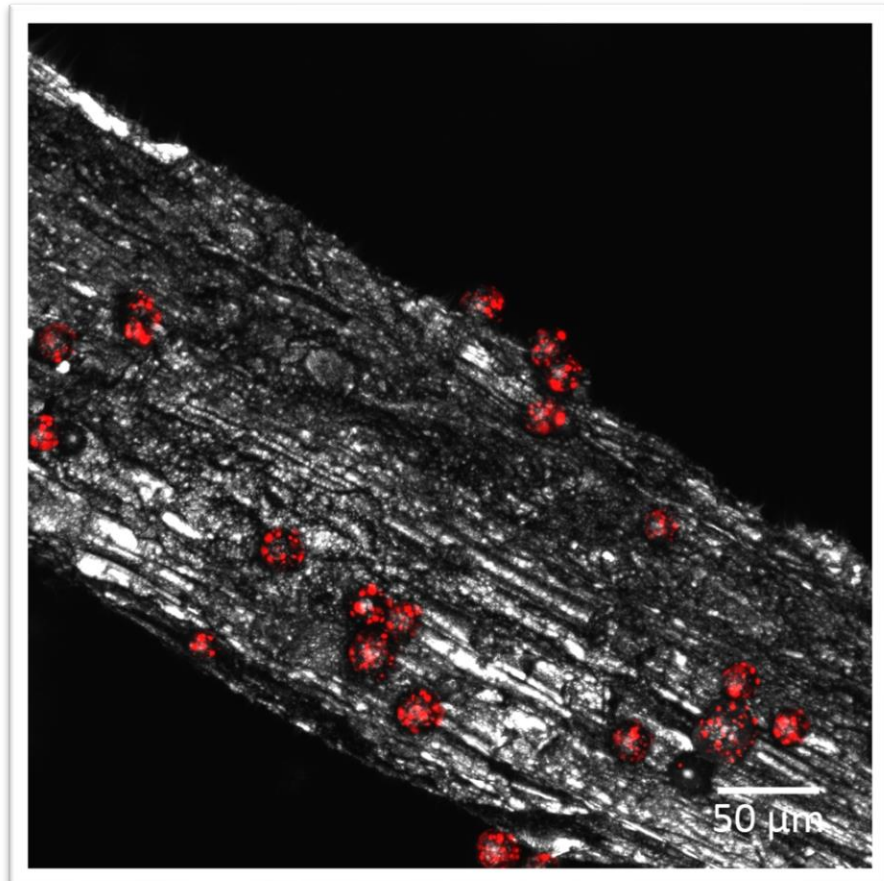


# TUTKIMUSRAPORTTI






## Metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetun biohiilen käyttö jätevesien puhdistukseen-PurCar

Kirjoittajat: Virpi Siipola, Pertti Koukkari, Juha Hakala, Otso Seppälä, Martin Björnström, Markku Karlsson

