxygen furnace) (Steel statistical yearbook 2017). Tuotantoon tarvitaan raaka-aineeksi koksia, joka valmistetaan koksaaamossa kuumentamalla hiiltä ja näin tislamalla sieltä pois haihtuvat ainesosat. Koksi kovettuu käsittelyssä ja muodostaa näin terästuotantoon sopivia kiinteitä ja vähän tuhkaa tuottavia muotoja. Masuunissa käytettävä rauta voi olla palamalmia tai vaihtoehtoisesti sintrattuja pellettejä tai jauhatuksessa syntyneistä alitteista ja roiskeista ym. valmistettuja pellettejä. Raudanvalmistusprosessissa rautamalmi sulatetaan koksin kanssa masuunissa, jossa hiili toimii pelkistimenä. Rauta muutetaan teräkkeksi emäshappimellotuksessa LD-konvertterissa (Linz-Donawitz-prosessi). Kuvassa 2 on esitetty LD-konvertterin rakenne.



Kuva 2. LD-konverterin rakenne (Steel 2018)

Konverteriin puhalletaan happea, jonka avulla teräksestä saadaan muutettua ylimääräinen hiili hiilimonoksidiksi ja edelleen hiilidioksidiksi. Samalla lisätään emästä, tyypillisesti kalkkikiveä, happamien epäpuhtauksien neutraloimiseksi. Konverteriin voidaan lisätä sulan metallin lisäksi myös kierrätysterästä 10–30 %, ja tällä voidaan kontrolloida prosessin lämpötilaa ja estää ylikuumentuminen. (Teräskirja 2014: 35.)

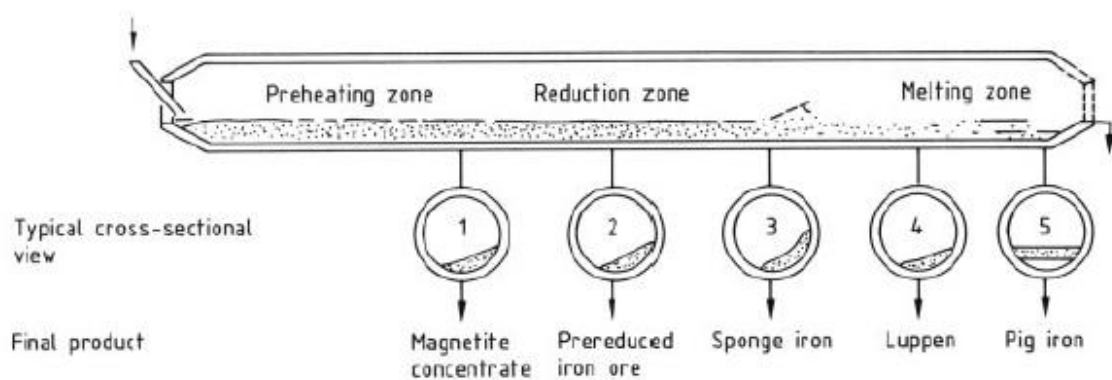
Masuunista saatavasta takkiraudasta ja kierrätysteräksestä voidaan tuottaa raakaterästä myös ahjomellotuksella (OHF, open hearth furnace), tunnetaan myös Siemens-Martin -prosessina. Prosessi tapahtuu noin 1800 °C:ssa, ja tässä prosessissa mellottavana aineena toimivat raudan sisältämät happipitoiset epäpuhtaudet. Mellotuksen tehostamiseksi massaan voidaan lisätä myös happea sisältävää rautamalmia ja kalkkia, joka vapauttaa happea reagoidessaan happamien epäpuhtauksien kanssa.

Kolmas tuotantoreitti on valokaariuunilla (EAF, electric arc furnace) valmistaminen. Tässä menetelmässä ei käytetä takkirautaa, käytettävä valmistusmateriaali tuotetaan masuunin sijaan vaihtoehtoisilla menetelmillä:

- suorapelkistysmenetelmä (DRI, direct reduced iron)
- rumpu-uuni
- kuilu-uuni
- leijupatja
- sulapelkistys (COREX ja FINEX).

Lisäksi valokaariuunilla valmistetaan terästä kierrätysmateriaaleista. Valokaariuunilla valmistuksen osuus on merkittävä monissa maissa, esimerkiksi USA:n terästuotannosta 67 % tuotetaan EAF-reittiä ja maailmanlaajuisesta tuotannostakin noin neljännes.

Suorapelkistyksessä (DRI, direct reduced iron) raudan pelkistäminen tehdään niin matalassa lämpötilassa, että rauta ei sula, noin 700 - 1000 °C:ssa. Suorapelkistyksellä valmistetun raudan hiilipitoisuus on yleensä masuunirautaa pienempi, koska hiili ei juuriakaan liukene kiinteään rautaan. Pelkistäjänä voidaan hiilen sijaan käyttää myös maakaasua. Tuotteena saatava rauta on joko rautasiemenä tai rautajauheena. (Teräskirja 2014.)

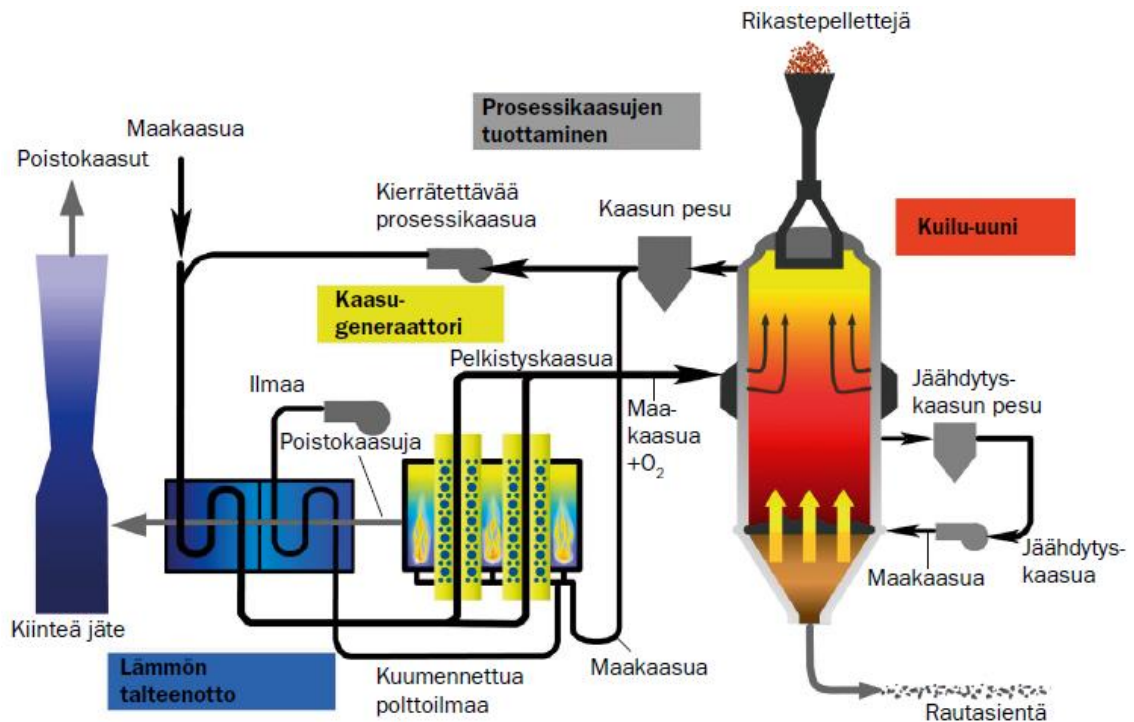


Kuva 3. Raudan pelkistyminen rumpu-uunissa (Grzella 2005)

Rumpu-uuni on sylinterin muotoinen ja se on hieman kallellaan, jolloin pelkistettävä malmi valuu alaspäin sylinterin pyöriessä kuvan 3 mukaisesti. Pelkistys tapahtuu hiilen avulla ja lisäpolttoaineena voidaan käyttää öljyä tai kaasua. Panokseen lisätään myös kalkkia sitomaan malmin sisältämää rikkiä. Uunista saadaan tuotteena rautasiementä (Teräskirja 2014.)

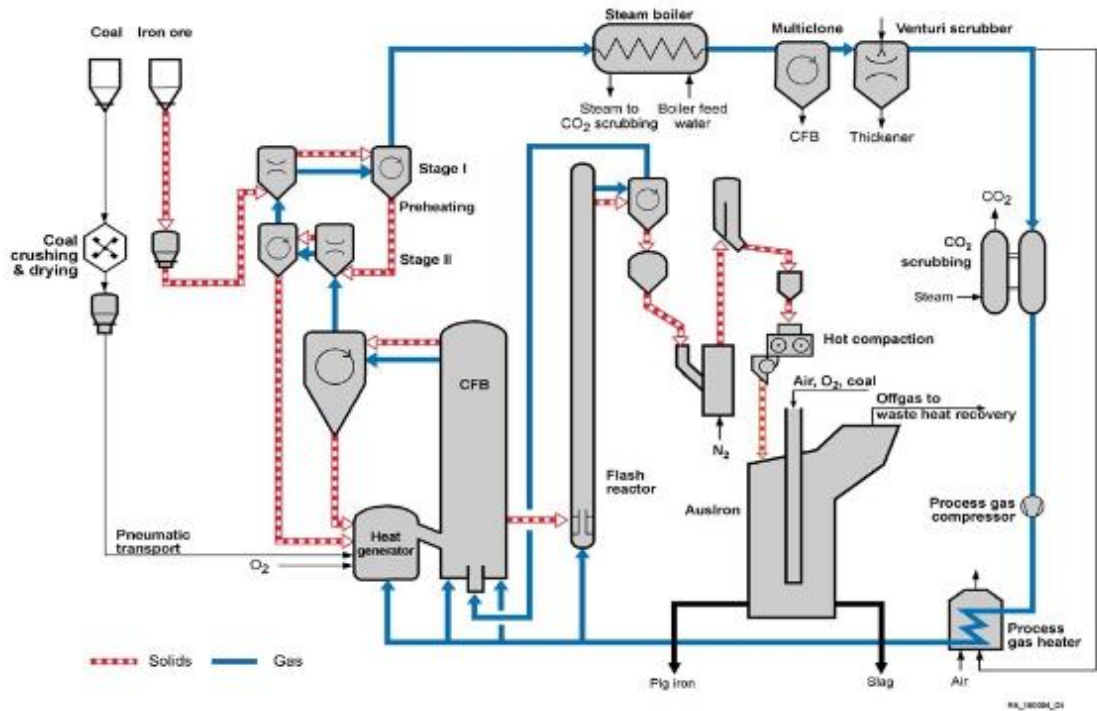
Kuilu-uuni vastaa rakenteeltaan hieman masuunia. Kuilu-uunissa pelkistys on panosprosessi, jolloin siinä panostetaan uuniin pellettejä tai palamalmia. Uuniin tuodaan ulkopuo-

lelta pelkistyskaasua, joka koostuu hiilimonoksidista ja vedystä. Kaasu valmistetaan laitoksen kaasureformointiyksikössä maakaasusta. Uunissa palamisessa muodostuvat vesihöyry ja CO₂ myös kierrätetään yksikköön, jossa ne konvertoidaan pelkistyskaasuksi. Kaasu pumpataan uuniin alhaalta, ja pelkistävä rauta kohtaa sen valuessaan uunissa alaspäin.



Kuva 4. Midrex kuilu-uuni suorapelkistys (Teräskirja 2014: 33)

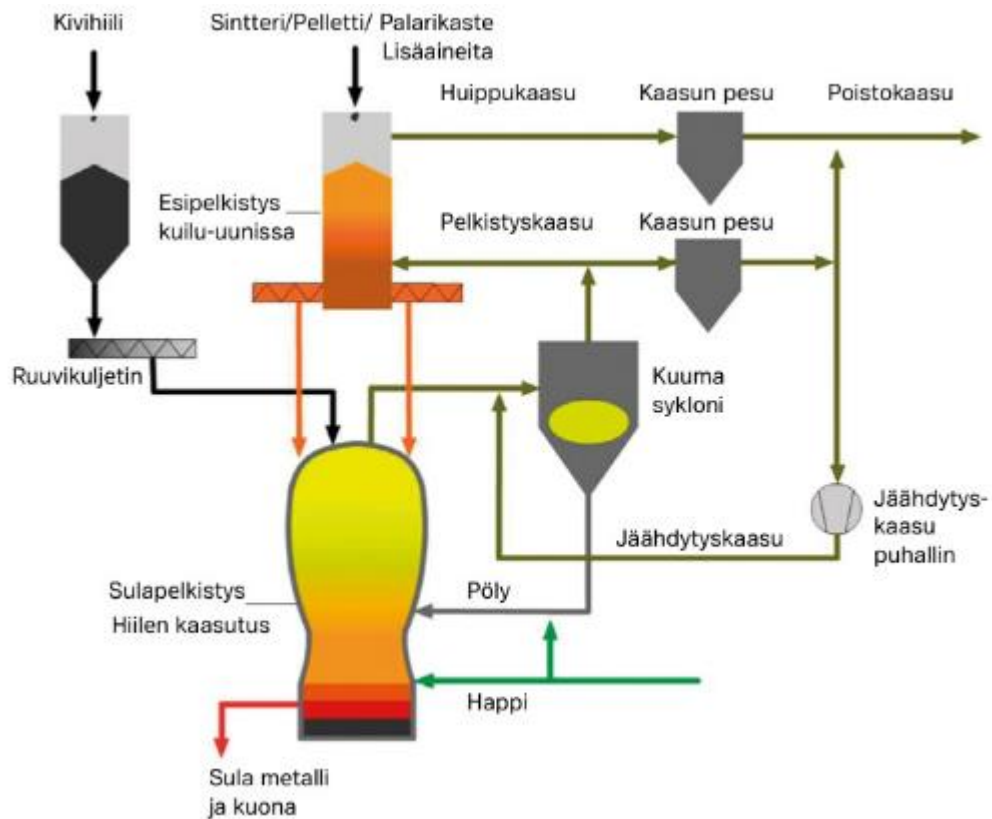
Suorapelkistysmenetelmistä käytetyin on amerikkalainen kuilu-uunimenetelmä Midrex, jonka periaate on esitetty kuvassa 4.



Kuva 5. Circofer-prosessi, jossa rauta pelkistetään hiilellä koksien sijaan (Outotec Circofer coal-based reduction 2018)

Leijupatjamenetelmä on kehitetty hienojakoisen rautamalmin pelkistykseen. Siinä malmin jauhe pelkistetään paineistetussa leijupetireaktorissa kaasulla, joka valmistetaan maakaasusta tai kivihiilestä. Prosessin tehostamiseksi materiaali voi kierrä usean peräkkäisen reaktorin läpi. Leijupetimenetelmällä tuotetaan rautaa vain muutamassa tehtaassa, ja FINMET- ja Circored-prosesseja hyödyntävät tehtaot onkin ajettu alas, mutta nämä on korvattu Circofer-menetelmällä. Kuvassa 5 on Outotecin valmistaman Circofer-prosessin periaate.

Sulapelkistysmenetelmässä raaka-aineina käytetään kivihiiltä ja palamalmia (COREX) tai hienoa malmirikastetta (finex). Tässä menetelmässä pelkistäminen tapahtuu kaksivaiheisesti, alkupelkistys kuilu-uunissa (COREX) tai leijupatjalla (Finex) ja loppupelkistys tehdään sulapelkistysreaktorissa. Kuvassa 6 on esitetty COREX-menetelmän periaate.



Kuva 6. Raudan suorapelkistys COREX-menetelmällä (Teräskirja 2014: 34)

Menetelmä vähentää päästöjä, koska sintrausta tai pelletöintiä ei tarvita ja kaksin sijaan käytetään hiiltä (Teräskirja 2014.)

3 Teräksen tuotantomäärät

Suurin osa maailman raakateräksestä, 74,3 % vuonna 2016, tuotetaan BF-BOF-reittiä, Siemens-Martin-prosessi on vuosien varrella jäänyt pois käytöstä ja maailmalla tuotetaan sillä enää vain noin 0,5 % vuotuisesta tuotannosta, pääasiassa Ukrainassa ja Venäjällä. Ukrainan tuotannosta n. 21 % ja Venäjän 2,4 % tuotettiin OHF-prosessissa.

Taulukkoon 1 on koottu raaka-teräksen tuotantomäärät ja tuotantoreittien osuudet alueellisesti vuonna 2016, liitteestä 1 löytyy yksityiskohtaisemmat tiedot valtioittain (Steel statistical yearbook 2017, World steel in figures 2017).

Taulukko 1. Raakateräksen tuotanto ja tuotantoreitit alueellisesti 2016(Steel statistical year-book 2017, World steel in figures 2017).

	2016	Tuotantotapa osuus %		
	Tuotanto / 1000 t	BOF	EAF	OHF
EU	162 024	60,3	39,7	
Muu Eurooppa	37 651	35,3	64,7	
IVY	102 410	67,3	26	6,7
USA ja Kanada	91 121	36,1	63,9	
Väli- ja Etelä-Amerikka	59 722	53,7	44,3	
Afrikka	13 099	38,5	61,4	
Lähi-itä	31 480	6,9	93,1	
Aasia	1 124 704	84,6	15,4	
Oseania	5 837	78,1	21,9	
Maaailma	1 628 049	74,3	25,3	0,4

Tuotantotapojen jakaantuminen vaihtelee paljon alueittain, esimerkiksi Lähi-idässä vain noin 7 % teräksestä tuotettiin BF-BOF-reittiä, kun Aasiassa sama luku on 84,6 %. Vaihtelu johtuu osin maaperän malmiesiintymistä, alueilla joilla rautamalmia esiintyy, on usein pitkät perinteet valmistuksessa ja masuuni on ollut käytössä pitkään. Maissa joissa ei omaa malmituotantoa ole, raaka-aine on tuontimateriaalia tai kierrätysterästä, jolloin EAF-reitti on käytännössä ainoa vaihtoehto. Lisäksi maissa, joissa on maakaasuesiintymiä, DRI on yleinen raakaraudan tuotantotapa ja teräs valmistetaan tuolloin valokaariuunilla.

4 Terästeollisuuden sivutuotekaasut

Sivutuotekaasujen koostumukset vaihtelevat merkittävästi eri maanosien ja jopa eri valtioiden alueilla. Vaikuttavina tekijöinä ovat mm. käytetyt polttoaineet, käytössä olevat tuotantoteknologiat, teknologian kehittyneisyys ym. Eniten sivutuotekaasuja muodostuu integroiduissa tehtaissa, joissa tuotetaan koksia ja teräs valmistetaan masuunilla ja konverterilla; tässä selvityksessä on keskitytty lähinnä LD-konverteriin, koska tätä reittiä tuotetun teräksen määrät ovat merkittävimmät ja myös päästöt ovat masuunin käytön johdosta moninkertaiset EAF-reittiin verrattuna.

4.1 Kaasujen muodostuminen prosesseissa

Terästehtaan sivutuotekaasuista lähes 70 % muodostuu tehtaan energian tuotannossa, erityisesti masuunin malmin sulatukseen vaatiman lämpötilan tuottaminen kuluttaa todella paljon energiaa. Varsinaisessa valmistusprosessissa syntyvät kaasut ovat osuudeltaan vähäisemmät. Kirjallisuudessa saatavilla olevat tilastot ovat laskennallisia arvoja perustuen tuotantomääriin ja tilastointi noudattaa GHG-protokollaa, jolloin eri valtioiden tilastoimat tiedot ovat vertailukelpoisia keskenään (Calculation tools 2018). Useassa lähteessä esiintyy suurien tuottajamaiden osalta keskiarvoja CO₂-päästöistä, yksikkönä tonnia CO₂/tuotettu terästönni (CCS for iron and steel production 2013):

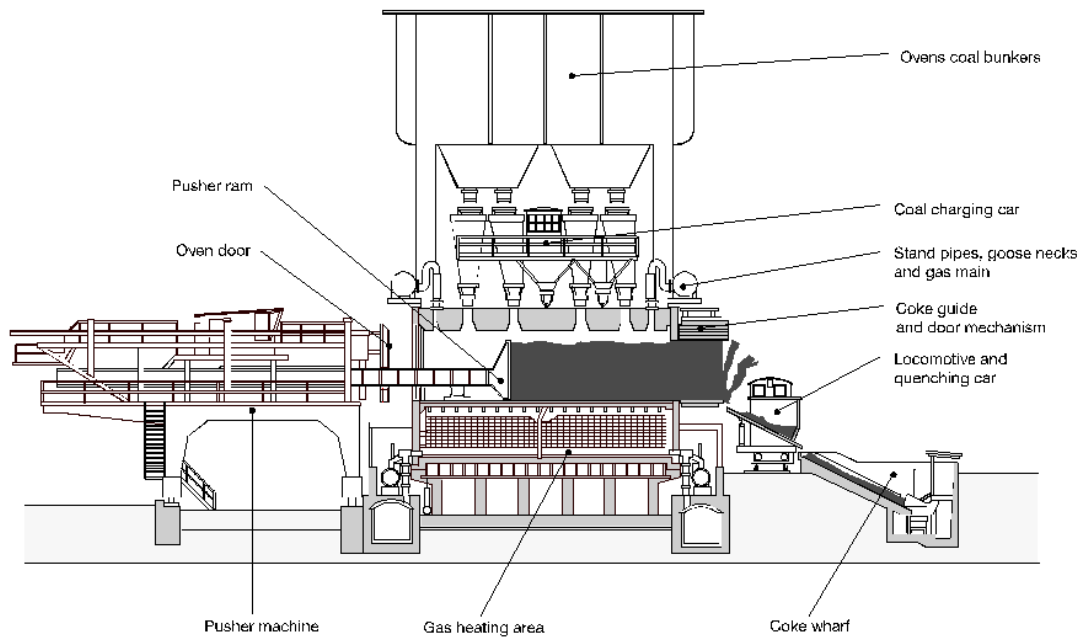
- Brasilia: 1,25 t CO₂/t terästä
- USA: 2,9 t CO₂/t terästä
- Korea ja Meksiko: 1,6 t CO₂/t terästä
- Kiina ja Intia: 3,1 – 3,8 t CO₂/t terästä

Tässä luvussa käsitellään vain prosessikaasuja ja energian tuotannon kaasut on jätetty ulkopuolelle. Taulukossa 2 on esitetty kaasujen koostumuksia prosessin eri vaiheissa.