Luottamuksellisuus: Julkinen

Kansikuva: Mikromuoveja biohiilen pinnalla

<b>Raportin nimi</b>		
<b>Vesienpuhdistus ja jätelietteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä – PurCar</b>		
<b>Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot</b>		<b>Asiakkaan viite</b>
Maa- ja metsätalousministeriö (MMM) Liisa Saarenmaa PL 32, 00023 Valtioneuvosto		VN/4655/2020  5211003134
<b>Projektin nimi</b>		<b>Projektin numero/lyhytnimi</b>
Vesienpuhdistus ja jätelietteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä		MMM_PurCar
<b>Raportin laatija(t)</b>		<b>Sivujen/liitesivujen lukumäärä</b>
Virpi Siipola, Pertti Koukkari, Juha Hakala, Otso Seppälä, Martin Björnström, Markku Karlsson		52/5
<b>Avainsanat</b>		<b>Raportin numero</b>
kuori; biohiili; aktiivihiihi; vedenpuhdistus; COD; mikromuovi		VTT-R-293-21
<b>Tiivistelmä</b>		
<p>Tutkimuksen tavoitteena on ollut uusien teollisten ja infrastruktuurisovellusten konseptointi metsäteollisuuden sivu- ja jätevirroista valmistetulle biohiilelle. Tässä työssä keskityttiin erityisesti selvittämään mahdollisuuksia käyttää jätevesilietteiden ja kuoren seosta yhdistettynä biohiilen raaka-aineena sekä kartoittamaan näin saadun hiilituotteen käyttömahdollisuuksia ja teollista liiketoimintapotentiaalia.</p> <p>Työssä on sovellettu hidaspYROLYYSIMENETELMÄÄ sekä märkähiiltoa. Lupaavimpana teollisena käyttötarkoituksena metallien valmistukseen käytetyn hiilen ohella on tutkimuksessa nähty biohiilen käyttö suodatinmateriaalina jätevesien ja myös poistokaasujen puhdistuksessa.</p> <p>Työssä selvitettiin aktiivoimattoman biohiilen käyttöä mikromuovipartikkelien poistamiseen valumavesistä laboratorioskokeiden avulla. Tulosten perusteella kuorimateriaalista valmistettu biohiili on tehokas mikromuovien pidättäjä erikokoisille muovipartikkeleille välillä 10- 500 µm.</p> <p>Aktivoidun biohiilen tehokkuutta veteen liukoisten yhdisteiden sekä hienojakoisina kiintopartikkeleina esiintyvien orgaanisten epäpuhtauksien poistamisessa tutkittiin sellutehtaan jätevesinäytteiden kemiallisen hapenkulutuksen kautta. Puunkuoresta ja tehtaan puhdistamolietteisistä valmistettu aktivoitu biohiili osoittautui COD-kokeissa yhtä tehokkaaksi kuin kaupallinen aktiivihiihi tertiäärikäsittelyn jälkeisellä jätevedellä.</p> <p>Kuoresta ja lietteestä valmistettu biohiili myös pidättää tehokkaasti raaka-aineiden sisältämät epäorgaaniset yhdisteet kuten alkaliset hivenaineet ja fosforin, joiden poistaminen sellutehtaan prosessikierroista vähentää toimintahäiriöitä ja parantaa laitoksen materiaalitehokkuutta. Merkittävää ravinteiden tai muiden vesistöille haitallisten yhdisteiden vapautumista aktiivihiihikäsittelyn yhteydessä ei myöskään havaittu. Konsepti tarjoaa siten mahdollisuuden hankalasti käsiteltävien lietteiden poistamiseen yhdistettynä sellutehtaan sisäiseen sivuvirtojen hyväksikäyttöön sen oman jätevesikäsittelyn tehostamisen yhteydessä (patenttihakemus nro. 20215496). Teknologisista ratkaisuista riippuen COD-poistossa käytetty biohiili soveltuu vielä edelleen termiseksi energialähteeksi joko teollisuudessa tai esim. lämpövoimalaitoksissa hyödynnettynä.</p>		
<b>Luottamuksellisuus</b>	Julkinen	
Espoo 28.5.2021		
<b>Laatija</b>  Pertti Koukkari, tutkimusprofessori	<b>Tarkastaja</b>  Ilkka Hiltunen, tiimipäällikkö	<b>Hyväksyjä</b>  Jarmo Ropponen, tutkimusalueen johtaja
<b>VTT:n yhteystiedot</b> Virpi Siipola, virpi.siipola@vtt.fi		
<b>Jakelu (asiakkaat ja VTT)</b> Maa- ja Metsätalousministeriö, Työ- ja Elinkeinoministeriö, VTT		
VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.		

## Alkusanat

---

Tässä raportissa on tarkasteltu aktivoitun biohiilen valmistusta hidaspYROLYYSI- ja HTC-märkähiiltotekniikoihin sekä fysikaaliseen höyryaktivointiin perustuen. Kokeellisessa tutkimuksessa raaka-aineena on käytetty puunkuorta (pyrolyysihiilet), metsäteollisuuden vesikierron lietteitä (märkähiilto), kuoren ja lietteen sekoitetta, elintarviketeollisuuden perunatärkkelyksen valmistuksen sivuvirtoja sekä biokaasuntuotannon mädätejäännöstä. Valmistettujen kuori- ja kuori-lietehiilien sekä aktiivihiihiin ominaisuuksia tutkittiin teollisuuden jätevesien käsittelyyn sekä mikromuovien puhdistukseen liittyen. Tämän lisäksi tutkimusaiheeksi nostettiin myös pyrolyysikaasujen koostumuksen analysointi niin tervojen kuin tiivistymättömien kaasujen osalta. Esiselvitys toteutettiin vuoden 2020 aikana. Työn toimeksiantajana oli Maa- ja Metsätalousministeriö.