Taulukko 2. Kaasujen koostumuksia terästuotannossa (Ramirez-Santos ym.2018: 428)

Koksaamo		Masuuni		Konvertteri	
Kaasun tuotto	50 m3/tonni	Kaasun tuotto	900 m3/tonni	Kaasun tuotto	50 m3/tonni
Komponentti	vol-%	Komponentti	vol-%	Komponentti	vol-%
H ₂	39-65	N ₂	50-55	CO	55-80
CH ₄	20-42	CO	20-28	CO ₂	10-18
N ₂	0-10	CO ₂	17-25	H ₂	2-10
C _x H _y	2-8,5	H ₂	1-5	N ₂ + Ar	8-26
CO	4-7				
CO ₂	1-3				
Muut yhdisteet < 1 %	Vesihöyry, H ₂ S, bentseeni, tolueneeni, xyleeni ja muita hiilivetyjä, ammoniakki, rikkiyhdisteitä	Muut yhdisteet < 1 %	Vesihöyry, H ₂ S, rikki- ja syanidiyhdisteet	Muut yhdisteet < 1 %	Vesihöyry, H ₂ S, rikkiyhdisteet

4.1.1 Koksaamokaasut

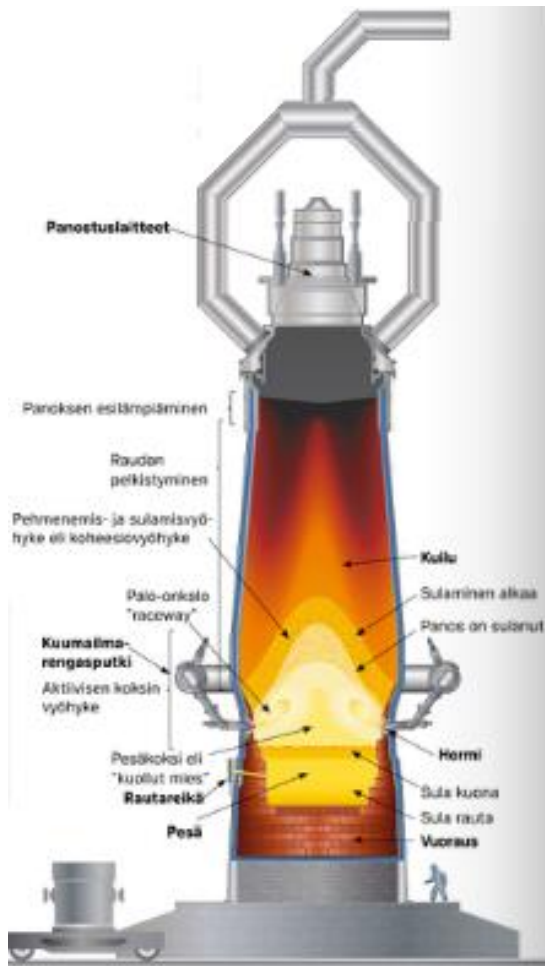


Kuva 7. Tyypillisen koksaamon layout (Control of exposure to fume at coke ovens: Advice to employers 2018)

Koksaamossa hienoksi jauhattu hiili kuumennetaan 900–1200 °C:seen ilmalta suljettuna niin, että siitä erottuu haihtuvat aineet ja jäljelle jää pääasiallisesti vain hiili, eli koksi. Koksaamokaasuja muodostuu noin 50 m³ tuotettua terästonnin kohti. Koksaamokaasujen koostumukseen vaikuttaa eniten käytetyn hiilen laatu. Yleensä koksauksessa parhaaseen tulokseen päästään käyttämällä eri laatuisten seosta (Teräskirja 2014:30). Määrällisesti suurimmat komponentit ovat vety, metaani, typpi, muut kevyet hiilivedyt, hiilimonoksidi ja hiilidioksidi. Mukana on pienempiä määriä myös vesihöyryä, rikkivetyä, PAH-yhdisteitä ja muita hiilivetyjä sekä ammoniakkia ja rikkiyhdisteitä (Carpenter 2012.)

4.1.2 Masuunikaasut

Masuunikaasuista muodostuu noin 69 % koko terästehtaan CO₂-päästöistä (Ramirez-Santos ym. 2018: 427). Masuunissa valmistetaan rautaa pelkistämällä rautamalmin sisältämistä oksideista happi pois koksien avulla. Kuvassa 8 on esitetty masuunin perusrakenteita.



Kuva 8. Masuunin rakenne (Teräskirja 2014: 22)

Jatkuvatoimisessa prosessissa rautamalmia ja koksia poltetaan puhaltamalla masuuniin 1000–1300 asteiseksi esilämmitettyä ilmaa. Masuuniin voidaan injektoida myös hiilipölyä ja öljyä hienoina pisaroina, joista palamisilman kosteuden lisäksi muodostuu vetyä. Palaessaan koksi lämmittää prosessia edelleen ja lämpötilat hormien lähellä nousevat jopa 2000-2400 °C:seen. Koksi palaa hiilimonoksidiksi, joka puolestaan reagoi muodostuvan vedyn kanssa muodostaen vesihöyryä. Kuumat kaasut virtaavat kohti uunin yläosaa sulattaen malmia keosta, johon sitä panostetaan, ja sula rauta valuu alaspäin kohti keräyssäiliötä, pesää. Täältä rauta johdetaan valmistusprosessissa eteenpäin. Keskimääräisesti masuunikaasuja muodostuu noin 900 m³/ tonni terästä ja kaasut ovat lähinnä typpeä, hiilimonoksidia, hiilidioksidia ja vetyä. Lisäksi kaasu sisältää vesihöyryä, rikkiveityä sekä rikki- ja syanidikomponentteja. (Carpenter 2012).

4.1.3 Konvertterikaasut



Kuva 9. LD-konvertteri (Teräskirja 2014: 35)

Konvertteri on ylhäältä suippeneva sylinterin muotoinen astia, jonka pohjalla sula rauta on, kuvassa 9 on konvertterin rakenne. Rautaan puhalletaan happisuihku ylhäältä päin kaksinkertaisella äänen nopeudella, jolloin happi ja mellotuksessa syntyvä hiilimonoksidi muodostaa sulan raudan ja kuonan kanssa emulsion. Hapen puhalluksella estetään myös typen liukeneminen teräkseen. Happi alkaa reagoida voimakkaasti seoksessa olevien ei-toivottujen aineiden kanssa muodostaen mm. piidioksidia SiO_2 , myös jonkin verran rautaa ja mangaania hapettuu tässä vaiheessa. Prosessissa massaan seostetaan kalkkia, joka liukenee mangaani- ja rautaoksidien vaikutuksesta muodostaen kuonaa. Voimakkaasti emäksinen kuona sitoo metallista piidioksidit ja mm. fosforin ja rikin, jotka heikentävät teräksen laatua. Hiilen palaminen metallista alkaa vasta piin hapetuttua ja happipuhallusta jatketaan, kunnes metallin hiilipitoisuus on laskenut halutulle tasolle (Teräskirja 2014.) Konvertterikaasuja muodostuu noin 50 m^3 / tonni, ja koostumus on lähinnä hiilimonoksidi, hiilidioksidi, vety, typpi ja argon. Pieninä pitoisuuksina esiintyy vesihöyryä, rikkivetyä ja muita rikkiyhdisteitä. (Carpenter 2012.)

4.2 Kaasujen epäpuhtaudet

Koksaamossa hiilen poltossa muodostuu hiilimonoksidia, hiilidioksidia ja erilaisia hiiliveytyjä. Koksaamokaasussa on lukematon määrä eri PAH-yhdistettä, joita voidaan hyödyntää monella tavalla, mutta näiden tuotteiden jatkoprosesseja varten rikkiyhdisteet tulee saada poistettua (Yang ym. 2002). Merkittävimmät hiilivedyt ovat bentseeni, tolueni, ksyleeni, sekä naftaleeni, lisäksi on tervan komponentteja, fenoli- ja pyridiinikaasuja. Komponentteina on myös ammoniakki ja ammoniumkloridi. Kaasusta kerätään talteen terva, ammoniakki ja kevyet öljyt ennen rikinpoistoa. Masuunikaasuissa epäpuhtauksina on lähinnä vesihöyry ja HCN sekä rikkiyhdisteet H_2S , COS , CS_2 . Kaasujen jatkokäyttöä

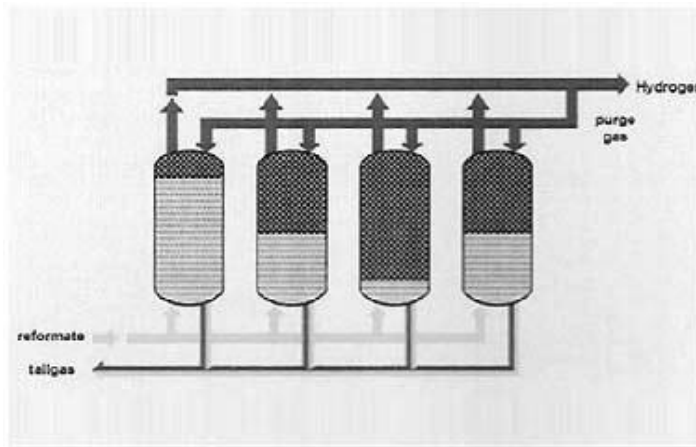
ajatellen rikkiyhdisteet tulee saada pois kokonaan, koska ne toimivat monissa prosesseissa inhibiittoreina alentaen konversiota reaktioissa ja muutenkin aiheuttavat ongelmia laitteistoissa korroosion muodossa.

5 Nykyisin käytössä olevat puhdistustekniikat

Terästeollisuudessa puhdistustekniikoiden käyttö vaihtelee suuresti. Euroopassa ja useilla muillakin alueilla periaatteessa noudatetaan BAT-käytäntöjä (best available techniques), mutta käytännössä vääristyneen kilpailun johdosta useimmiten toiminta tapahtuu laitteistoilla, jotka rimaa hipoen läpäisevät viranomaisvalvonnan. Lisäksi kehittyvillä alueilla voi vielä olla myös laitoksia, joissa sivutuotekaasut päästetään suoraan soihduituksen kautta ilmakehään. Esimerkkinä vääristyneestä kilpailusta on Kiina, jossa isoja tehtaita on modernisoitu suurilla investoinneilla ja päästöt ovat yleisten normien vaatimusten mukaisia, toisaalta maassa on paljon laitoksia, joissa päästöille ei ole tehty mitään ja investointeihin ei olla valmiita teräksen hinnan pitämiseksi alhaisena. Talteen otettavia komponentteja sivutuotekaasuissa ovat hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja vety, sekä muodostuvat hiilivedyt. Talteen otettavat komponentit on puhdistettava rikkiyhdisteistä ja muista epäpuhtauksista, jotta niiden käyttö muissa prosesseissa olisi mahdollista. (Ramirez-Santos ym. 2018: 426.)

Hiilidioksidia syntyy keskimäärin 1,8 tonnia/tuotettu tonni terästä, ja kasvihuonekaasun sen talteen otto on viime vuosina eri projekteissa merkittävimmissä roolissa (Sustainable steel 2012). Menetelmiä CO₂:n talteenottoon on useita, mutta terästeollisuudessa näitä ei kuitenkaan ole toteutettu. Lähinnä käytössä näistä on ollut kemiallinen absorptio, eli amiinipesu. Menetelmässä hiilidioksidi liuotetaan amiiniin ja regeneroinnissa otetaan talteen jatkokäsittelyä varten. Etuna menetelmässä on kehittyneisyys, saatavilla oleva valmis teknologia ja CO₂-virran korkea puhtaustaso, joka saavutetaan myös kaasuvirroista, joissa on alhainen CO₂:n pitoisuus. Menetelmän haittapuolena ovat kalliit käyttökustannukset, sekä amiinien haitallisuus ympäristölle. Amiinit kontaminoituvat puhdistettavassa kaasussa olevan typpi- ja rikkidioksidin, sekä hapen vaikutuksesta, jolloin liuosta pitää jatkuvasti reformoida puhtaalla liuoksella. Lisäksi liuoksen regenerointi kuluttaa paljon energiaa ja prosessin vaatima laitteisto on suurikokoinen, mikä osaltaan kasvattaa kustannuksia. Membraaneja terästeollisuudessa on käytetty vain pilottihankkeissa, kaupallista toteutusta ei vielä ole tehty, koska kustannukset ovat korkeat kaasuvirtojen ollessa suuret. . (Ramirez-Santos ym. 2018: 432-436.)

Hiilimonoksidin talteenottoon soveltuu kemiallinen absorptio, jonka toteutuksessa käytetään eri liuottimia kuin CO₂:n absorptiossa, koska CO:n reaktiivisuus amiineilla on heikko. Ainoa kaupallinen saatavilla oleva prosessi on COPURE. Hiilimonoksidia ja hiilidioksidia voidaan ottaa talteen myös fysikaalisella adsorptiolla. Ensimmäinen kaupallinen toteutus kehitettiin Japanissa, joka oli Kawasaki Steel Corporationin ja Osaka Oxygen Industries Ltd:n COPISA-prosessi. Prosessi on kaksivaiheinen paineenvaihtoadsorptio PSA, jossa ensimmäinen vaihe ottaa konvertterikaasuista talteen käytännössä kaiken CO₂:n aktiivihilellä ja jälkimmäisessä otetaan talteen CO muovin valmistuksen raaka-aineeksi (Ramirez-Santos ym. 2018: 434.)



Kuva 10. Vedyn erotus PSA:lla (PSA hydrogen plants 2018)

Vedyn talteenotossa eniten käytetty menetelmä on PSA. Laitteistossa on vähintään kaksi yksikköä, jotka on täytetty adsorbentilla. Kuvan 10 esimerkissä laitteisto koostuu neljästä adsorberiyksiköstä. Laitteiston yksiköt ovat kiertävästi eri vaiheissa, adsorptio, regenerointi ja paineen nosto. Adsorbentteina käytetään esimerkiksi hiiltä sisältäviä yhdisteitä, alumiinioksideja tai zeoliitteja. Menetelmällä saavutetaan jopa 99,999-prosenttinen puhtaus, mikäli yksiköitä on prosessissa riittävän monta. Vedynerotus membraaneilla on hyvin tunnettu ja paljon käytetty menetelmä, mutta kirjallisuudesta ei löydy tietoa kaupallisista membraanisovelluksista terästeollisuudessa (Ramirez-Santos ym. 2018: 435.)

Rikinpoistoon terästeollisuudessa käytetään erilaisia menetelmiä, näistä yleisimmin käytössä olevia ovat natriumkarbonaattipesu, ammoniakkipesu ja Sulfiban-prosessi. (Platt 2018). Natriumkarbonaattimenetelmässä koksaaamokaasuun puhalletaan hienona su-

muna Natriumkarbonaattiliuosta. H_2S absorboituu karbonaattihiukkasiin veden höyrystyttä kuuman kaasun vaikutuksesta sumupisaroista pois. Ammoniakkipesussa kaasuun suihkutetaan ammoniakkiliuosta, johon rikkivety absorboituu, ja H_2S poistetaan liuoksesta stripperissä liuoksen palautuessa prosessiin. Ammoniakkipesu yhdistetään usein ammoniakin poistoprosessiin, josta saadaan ammoniakki absorbentiksi rikin poistoon. Sulfiban prosessi on amiinipesuprosessi, jossa absorbenttina toimii monoetanoliamiini MEA.

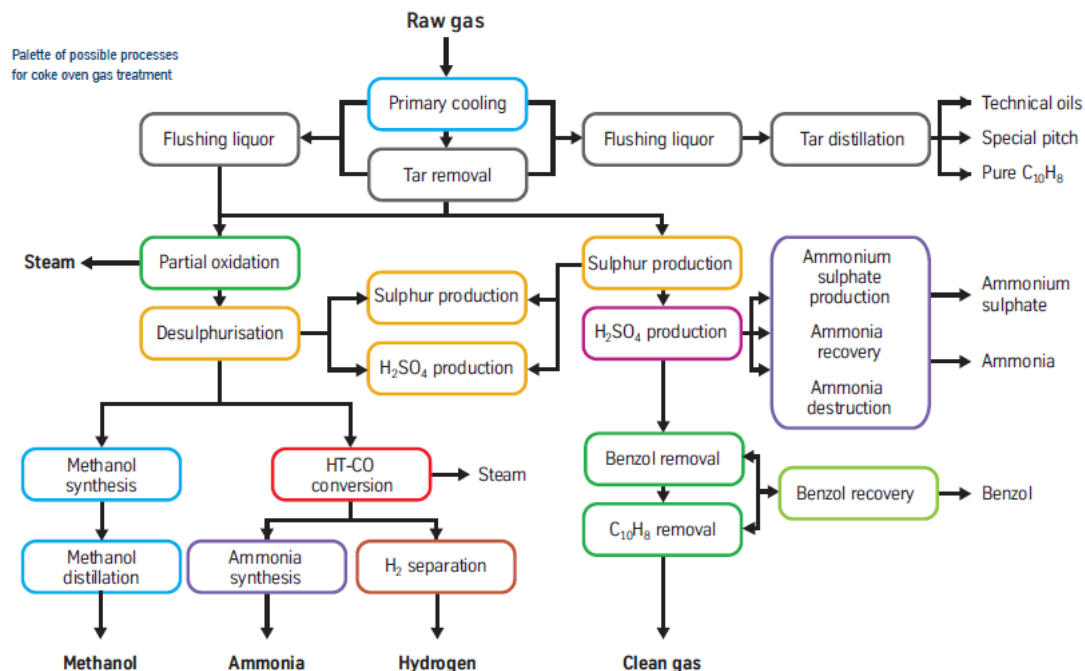
6 Sivutuotekaasujen hyödyntämiseen liittyvät projektit

Tällä hetkellä sivutuotekaasujen käyttö terästeollisuudessa on melko vähäistä, ja merkittävintä on ollut lämmön talteenotto kaasuista tehtaiden omilla CHP-laitoksilla (Combined heat and power). Koska terästeollisuus tuottaa huomattavan paljon kasvihuonekaasuja, asiaan on kiinnitetty runsaasti huomiota. Alalla on toteutettu useita ohjelmia päästöjen vähentämiseksi sekä sivutuotteiden muuntamiseksi hyötykäyttöön. Liitteeseen 2 on koostettu jo toteutettuja ja käynnissä olevia projekteja, joiden tarkoitus on kasvihuonekaasupäästöjen vähentäminen ja poistokaasujen muuntaminen erilaisiksi raaka-aineiksi. Pyrkimys on monissa projekteissa myös pienentää energian kulutusta teräksen tuotantoprosesseissa.

Eräs suurimmista ohjelmista on ollut EU:n teräksentuottajien ja lukuisien tutkimustaitosten toteuttama ULCOS (Ultra-low CO_2 steelmaking), jossa on vuodesta 2004 alkaen työstyetty noin 80 eri tutkimus- ja kehityskohdetta, tavoitteena on ollut pienentää kasvihuonekaasupäästöjä 50 %. Näistä potentiaalisimmat ja jatkokehitykseen päätyneet kohteet ovat seuraavat:

- TGR-BF (Top gas recycling blast furnace) eli masuuni, jossa huippukaasun kierrätykseen on yhdistetty hiilidioksidin talteenotto CCS (carbon capture and storage), jossa CO kierrätetään takaisin masuuniin ja CO_2 varastoidaan sopivaan hiilinieluun.
- HISARNA-sulatusteknologia, johon yhdistetty CCS, masuunille vaihtoehtoinen sulatusmenetelmä, jossa pelkistykseen voidaan käyttää metaania tai myös vetyä.
- ULCORED-suorapelkistys yhdistettynä CCS:een, malmi pelkistetään maa-kaasusta valmistetulla kaasulla ja muodostunut kiinteä rauta sulatetaan valokaariuunilla.
- ULCOLYSIS ja ULCOWIN, elektrolyysimenetelmät raudan erottamiseksi malmista. Nämä ovat vielä varhaisessa kehitysvaiheessa.

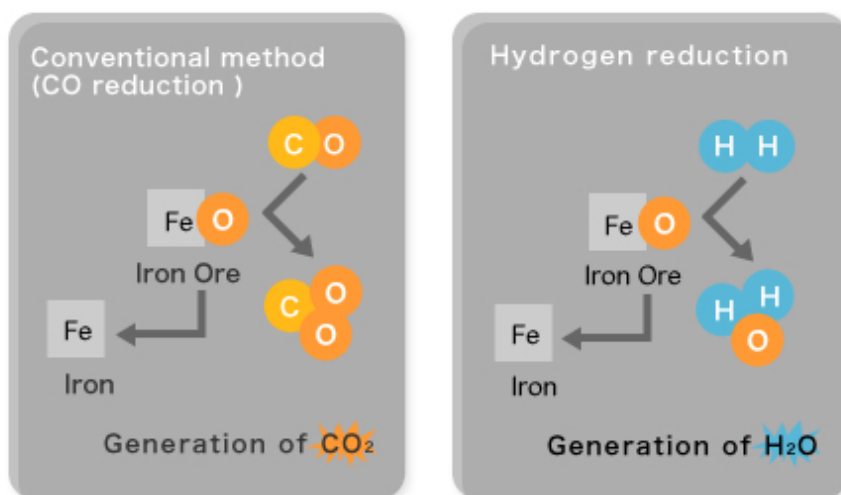
ThyssenKrupp on rakentanut Duisburgin terästehtaan yhteyteen pilottilaitoksen, jossa koksamokaasuista erotetaan ammoniumbikarbonaatti, joka jatkojalostetaan leivinjauheeksi. Laitos kykenee hyödyntämään arviolta 95 % koksamokaasun tyyppistä hiilidioksidin avulla muodostetusta ammoniakista, ja erotukseen käytetty CO₂ pienentää myös huomattavasti laitoksen ympäristökuormaa. (Turning coke oven gas into baking powder 2015.) Pilottilaitos edelsi laajempaa, 2015 käynnistettyä kymmenvuotista ohjelmaa, Carbon2Chem, jossa kehitetään menetelmiä sivutuotekaasujen muuntamiseksi erilaisiksi raaka-aineiksi. Tässä projektissa on mukana lukuisia yrityksiä ja tiedeyhteisöjä lähinnä Ruhrin alueelta. Investoinnit hankkeeseen ovat neljän ensimmäisen vuoden aikana 84 M€, ja Saksan koulutus- ja tutkimusministeriö BMBF on myöntänyt lisärahoitusta ensimmäisille neljälle vuodelle 62 M€. Seuraavassa vaiheessa 2025 vuoteen asti lisäinvestointitavoite kaikkien partnereiden kesken on miljardi euroa. Projektin tarkoitus on pienentää päästöjä, vähentää fossiilisten kulutusta ja tuottaa saksalaisia raaka-aineita korvaamaan tuontimateriaalia, hyödyntäen ainoastaan uusiutuvaa energiaa (ProjektsteckbriefCarbon2Chem 2016.) Kuvassa 11 on kaavio mahdollisista sivutuotetuotannoista koksamokaasuista ThyssenKruppin näkemyksen mukaan.



Kuva 11. Mahdollisia tuotantoreittejä sivutuotteille koksamokaasusta (Coke plant technologies 2018)

POSCO-Pohang Works Etelä-Koreassa on toteuttanut ohjelmassaan pilottilaitoksen, jossa CO₂:n adsorptio tehdään ammoniakkihiokseilla. Ohjelmassa myös kehitetään lämmön talteenottoa kuumasta sintteristä. (Han ym. 2014: 240.) Lisäksi tutkimus- ja kehityskohteina on ollut bioparannellun kuonan hyödyntäminen meriympäristöjen kunnostuksessa, vedyn tuotanto kooksaamokaasusta ja jätteistä, rautamalmin pelkistäminen vedyllä rikastetun synteetikaasun avulla ja niukkahiilinen FINEX-prosessi. (Fact sheet -Worldsteel 2018.)

Japanissa COURSE50-ohjelmassa on kehitetty hiilidioksidin talteenottoon paineenvaihto-adsorptio-menetelmää (PSA, pressure swing adsorption), johon on yhdistetty CO-erotus. Adsorbenttina toimii zeoliitti, jolla on saavutettu noin 80 %:n talteenotto ja tuotevirran puhtaus on 99 %. Ohjelmassa kehitettiin myös synteettisiä amiineja kemialliseen absorptioon. Näiden uusien amiinien regenerointi kuluttaa huomattavasti vähemmän energiaa kuin perinteiset MEA, DEA, MDEA jne. Synteettiset amiinit ovat myös selkeästi vähemmän herkkiä kontaminaatiolle kuin perinteiset, jolloin tuoreen liuoksen lisäämisen tarve pienenee. Kokonaisuudessaan käyttökustannukset ovat siis selkeästi alhaisemmat. (Technologies to capture - separate and recover - CO₂ 2018). Lisäksi ohjelmassa on pyritty pienentämään CO₂-päästöjä kehittämällä vetyyn perustuvaa raudan pelkistystä, Japanissa ei ole aiemmin ollut käytössä suorapelkistysmenetelmiä, koska maalla ei ole omia maakaasuesiintymiä (Technologies to reduce CO₂ emissions 2018). Kuvassa 12 esitetään vetyyn perustuvan pelkistämisen mekanismi verrattuna perinteiseen hiilellä pelkistämiseen.