Esiselvityksen toteutuksesta vastasi Teknillinen Tutkimuskeskus VTT Oy ja hankkeen vastuullisena johtajana toimi VTT:n tutkimusprofessori Pertti Koukkari.

Tutkimuksen tavoitteena on ollut uusien teollisten ja infrastruktuurisovellusten konseptointi metsäteollisuuden sivu- ja jätevirroista valmistetulle biohiilelle. Kokeelliseen työhön valittujen tekniikoiden avulla pystyttiin testaamaan niin kuivien kuin märkien (lietteiden) biomassojen ja sivuvirtojen hiiltämistä korkeamman arvon aktiivihiihtuotteiksi. Valmistettujen biohiilien soveltuvuutta testattiin vesien puhdistussovelluksiin, erityisesti teollisuuden jätevesien kemiallisen hapenkulutuksen vähentämiseen biohiiliadsorption avulla. Pystyimme todentamaan biopohjaisten aktiivihiihiin olevan verrattavissa kaupalliseen aktiivihiiheeseen, minkä lisäksi biohiilien turvallisuus raskasmetallien liukenemisen osalta varmistettiin. Toisena vesienpuhdistussovelluksena mukana ollut mikromuovien pidätys tuotti myös hyvin lupaavat tulokset. Paneudimme myös mikromuovien pidättymismekanismiin biohiilessä, mikä on tärkeää sovelluksen käyttöönoton kannalta sopivia biohiiliä valittaessa.

Kokeellisessa työssä tarkastelimme sellutehtaalle soveltuvaa uudentyyppistä konseptia, jossa osa sellutehtaalle tulevan puun kuoresta sekoitetaan jätevedenpuhdistuksessa syntyvään biolietteeseen. Tätä sekoitetta käytetään bio- ja aktiivihiihiin valmistuksessa ja edelleen sellutehtaan vesien puhdistamiseen. Biohiilen valmistus voitaisiin integroida joko olemassa olevaan sellutehtaaseen tai ottaa huomioon uutta sellutehdasta suunniteltaessa. Lisäksi tarkasteltiin erityyppisten biohiilituotteiden valmistuskustannuksia sekä kaupallistamisen edellytyksiä konseptille, jossa biohiilen valmistus tapahtuu konventionaaliseen biovoimalaan integroituna.

Sahoilla ja sellutehtailla syntyvät sivuvirrat muodostavat merkittävän raaka-ainelähteen, jonka volyymi on 10 milj. m<sup>3</sup> luokkaa vuosittain, josta merkittävä osa jää vaille minkäänlaista jalostuskäyttöä. Tästä sivuvirrasta on siten mahdollista luoda uusia tuotteita eri käyttökohteisiin kuten tässä työssä tarkastellut vesienpuhdistussovellukset biohiilen ja aktivoitun biohiilen avulla. Biohiilituotteet tarjoavat hyvin varteenotettavan teollisen potentiaalin syntyvien sivuvirtojen kestäväälle hyödyntämiselle.