Kuva 12. Vedyn avulla tapahtuva raudan pelkistäminen malmista (Technologies to reduce CO₂ emissions 2018)

China steel corporationin ja Taiwan The Alliancen ohjelmassa huomio on keskittynyt kahteen pääasialliseen teknologiaan: happipolttoon työttömissä oloissa, jolloin CO₂-päästöjä saadaan vähennettyä, sekä projektissa toteutettu pilottilaitos, jolla pyritään vähentämään energian kulutusta kemiallisen absorption käytössä. Ohjelmassa on lisäksi käynnissä tutkimusprojekteja liittyen masuunikuonan hiililisyksiin ja hiilen poistoon mikrolevillä (Future New Green Technology 2018.)

Baosteel Corporationin ohjelmassa on valutekniikoiden ohella painopiste ollut etanolin tuotanto konvertterikaasusta. Valutekniikoissa on kehitetty nauhavalua korvaamaan jatkuvaa valua, jolloin säästyy energiaa, kun teräs valetaan suoraan nauhaksi työstettävien paksujen aihoiden sijaan. Etanolin tuotanto konvertterikaasuista on toteutettu yhteistyössä Lanza Technin kanssa. Prosessissa orgaaninen kaasu fermentoidaan ja jalostetaan etanoliksi. Tällä hetkellä käytössä on toinen, Pekingissä vuonna 2013 käynnistetty pilottilaitos. Ensimmäisen 2012 Sanghaissa perustetun laitoksen toiminta on jo lopetettu. (Technological innovation 2018; Simpson 2015.)

AISI Technology roadmap programme (US) -ohjelmassa on kehitetty mm. masuunien energiataloudellista optimointia ja tätä kautta myös CO₂-päästöjen minimointia. Lisäksi on tutkittu vaihtoehtoisia raudanvalmistusmenetelmiä, pääkohteina suorapelkistysmenetelmät vedyn ja metaanin sekä muiden kevyiden hiilivetyjen avulla. Sulaoksidielektrolyysi (MOE, molten oxide electrolysis) täysin CO₂-vapaana prosessina päätyi jatkokehitykseen. Tutkimuskohteina on lisäksi olleet PSH, paired straight hearth furnace -suorapelkistysprosessi pellettituotantoon ja konvertterin ja valokaariuunien jälkipolton optimointi. Tutkimusta on tehty myös menetelmistä CO₂:n vähentämiseksi biomassalla ja kuonan käsittelystä päästöjen pienentämiseksi. (AISI Technology roadmap research program Final report 2010.)

Australian programme, jossa yhteistyössä toimivat BlueScope steel, OneSteel ja CSIRO coordination, käsittää kaksi projektia CO₂-päästöjen pienentämiseksi: biomassa, joka hyödyntää terästeollisuudesta sivutuotteena saatavaa uusiutuvaa hiiltä, sekä lämmön talteenotto sulasta kuonasta kuivarakeistuksella hyödyntäen kuonan jäähtymisestä vapautuvaa lämpöä. (Fact sheet -Worldsteel 2018.)

STEPWISE on osa Horizon2020-ohjelmaa. Siinä toteutetaan pilottilaitos SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) -teknologialla, eli sorptiolla tehostetulla vesi-kaasureaktiolla. Tämän laitoksen tarkoituksena on hiilidioksidin talteenotto masuunikaasuista. (STEPWISE 2018.)

VALORCO (Ranska), on kaksivaiheinen projekti. Vaiheessa 1 tutkittiin CO₂:n talteenottoa masuunikaasuista kemiallisella absorptiolla ja membraaneilla sekä vedyn talteenottoa koksaamokaasuista membraaneilla. Ohjelmassa olivat tutkimuksen kohteena myös CO₂:n hyödyntämismahdollisuudet. Vaiheessa 2 (2017-2020) toteutetaan pilottilaitos tutkimustulosten perusteella valituilla tekniikoilla (VALORCO 2014.)

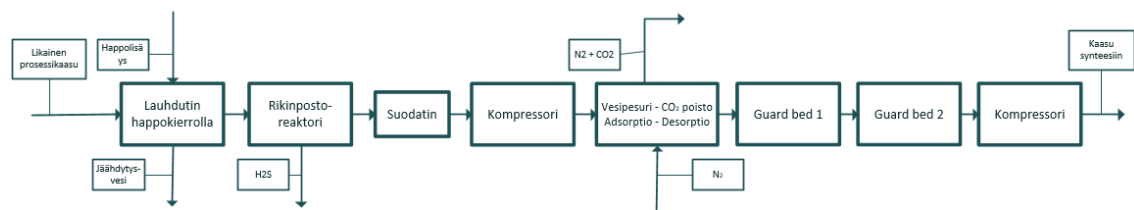
Emirates steel industries on toteuttanut hiilidioksidiprojektin perusteella tuotantolaitoksen. Laitoksella otetaan talteen hiilidioksidi, joka pumpataan Abu Dhabin kansallisen öljy-yhtiön öljykentälle korvaamaan pumpattua öljyä, mikä parantaa lähteen tuottoa. Tämä oli ensimmäinen, vuonna 2016 kaupalliselle tasolle päätyneet CO₂-projekti (Abu Dhabi CCS 2017.)

7 Puhdistusprosessin tarkastelu

Tässä osiossa käydään läpi määriteltyyn puhdistuskonseptiin liittyviä osaprosesseja ja niiden toimintaan liittyviä olosuhteita.

7.1 Puhdistuskonsepti

Kuvassa 13 on esitetty VTT:n määrittelemä puhdistusprosessi lohkokaaavana.

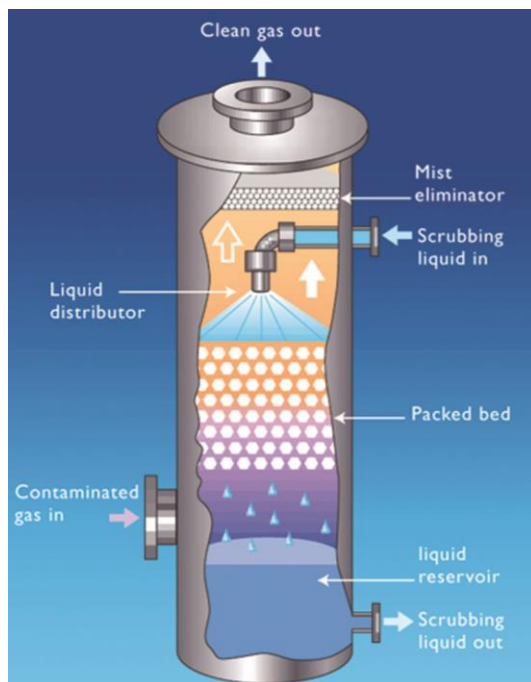


Kuva 13. VTT:n määrittelemän ultrapuhdistuksen periaate (Frilund 2018)

Puhdistusprosessiin syötetään likainen prosessikaasu. Aluksi kaasu lauhdutetaan jäähdytysvedellä, ja lauhduttimessa on happokierto. Rikkihappokierrolla saadaan poistettua kaasusta ammoniakki, joka syövyttävänä aineena voi aiheuttaa laitteistossa vahinkoa. Lauhduttimesta kaasu johdetaan rikinpoistoreaktoriin, jossa virrasta poistetaan H_2S . Kaasu suodatetaan hiukkasten ja pisaroiden poistamiseksi ja kompressoidaan 1 baarin paineesta 5 baariin. Paineistettu kaasu menee vesipesuriin, jossa poistetaan hiilidioksidi, CO_2 -poistetaan vesiliuoksesta desorptiokolonnissa, johon syötetään typpeä, ylitteenä poistuu N_2 ja CO_2 . Kaasu johdetaan katalyyttiselle suojapedille 1, joka on lämmittämätön $25\text{ }^\circ\text{C}$, seuraavaksi suojapedille 2, joka on lämmitetty ja suojapeti on nestefaasissa. Lopuksi kaasu paineistetaan kompressorilla 5 baarista 30 baariin ja valmis kaasu johdetaan synteesiin.

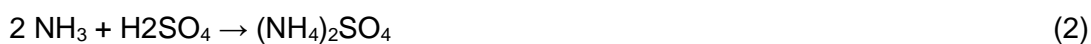
7.2 Ammoniakin poisto

Prosessikaasu johdetaan aluksi vesipesuriin, johon on lisätty kiertoon rikkihappoa. Kuvassa 14 on esitetty vesipesurin toimintaperiaate. Rikkihappo reagoi kaasussa olevan ammoniakin kanssa muodostaen ammoniumvetysulfaattia, ammoniumsulfaattia ja triammoniumvetysulfaattia (letovisiittia), jotka poistuvat vesiliuoksessa (Kouimtzis & Samara 1995: 56.)



Kuva 14. Ammoniakin poisto vesipesurilla (Ammonia/Amines 2018)

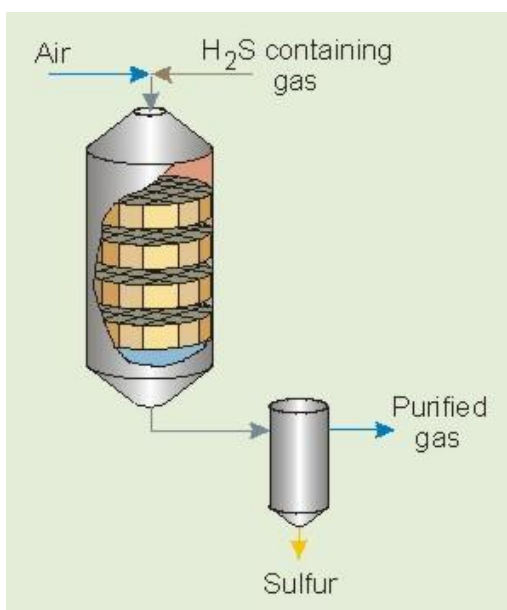
Ammoniumvetysulfaatti, ammoniumsulfaatti ja letovisiitti muodostuvat seuraavien yhtälöiden mukaisesti:



Rikkihapon vesiliuos poistaa kaasusta myös partikkeleita ja suoloja, mm. ammoniumkloridin.

7.3 Rikinpoisto

Rikinpoistoon soveltuu tässä esimerkiksi katalyyttinen hapetus, esimerkiksi kalkkipesuun ja muihin märkäprosesseihin kaasun lämpötila tulisi laskea todella alhaiseksi, noin 50 asteeseen, kun taas katalyyttinen poisto voidaan tehdä huomattavasti korkeammissa lämpötiloissa, jopa 400–900°C:ssa. Kuvassa 15 esitetään yksinkertaistettuna rikinpoistoreaktori, jossa katalyytit on pakattu hunajakennon mallisiin kerroksiin.