Espoo 30.3.2021

Tekijät

## Sisällysluettelo

---

Alkusanat .....	2
Sisällysluettelo .....	3
1. Johdanto .....	4
2. Projektin tavoitteet ja tehtävät.....	4
3. Hankkeen tausta .....	5
3.1 Biohiilen funktionalisointi eri sovelluksiin .....	6
3.2 Biohiilen valmistustekniikat – hidas pyrolyysi ja HTC-menetelmä .....	7
3.3 Biohiilen käyttö vedenpuhdistuksessa.....	9
4. Kokeellisen työn kuvaus - hidaspYROLYYSI ja HTC.....	10
4.1 Koelaitteistojen kuvaus .....	10
4.2 HidaspYROLYYSI-, märkähiilto (HTC) - ja aktivointikokeiden suoritus .....	10
4.3 Raaka-aineiden, biohiilien ja pyrolyysikaasujen analyysit.....	10
4.4 Pyrolyysitervan analyysi.....	11
4.5 Mikromuovien puhdistuskokeet .....	12
4.6 Sellutehtaan jätevesien vedenpuhdistuskokeet.....	12
5. Tulokset.....	14
5.1 Hiilto- ja aktivointitestien tulokset – hidaspYROLYYSI ja HTC .....	14
5.1.1. Biohiilien ja HTC-hiilien saannot ja kemialliset ominaisuudet.....	14
5.1.2 Hiilien pinta-ala ja huokoisuus.....	16
5.1.3 Alkuaineanalyysit ja tuhkapitoisuus .....	17
5.2 Vesien puhdistus biohiilellä .....	20
5.2.1 Kemiallinen hapenkulutus .....	20
5.2.2 Metallien ja anionien liukeneminen aktiivihiihistä .....	23
5.3 Mikromuovien poistaminen vesistä biohiilen avulla .....	26
5.3.1 Mikromuovien pidättyminen biohiileen kolonnikokeissa.....	26
5.4 Pyrolyysikaasujen koostumus ja terva-analyysien tulokset.....	30
5.4.1 Pyrolyysikaasun koostumus .....	30
5.4.2 Terva-analyysien tulokset .....	32
5.6 Elintarviketeollisuuden ja biokaasun tuotannon jätevirtojen kompaktointi .....	35
5.6.1. Raaka-aineet (maatalouden jätevirran haaste ja potentiaali) .....	36
6. Biohiilen teollinen potentiaali .....	36
6.1 Valmistus HTC:llä .....	36
6.2 Valmistus hidaspYROLYYSILLÄ .....	37
6.3 Teknistaloudellinen tarkastelu .....	41
6.4 Potentiaali eri käyttökohteissa.....	41
7. Liiketoiminnan kehittämisen potentiaali ja haasteet - hidaspYROLYYSI ja HTC .....	46
7.1 Sellutehtaan toiminnan tehostaminen (uudet innovaatiot) .....	46
7.2 Biohiilen valmistuksen integrointi sellutehtaaseen .....	46
7.3 Jatkokehitystoimenpiteet.....	47
8. Johtopäätökset.....	49
9. Yhteenveto .....	50
Lähdeviitteet.....	51

## 1. Johdanto

Biomassasta valmistettu hiili on ollut lisääntyvän tutkimus- ja kehitysmielenkiinnon kohteena usean vuoden ajan. Biohiillelle kartoitetaan mahdollisia raaka-ainelähteitä samalla kun etsitään eri tarkoituksiin soveltuvimpia tuotantotapoja. Biohiilen tuotantoon, jakeluun ja hyödyntämiseen liittyvää energiankäyttöä selvitetään usealla taholla. Markkinoille on tullut myös uusia toimijoita nykyisen tuotantotason maassamme ollessa noin 8000 vuositonnia.

Biomassaa voidaan hiiltää joko termisellä tai märkähiiltomenetelmällä. Termisessä pyrolyysimenetelmässä suoritetaan ns. kuivatuslaus tyypillisesti n. 500 Celsius-asteessa jolloin yleensä n. 40 % biomassasta muodostaa biohiiltä ja loppu poistuu pyrolyysikaasuna ja tervapitoisena höyrynä. Märkähiiliossa kostea biomassaa kuumennetaan paineen alaisena 200-300 °C:een, jolloin jopa 60 % biomassasta jää kiinteäksi (ns. hydrohiili) ja prosessista vapautuu hiilidoksidin ja vesihöyryn lisäksi sokereita ja orgaanisia happoja sisältävä vesiliuos (Siipola ym. 2019). Koska menetelmät monien käyttösovellusten kannalta ovat vaihtoehtoisia, tässä raportissa on termiä *biohiili* käytetty yleisnimityksenä tarkoittamaan joko termisellä tai märkähiiltomenetelmällä valmistettua materiaalia. Nimityksiä *hydrohiili* tai *HTC-hiili* on käytetty kun on ollut tarpeen tarkentaa kyseen olevan märkähiiltomenetelmän tuloksena syntyneestä tuotteesta.