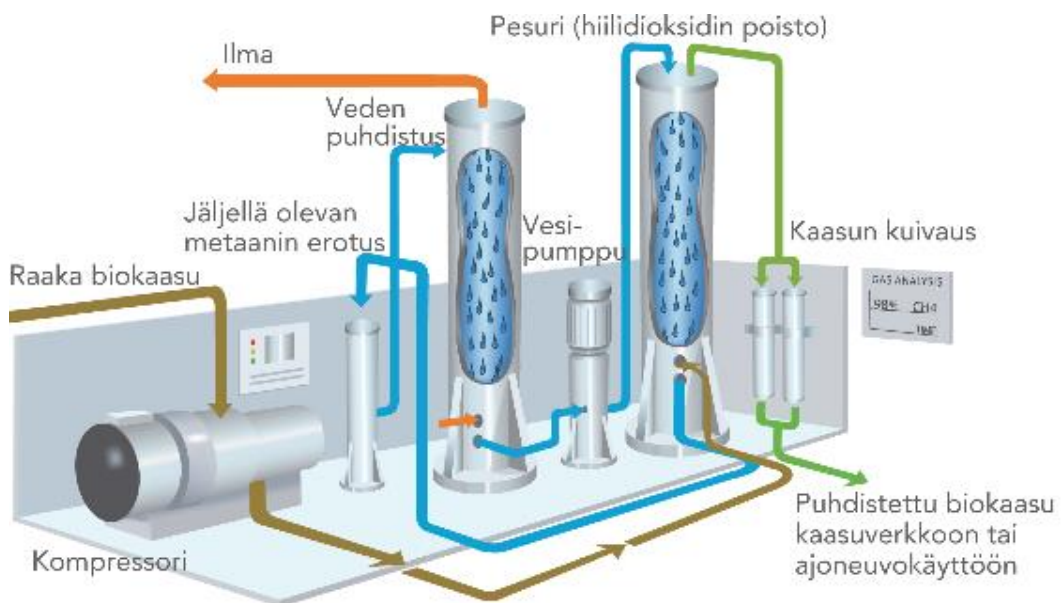
Kuva 15. Rikinpoisto katalyyttisellä hunajakennomuotoon pakatulla reaktorilla (Direct selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur 2018)

Kaasu johdetaan reaktoriin, jossa katalyytistä riippuen pidetään yllä sopivaa lämpötilaa. Esimerkiksi sinkkioksidikatalyytillä voidaan päästä hyvin pieniin pitoisuuksiin, jopa miljoonasosiin (ppm) tai joissain tapauksessa jopa miljardisosiin (ppb), tosin kaasun sisältämä hiilidioksidi pienentää katalyytin kapasiteettia. Tämä muiden aineiden vaikutus voidaan huomioida seostamalla katalyyttiin tukiaineita, lisäksi myös katalyytin huokosrakenteella on huomattava vaikutus kykyyn poistaa rikkiä kaasusta (Song & Ma 2009: 266.)

Matalissa lämpötiloissa myös aktiivihiihikatalyyteillä on saatu huomattavan hyviä tuloksia selektiivisessä rikkivedyn poistossa katalyyttisellä hapetuksella. Tietyt kaupalliset aktiivihiihet poistivat rikkivedyn kaasusta jättäen miljardisosa jäljelle (Wu ym. 2004). Katalyyttivaihtoehtoja on tarjolla runsaasti, ja niiden valintaan vaikuttaa puhdistettavan kaasun koostumus ja halutut prosessiolosuhteet.

7.4 Hiilidioksidin poisto

Kuvan 16 biokaasulaitokselle toteutetun puhdistuslaitoksen kaaviosta ilmenee vesipe-surin toimintaperiaate, ja vastaavalla laitteistolla voidaan hiilidioksidi poistaa muistakin kaasuista.



Kuva 16. Hiilidioksidin poisto absorptio- ja desorptiokolonneilla (Greenlane Biogas -järjestelmä puhdistaa/jalostaa biokaasun 2018)

Kompressorilla 5 baariin paineistetusta kaasusta hiilidioksidi CO₂ poistetaan vesipesurilla, joka koostuu absorptio- ja desorptiokolonneista. Absorptiokolonnissa hiilidioksidi liukenee veteen ja valuu alitteena kolonnin pohjalle, josta se johdetaan desorptiokolonnille, jossa CO₂ haihdutetaan vedestä typen kanssa ja johdetaan jatkokäyttöön. Hiilidioksidista puhdistettu prosessikaasu johdetaan absorptiokolonnilta eteenpäin katalyyttisille suojaajapedeille.

7.5 Pieninä pitoisuuksina esiintyvät epäpuhtaudet

Terästeollisuuden sivutuotekaasut sisältävät jonkin verran pieninä pitoisuuksina esiintyviä, vaikeasti poistettavia komponentteja. Esimerkiksi vetysyanidi HCN ja karbonyylisulfidi COS ovat sellaisenaan hankalia poistettavia, mutta muuntamalla ne muiksi yhdisteiksi niiden poisto onnistuu.

7.6 COS- ja HCN-hydrolyysi

Palamisprosessissa suurin osa hiilen sisältämästä rikistä palaa rikkidioksidiksi SO₂. Muutama prosentti hiilen sisältämästä rikistä muodostaa reaktiossa karbonyylisulfidia COS. Koska olemassa olevat AGR-menetelmät (acid gas removal) eivät poista COS:a, täytyy rikkivapaata kaasua vaativia prosesseja varten karbonyylisulfidi muuntaa COS-elektolyysillä rikkivedyksi, joka on poistettavissa esimerkiksi AGR:n avulla. Kaasu johdetaan vesipesurista katalyyttiseen hydrolyysireaktoriin, jossa 99n % COS:sta reagoi rikkivedyksi. Reaktio tapahtuu seuraavan yhtälön mukaisesti:

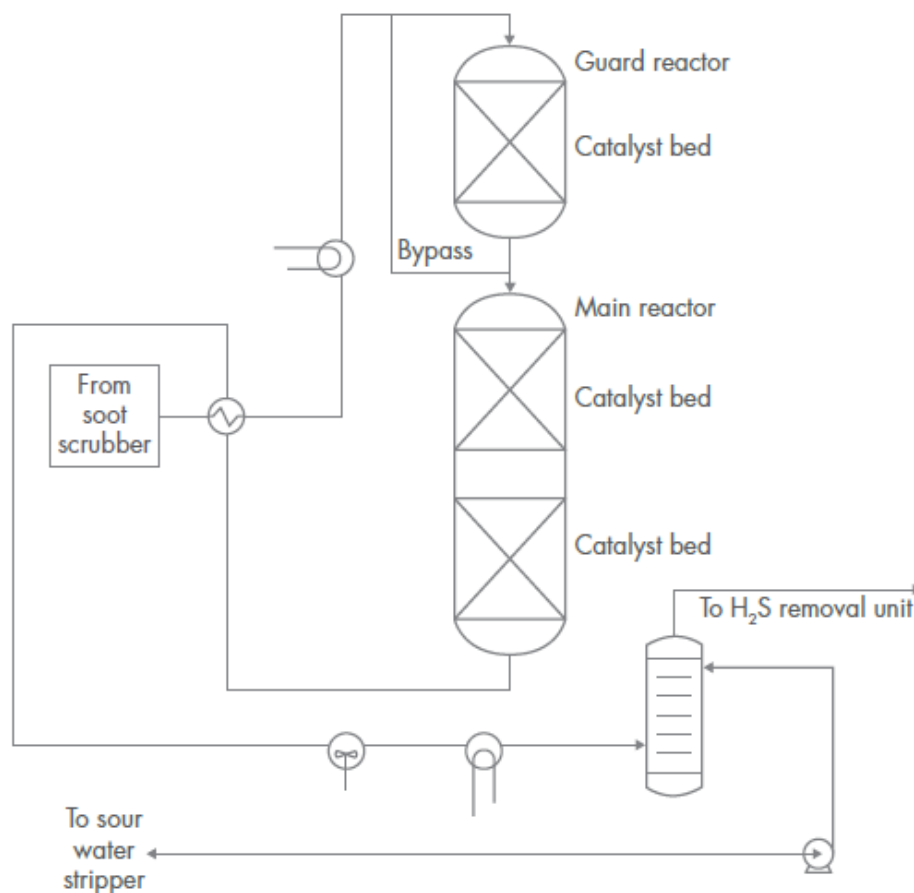


Reaktiossa käytetään aktiivista alumiinipohjaista tai titaanidioksidikatalyyttiä. Reaktion konversioon vaikuttaa jonkin verran vesihöyryn ja muiden aineiden, esim. H₂S, määrä kaasussa. Suurin vaikutus konversioon on kuitenkin lämpötilalla, Chichen ja Schweitzerin tutkimuksessa reaktiolämpötilan ollessa 220 °C oli konversio korkeimmillaan eri tekijät olosuhteissa huomioiden. Alle 180 °C:n lämpötiloissa havaittiin katalyytin inhiboivia vaikutuksia (COS hydrolysis 2018; Chiche & Schweitzer 2017.)

Typen läsnä ollessa hiilen palamisessa muodostuu myös vetysyanidia HCN pieniä pitoisuuksia. Hydrolyysireaktiossa HCN reagoi veden kanssa ja tuotteena saadaan hiilimonoksidia ja ammoniakkia. HCN-hydrolyysin reaktioyhtälö:



Katalyytit HCN-hydrolyysissä ovat yleensä samoja, kuin COS-hydrolyysissä. Konversiota heikentävät hieman vesihöyry ja merkittävämmiin ammoniakkin läsnäolo, jopa selkeämmin kuin H₂S:n läsnäolo COS-hydrolyysissä. Ihanteellisimman reaktiolämpötilan todettiin myös tässä olevan 220 °C, jolloin konversio oli korkeimmillaan, vaikka läsnä olisikin sitä heikentäviä tekijöitä (Chiche & Schweitzer 2017.)



Kuva 17. Esimerkki COS/HCN hydrolyysin toteutuksesta (Hydrogen cyanide(HCN) and carbonyl sulphide(COS) hydrolysis 2018)

COS- ja HCN-hydrolyysit toteutetaan yleensä ennen ammoniakkin ja rikin poistoa, koska hydrolyysin tuotteina ovat ammoniakki ja rikkivety. Kuvassa 17 on esitetty COS/HCN-

hydrolyysin yksinkertaistettu periaate Shellin toteutuksesta. Tässä toteutus on tehty kahdella katalyyttipetireaktorilla, ensimmäinen kerää kaiken noen ja tuhkan suojaten näin varsinaista reaktoria (Hydrogen cyanide(HCN) and carbonyl sulphide(COS) hydrolysis 2018).

7.7 Suojapedit

Suojapetien rakenne riippuu täysin puhdistettavan kaasun sisältämistä epäpuhtauksista ja koostumuksesta. Esimerkiksi konvertterikaasusta poistettavina komponentteina ovat lähinnä rikkiyhdisteiden H_2S , COS ja CS_2 jäämät. Masuunikaasuja puhdistettaessa ensimmäinen suojapeti on täytekappalekolonni, jossa katalyyttipinnoitetut kappaleet absorboivat kaasusta epäpuhtaudet, jotka reagoivat alhaisemmissa lämpötiloissa, kuten rikkivety H_2S ja mahdolliset klooriyhdistejäämät. Katalyyttinä voi toimia esimerkiksi sinkkioksidi, joka poistaa rikkivedyn jäämät tehokkaasti. Kolonniin voidaan pakata myös erilaisia aktiivihilliä, joihin voidaan tarvittaessa seostaa katalyyttejä, joilla halutut komponentit saadaan poistettua.

Jälkimmäinen suojapeti on esimerkiksi nestefaasisissa oleva suojapetireaktori, joka on lämmitetty. Reaktorin ideana on, että se lämmitetään niin, että kaasun lämpötila jää alle synteesireaktion, mutta on kuitenkin niin kuuma, että korkeita lämpötiloja reagoidakseen vaativat epäpuhtaudet saadaan reagoimaan katalyyttien kanssa. Absorptioon käytetään reagoimattomasta nesteestä, esimerkiksi mineraaliöljystä ja synteesissä käytettävästä katalyytistä muodostettua lietettä, jossa katalyytti kerää kaasusta varsinaisessa reaktorissa kontaminaatioita aiheuttavat yhdisteet pois. Suojapedissä voidaan käyttää reaktorista poistettavaa katalyyttiä, jonka aktiivisuus on alentunut, mutta joka kuitenkin toimii vielä suojapetikäytössä. Tämä myös alentaa kustannuksia, kun kierrättämällä saadaan katalyytin käyttöikä pidennettyä. (Quinn & Toseland 2008.)

Quinnin ja Toselandin tutkimuksessa metanointiin käytettävän kuparikatalyytin laskettiin poistavan synteesikaasusta $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa COS :a niin, että jäämän osuus on alle 50 ppb ja sinkkioksidikatalyytti poisti rikkivedyn lähes kokonaan, jäämä oli alle 0,2 ppb. Mikäli COS poistetaan hydrolyysillä, ei jäämiä luonnollisestikaan ole näinkään paljon.

7.8 Puhdistusprosessien tekniikat

Puhdistusprosessien tekniikat on koottu taulukkoon 3. Taulukosta löytyy esimerkki prosessien olosuhteista ja käytetyistä menetelmistä. Kuitenkaan tarkkoja tietoja ei voida koostaa, koska esimerkiksi katalyytit valitaan aina puhdistettavan kaasun koostumuksen mukaan, eikä mitään yleispätevää kokoonpanoa koko ultrapuhdistusprosessille voida laatia.

Taulukko 3. Puhdistusprosessien olosuhteet

Prosessi	Tyyppi	Reagoiva aine /katalyytti	Lämpötila	Paine	Jäämät	
NH ₃ poisto / lauhdutin	Vesipesu	H ₂ SO ₄	25 °C	1 bar		
Rikinpoisto	Katalyyttireaktio	ZnO	25 °C	1 bar		
CO ₂ poisto	Vesipesu	H ₂ O	25 °C	5 bar		
Guard bed 1	Katalyyttireaktio	ZnO	25 °C	5 bar		H ₂ S ja Cl-yhdistejäämät
Guard bed 2	Katalyytti/nestefaasi	Sama kuin synteessissä	250°C ->	5 bar		COS ja muut kontaminaatit
COS ja HCN hydrolyysit	Katalyyttireaktio	Al-pohjainen tai TiO ₂	220 °C		<1 %	

8 Yhteenveto

Tämän työn tarkoituksena oli koostaa kirjallisuudesta katsaus terästeollisuuden ja sen päästöjen tämänhetkiseen tilanteeseen. Teräs on suhteellisen edullinen ja vahva raaka-aine, jolle ei nykyhetkellä ole näköpiirissä korvaajaa. Jatkuvasti kiihtyvä rakentaminen ja muu terästä raaka-aineenaan käyttävä teollisuus takaavat sen, että teräksen kysyntä tulee jatkossakin kasvamaan, mikä taas myötävaikuttaa päästöjen jatkuvaan lisääntymiseen.

Tämänhetkisessä tuotantotilanteessa kilpailu on erittäin väristynyttä, koska tuotantoteknologioiden kehittyneisyyden vaatimuksia noudatetaan huonosti. Vaatimuksia noudattavat valmistavat teräksen kalliimmalla kuin ne, jotka eivät huomioi ympäristökuormituksen aiheuttamia vaatimuksia. Vaikka tekniikkaa parannettaisiin maailmanlaajuisesti

BAT-normiston mukaiseksi, jäisi nykyisistä päästöistä jäljelle kuitenkin vielä noin 75 %. Määrällisesti nämä päästöt ovat niin huomattavat, että on hyvä havaita koko alan huomioineen tämän ja toteuttavan laajoja projekteja ja kehityshankkeita päästöjen vähentämiseksi ja sivutuotteiden muuntamiseksi raaka-aineiksi.

Sivutuotekaasujen talteenotossa on käytössä monia, hyväksi havaittuja tekniikoita. Kirjallisuustyötä varten luetusta materiaalista kuitenkin ilmeni, että monia tehokkaita erotuskeinoja ei ole alalla juurikaan hyödynnetty, mm. membraaneja, eli tälläkin osa-alueella olisi vielä sijaa uusille kehitysprojekteille.

Terästeollisuuden kehityshankkeita on ollut ja on edelleen käynnissä useita. On ilahduttavaa huomata, että niihin on panostettu kaikkialla ja tutkimuskohteet vaihtelevat suuresti, kaikkien kuitenkin pyrkiessä pienentämään energiankulutusta ja vähentämään päästöjä. Erityisesti Euroopan ja Aasian projekteissa on onnistuneesti kehitetty sivutuotteiden muuntamista raaka-aineiksi.

Työssä käsitelty puhdistuskonsepti on hyvä esimerkki siitä, kuinka alalle voidaan laatia toimivia puhdistusmenetelmiä, jotka ovat hyödynnettävissä erilaisiin kohteisiin pienin modifikaatioin. Tuotteena saatavasta synteesikaasusta saadaan tuotettua polttoainetta eri tarpeisiin, mikä osaltaan pienentää kokonaisenergiantarvetta ja kaasuun sitoutunut hiili vähentää päästökuormaa.

Kehitettävää terästeollisuudessa on kaiken kaikkiaan vielä paljon, ja kehitysprojekteihin kuluu runsaasti aikaa ja varoja, joten aivan lähivuosina ei vielä päästä näkemään vähäpäästöistä terästuotantoa, mutta suunta on kuitenkin alan kehityspuolella oikea. Ensimmäisen tärkeää olisi myös saada kaikki alan toimijat ja tuottajavaltiot sitoutumaan kehityshankkeisiin ja ympäristötavoitteisiin.

Lähteet

Abu Dhabi CCS. 2017. Verkkoaineisto. Global CCS Institute. <<https://www.globalccsinstitute.com/projects/abu-dhabi-ccs-project-phase-1-being-emirates-steel-industries-esi-ccs-project>>. Luettu 18.4.2018.

AISI Technology roadmap research program Final report. 2010. Verkkoaineisto. American Iron and Steel Institute. <<https://www.steel.org/.../AISI/Making%20Steel/TechReportResearch>>. Luettu 15.2.2018.

Ammonia/Amines. 2018. Verkkoaineisto. CR Clean Air. <<http://www.crcleanair.com/pollutants/ammoniaamines/>>. Luettu 14.6.2018.

Carpenter, Anne. 2012. CO₂ abatement in the iron and steel industry. London, UK. IEA Clean Coal Centre.

CCS for iron and steel production. 2013. Verkkoaineisto. ULCOS. <<https://www.globalccsinstitute.com/insights/authors/dennisvanpuyvelde/2013/08/23/ccs-iron-and-steel-production>>. Luettu 15.2.2018.

Chiche, David; Schweitzer, Jean Marc. 2017. Investigation of competitive COS and HCN hydrolysis reactions upon an industrial catalyst: Langmuir-Hinshelwood kinetics modeling. Applied Catalysis B: Environmental, 205, 189-200.

Coke plant technologies. 2018. Verkkoaineisto. ThyssenKrupp Industrial solutions AG. <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/media/products_services/coke_plants/tkis_coke_plant_technologies.pdf>. Luettu 15.5.2018.

Control of exposure to fume at coke ovens: Advice to employers. 2018. Verkkoaineisto. Health and Safety Executive. <http://www.hse.gov.uk/foi/internalops/ocs/400-499/433_4.htm>. Luettu 10.6.2018.

COS hydrolysis. 2018. Verkkoaineisto. National Energy Technology Laboratory. <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/cos-hydrolysis>>. Luettu 12.4.2018.

Direct selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur. 2018. Verkkoaineisto. Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. <http://en.catalysis.ru/block/?print_version=yes&ID=19&ELEMENT_ID=1525>. Luettu 18.6.2018.

Fact sheet - Worldsteel. 2018. Verkkoaineisto, Worldsteel association. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0191b72f-987c-4057-a104-6c06af8fbc2b/fact_technology+transfer_2018.pdf>. Luettu 4.3.2018.

Frilund, Christian. 2018. Tutkija, VTT, Espoo. Sähköposti 13.2.2018.

Future New Green Technology. 2018. Verkkoaineisto. China Steel Corporation. <http://www.csc.com.tw/csc_e/hr/green4.htm>. Luettu 12.3.2018.

Calculation tools. 2018. Verkkoaineisto. Greenhouse gas protocol. <https://ghgprotocol.org/calculation-tools#sector_specific_tools_id>. Luettu 22.6.2018.

Greenlane Biogas -järjestelmä puhdistaa/jalostaa biokaasun. 2018. Verkkoaineisto. Sarlin Oy Ab. <<https://www.sarlin.com/tuotteet/greenlane-biogas-j%C3%A4rjestelm%C3%A4-puhdistaa-jalostaa-biokaasun>>. Luettu 10.6.2018.

Grzella, Jörg. 2005. Verkkoaineisto Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. <<https://web.vscht.cz/~vun/Metallurgical%20Furnaces.pdf>>. Luettu 10.6.2018.

Han, Kunwoo; Ahn, Chi Kyu; Lee, Man Su. 2014. Performance of an ammonia-based CO₂ capture pilot facility in iron and steel industry. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 27, 239–246.

He, Kun; Wang, Li. 2016. A review of energy use and energy-efficient technologies for the iron and steel industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 70(September 2016), 1022-1039.

Hydrogen cyanide(HCN) and carbonyl sulphide(COS) hydrolysis. 2018. Verkkoaineisto. Shell. <https://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/licensed-technologies/acid-gas-removal/hydrogen-cyanide-and-carbonyl-sulphide-hydrolysis-process/_jcr_content/par/text-image_1825317516.stream/1487624594205/4ef70ed80a1d5bef5a1f087e9d3a8028e9830f0ff5be2e7613f6dd2f9dbe84e6/hcn-cos-hydrolysis.pdf>. Luettu 13.5. 2018.

Kouimtzis, T.; Samara, C. 1995. Airborne particular matter. New York, USA: Springer.

Outotec Circofer coal-based reduction. 2018. Verkkoaineisto. Outotec. <<http://www.outotec.com/products/direct-and-smelting-reduction/circofer-coal-based-reduction/>>. Luettu 10.6.2018.

Platt, Mick. 2018. Verkkoaineisto. Steelmaking: The Coke Oven By-Product Plant. <http://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjTleXU0v3aAhWBDSwKHfhY-CCoQFggkMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.steelsustainability.org%2F~%2Fmedia%2FFiles%2FAISI%2FMaking%2520Steel%2FArticle%2520Files%2Fsteelmaking_howmade_byproducts.pdf&usg=AOvVaw0d-GRbc-BOWQo_DqsZx8uGQ>. Luettu 3.5.2018.

ProjektsteckbriefCarbon2Chem. 2016. Verkkoaineisto. Bundesministerium für Bildung und Forschung. <<https://www.fona.de/mediathek/pdf/ProjektsteckbriefCarbon2Chem.pdf>>. Luettu 9.3.2018.

PSA hydrogen plants. 2018. Verkkoaineisto. Gastek Engineering Ltd. <<http://www.gastekengg.com/ammonia-cracking.html#psa>>. Luettu 13.6.2018.

Quinn, Robert; Toseland, Bernard A. 2008. Verkkoaineisto. Industrial & Engineering Chemical Research. <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie8003418>>. Luettu 22.5.2018.

Ramírez-Santos, Álvaro A.; Castel, Christophe; Favre, Eric. 2017. A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development perspectives. Separation and Purification Technology, 194(November 2017), 425-442.

Simpson, Sean. 2015. Verkkoaineisto. Pure Advantage. <<http://pureadvantage.org/news/2015/04/29/case-study-lanzatech/>>. Luettu 4.7.2018.

Song, Chunshan; Ma, Xiaoliang. 2009. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Chapter 5: Desulfurization Technologies (Pages: 219-310). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc.

Steel. 2018. Verkkoaineisto. Singleton Birch. <<https://www.singletonbirch.co.uk/default/sectors/steel>>. Luettu 8.6.2018.

Steel statistical yearbook 2017. 2017. Verkkoaineisto. Worldsteel Association. <<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:3e275c73-6f11-4e7f-a5d8-23d9bc5c508f/Steel+Statistical+Yearbook+2017.pdf>>. Luettu 5.3.2018.

STEPWISE SEWGS Technology Platform for cost effective CO2 reduction the in the Iron and Steel Industry. 2018. Verkkoaineisto. INEA. <[https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020/projects/h2 Desulfurization Technologies 020-en-ergy/carbon-capture-and-storage/stepwise](https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020/projects/h2%20Desulfurization%20Technologies%20en-ergy/carbon-capture-and-storage/stepwise)>. Luettu 22.4.2018.

Technological innovation. 2018. Verkkoaineisto. Baosteel Corporation. <http://www.baosteel.com/group_en/contents/2887/40017.html>. Luettu 15.4.2018.

Technologies to capture - separate and recover - CO2. 2018. Verkkoaineisto. The Japan Iron and Steel Federation. <http://www.jisf.or.jp/course50/tecnology02/index_en.html>. Luettu 6.3.2018.

Technologies to reduce CO2 emissions. 2018. Verkkoaineisto. The Japan Iron and Steel Federation. <http://www.jisf.or.jp/course50/tecnology01/index_en.html>. Luettu 6.3.2018.

Teräskirja. 2014. Helsinki: Metallinjalostajat Ry.

Turning coke oven gas into baking powder. 2015. Verkkoaineisto. ThyssenKrupp. <<https://www.thyssenkrupp-steel.com/en/newsroom/press-releases/press-release-30210.html>>. Luettu 15.2.2018.

VALORCO, Valorisation et Réduction des émissions de CO2 en Industrie. 2014. Verkkoaineisto. ADEME. <<http://recherche-ficheslaureats.ademe.fr/ademe/index/file/type/fichier/id/149>>. Luettu 3.4.2018.

World steel in figures 2017. 2017. Verkkoaineisto. Worldsteel Association. <<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0474d208-9108-4927-ace8-4ac5445c5df8/World+Steel+in+Figures+2017.pdf>>. Luettu 5.3.2018.

Wu, Xianxian; Kercher, Andrew K.; Schwartz, Viviane; Overbury, Steven H.; Armstrong, Timothy R. 2004. Verkkoaineisto Removing hydrogen sulfide from hydrogen-rich gas streams by selective catalytic oxidation. < https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_2_Philadelphia_10-04_1197.pdf>. Luettu 12.5.2018.

Yang, Hsi Hsien; Lai, Soon Onn; Hsieh, Lien Te; Hsueh, Hung Junt; Chi, Tze Wen. 2002. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China. *Particuology*, 11(1), 86-93.

Raakateräksen tuotanto 2016

Production of Crude Steel * / 1000 t	2016	Tuotantotapa %		
		BOF	EAF	OHF
Itävalta	7 438	91	9	
Belgia	7 687	69,3	30,7	
Bulgaria	527		100	
Kroatia	0		100	
Tsekki	5 305	94,4	5,6	
Saksa	42 080	70,1	29,9	
Suomi	4 101	67,1	32,9	
Ranska	14 413	66,1	33,9	
Kreikka	1 158		100	
Unkari	1 274	81,8	18,2	
Italia	23 373	24,3	75,7	
Latvia	198			
Luxembourg	2 175		100	
Alankomaat	6 917	98,7	1,3	
Puola	9 001	56,8	43,2	
Portugali	2 010		100	
Romania	3 276	57,1	42,9	
Slovakia	4 808	93,7	6,3	
Slovenia	613		100	
Espanja	13 616	33,9	66,1	
Ruotsi	4 617	67,3	32,7	
Iso-Britannia	7 635	80,6	19,4	
Euroopan Unioni (28)	162 024	60,3	39,7	

Albania e	100			
Bosnia-Herzegovina	806			
Makedonia	169			
Montenegro (e)	120	44,1	55,9	
Norja	620			
Serbia	1 173			
Sveitsi e	1 500			
Turkki	33 163	34,1	65,9	
Muu Eurooppa	37 651	35,3	64,7	

Venäjä	70 808	66,9	30,8	2,4
Ukraina	24 218	71,7	6,9	21,4
Azerbaidjan (e)	180			
Valko-Venäjä	2 188			
Kazakhstan	4 236	56,9	43,1	
Moldova	126			
Uzbekistan	654			
IVY	102 410	67,3	26	6,7

Production of Crude Steel * / 1000 t	Tuotantotapa %			
	2016	BOF	EHF	OHF
Kanada	12 646	55,4	44,6	
USA	78 475	33	67	
Pohjois-Amerikka	91 121	36,1	63,9	

Argentiina	4 126	56,7	43,3	
Brasilia	31 275	77,3	21,1	
Chile	1 153	70,7	29,3	
Meksiko	18 809	26,2	73,8	
Kuuba	244			
El Salvador	100			
Guatemala	314			
Kolumbia	1 272	7,3	92,7	
Ecuador	576			
Paraguay	35			
Peru	1 168			
Uruguay	61			
Trinidad ja Tobago	36			
Venezuela	553		100	
Väli- ja Etelä-Amerikka	59 722	53,7	44,3	

Egypti	5 036	11,4	88,6	
Etelä-Afrikka	6 141	62,2	37,8	
Algeria	650	33,8	65,9	
Kongo (e)	30			
Ghana (e)	25			
Kenia (e)	20			
Libya	492			
Mauritania (e)	5			
Marokko	520			
Nigeria (e)	100			
Tunisia e	50			
Uganda (e)	30			
Zimbabwe	0			
Afrikka	13 099			38,5

Iran	17 895	12,2	87,8	
Saudi Arabia	5 461		100	
Israel (e)	300	100		
Jordan (e)	150			
Oman (e)	2 000			
Qatar	2 521			
Syria (e)	5			
Arabi Emiraatit	3 149			
Lähi-Itä	31 480		6,9	93,1

Production of Crude Steel * / 1000 t	Tuotantotapa %					
	2016	BOF	EAF	OHF		
Kiina	808 366	94,8	5,2			
Intia	95 477	42,7	57,3			
Japani	104 775	77,8	22,2			
Etelä-Korea	68 576	69,3	30,7			
Taiwan	21 751	64,2	35,8			
Bangladesh (e)	100	6,9	93,1			
Indonesia	4 746					
Pohjois-Korea (e)	1 250					
Malesia	2 764					
Mongolia (e)	50					
Myanmar (e)	35					
Pakistan	3 553					
Filippiinit	1 075					
Singapore	520					
Sri Lanka (e)	30					
Thaimaa	3 825					
Vietnam	7 811					
Aasia	1 124 704			84,6	15,4	
Australia	5 259			75,7	24,3	
Uusi-Seelanti	577			100		
Oseania	5 837	78,1	21,9			
Maailma	1 628 049	74,3	25,3	0,4		

* - Includes all qualities: carbon, stainless, and other alloy.

(e) - estimated value

Sivutuotekaasujen hyödyntämisprojekteja

Projekti	toteutus	Osallistujat	kuvaus	Tulokset
Baosteel Programme	2010-2015	Baosteel (Kiina)	tarkoitus vähentää palamisessa muodostuvia päästöjä Uusia tekniikoita kehittämällä	Aurinkokennot, Etanolin tuotanto LD-konvertterista (Lanza Tech)
China Steel Corporation (CSC)		Taiwan CCS Alliance coordination	Tutkimus keskitetty 1) CO2 virran puhdistukseen typpetönnällä polttamisella LD-prosessissa 2) Kemiallinen adsorptio -pilottilaitos energiankulutuksen vähentämiseksi talteen otettua CO2 yksikköä kohti. Lisäksi yhteistyötä tieteellisissä projekteissa kuonan parantamisesta hiilellä ja mikrolevien avulla	
COURSE 50	I:2008-2012 II:2012-2017	Japan Iron and Steel Federation (JISF), Japanin Talous-, kauppa ja teollisuusministeriö	1. PSA zeoliitin avulla 2. Synteettiset amiinit 3.Raudan pelkistysmenetelmät vedyn avulla	1)teknologiat masuunikaasujen hiilidioksidin vähentämiseksi 2)CO2 talteenottomenetelmät
POSCO CO2 breakthrough framework	2010-	POSCO, RIST, POSLAB, POSTECH	1. Sintterin esipelkistäminen ja lämmön talteenotto, 2.CO2 absorptio ammoniakiliuoksella, 3.Bio-kuonan hyödyntäminen meriympäristöjen kunnostuksessa, 4. vedyn tuotanto koksaa-mokaasusta ja jätteistä, 5. Rautamalmin pelkistäminen vedyllä rikastetun synteetikaasun avulla ja 6. niukkahiilinen FINEX prosessi	CO2 absorptio pilottilaitos toteutettu
Hlsarna ironmaking process	2007-	ArcelorMittal, Tata Steel, ThyssenKrupp, Voestalpine	Suoran pelkistysmenetelmä, rautamalmin pelkistetään hiilen avulla suoraan juoksevaa metallia. Pilottilaitos toteutettu. Jatkuu CO2 talteenotto-projektina	
ULCOS I, ultra-low carbon dioxide steelmaking (EU)	2004-2010	EU:n teräsyrietykset, tutkimuslaitokset ja yliopistot. EU komissio	1. TGR-BF (Top gas recycling blast furnace) with CCS, masuunikaasusta erotetaan hiilidioksidi ja hiilimonoksidi, joka kierrätetään uuniin takaisin -Hisarna with CCS, Vaihtoehto BF-BOF reitille -)ULCORED with CCS,	
AISI Technology roadmap programme (US)	1997-2008	DOE-AISI, Office of Industrial Technology	1.Masuunien energiataloudellinen optimointi 2.CO2 päästöjen minimointi ja vaihtoehtoiset raudanvalmistusmenetelmät 3.Su-laoksidi elektrolyysi (MOE, molten oxide electrolysis) 4. PSH, paired straight hearth furnace 5. BOF ja EAF jälkipolton optimointi 6. CO2:n biomassalla vähentäminen ja kuonan käsittely päästöjen pienentämiseksi	
Australian programme		BlueScope steel, OneSteel, CSIRO coordination	1.biomassa, joka hyödyntää terästeollisuudesta sivutuotteena saatavaa uusiutuvaa hiiltä 2. lämmön talteenotto sulasta kuonasta kuivarakeistuksella hyödyntäen kuonan jäähtymisestä vapautuvaa lämpöä	
COG to baking powder	-2015	ThyssenKrupp	Pilottilaitoksella tuotetaan koksaa-mokaasuista ammoniumbi-karbonaattia, leivinjauheeksi leipomoteollisuuteen. Osa Carbon2Chem projektia.	
Carbon2Chem	2016-	ThyssenKrupp, AkzoNobel, Linde, Evonik, Covestro, BASF ym.	Projektissa kehitetään menetelmiä, joissa muunnetaan sivutuotekaasut erilaisiksi kemikaaleiksi teollisuuden raaka-ainetarpeisiin. Toteutuksessa monta aliprojektia, joissa eri vastuutahot	
STEPWISE	2016-2017	EU H2020	Pilottilaitos SEWGS CO2 talteenotto masuunikaasuista	
VA-LORCO (Ranska)	2013-2020	Ademe, ArcelorMittal	Vaihe 1 (2013-2017) Tutkitaan CO2 talteenottoa masuunikaasuista kemiallisella absorptiolla ja membraaneilla, Vedyn talteenottoa koksaa-mokaasuista membraaneilla. Tutkitaan myös CO2 hyödyntämismahdollisuuksia. Vaiheessa 2 (2017-2020) Toteutetaan pilottilaitos valituilla tekniikoilla	
Emirates steel industries	2016	Emirates steel industries ESI & ADNOC	Laitoksella otetaan talteen hiilidioksidi, joka pumpataan öljykentälle korvaamaan pumpattua öljyä, mikä parantaa tuottoa.	Toistaiseksi ainoa kaupalliselle tasolle pääty-nyt CO2 projekti.