Biohiilen sovellusten kannalta keskeisiin ominaisuuksiin vaikuttavat sekä käytetty raaka-aine, valmistuksessa vallinneet reaktio-olosuhteet että mahdollinen tuotteen jälkikäsitteily. Hiiltoprosessin saantoon ja koostumukseen vaikuttavat raaka-aineen esikäsitteily, kuten kuivaus, tiheys, raekoko, rakeiden muoto, raaka-aineen lämpökapasiteetti, lämmönjohtavuus ja –läpäisevyys sekä muut biomassan luontaiset ominaisuudet (Downie ym. 2009). Valmistuksessa vaikuttavia tekijöitä ovat reaktiolämpötila, paine, reaktoritilan kaasujen koostumus, viipymäajat reaktorissa sekä biomassan kuumenemis- ja jäähtymisnopeus.

Tyypillisiä biohiilen raaka-aineita ovat eri puulajien kuori sekä hakkeet ja hakkuutähteet, sahanpuru ja erilaiset jätevesilietteet, karjanlanta, kasvijätteet ja esim. jätteiden metaanikäymisestä (biokaasutuksesta) muodostuva jäännösmassa. Raaka-ainevalinta vaikuttaa luonnollisesti keskeisesti muodostuvan hiilen kemialliseen koostumukseen, mikä heijastuu sen käytettävyyteen erilaisissa sovelluksissa.

## 2. Projektin tavoitteet ja tehtävät

Aiemmassa työssä on osoitettu erityisesti metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetun biohiilen olevan erityisen kiinnostava mahdollisuus erilaisten jätevesien puhdistuksessa sekä epäorgaanisten että orgaanisten haitta-aineiden poistamiseksi sekä edelleen jäte- ja valumavesien sisältämien mikromuovijäämien suodattamisessa (Siipola ym. 2020). Biohiili voidaan tällöin käyttää joko sellaisenaan tai fysikaalisesti vesihöyryllä tai hiilidoksidilla aktivoituna (Siipola ym. 2019). Näihin ja vastaaviin sovelluksiin voidaan metsäteollisuudessa syntyvistä, nykyisin vaille jalostuskäyttöä jäävistä sivuvirroista (kuoret, metsähake, puru, jäteliätteet) kehittää uusi kiertotaloustuote, jolle voidaan tunnistaa myös teollisia käyttökohteita.

Biohiilen valmistaminen sivuvirroista edellyttää kuitenkin tarkoituksenmukaisten hyödyntämismuotojen kehittämistä sen omassa valmistuksessa syntyville fraktioille sekä sitä että em. raaka-aineista valmistettu hiilituote on sekä fysikaalisilta että kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyväksyttävä kussakin käyttökohteessa. Tässä esitutkimuksessa keskityttiin erityisesti metsäteollisuuden tuottaman havupuukuoren ja sellutehtaiden vedenpuhdistuksessa syntyvien lietteiden yhteiskäsittelyyn pyrolyysi- ja märkähiiltomenetelmillä. Molemmilla tekniikoilla on näin aikaansaataavissa kompakti biohiilivalmiste, jota voidaan hyödyntää teollisesti esim. metalliteollisuuden pelkistyshiilenä, bioenergian lähteenä tai vesien ja kaasun puhdistamisessa nopeana toteutusvaihtoehtona.

Kokeellisen tutkimuksen tavoitteena oli biohiilinäytteiden valmistamisen lisäksi selvittää kemiallisen analytiikan keinoin termisessä menetelmässä syntyvien pyrolyysikaasujen sisältämät yhdisteet pitäen silmällä niiden mahdollista jatkohyödyntämistä esim. mäntytervan korvaajina. Edelleen analysoitiin kattavasti pyrolyysi- ja HTC-hiilien kemiallinen koostumus tavoitteena kartoittaa niiden soveltuvuus joko sellaisinaan tai vesihöyryllä aktivoituna metsäteollisuuden omien jätevesien puhdistamiseen ja tässä yhteydessä sellun valmistuksen ns. haitta-aineiden poistamiseen prosessikiirroista.

Vedenpuhdistuskokeissa tarkasteltiin biohiilikäsittelyn vaikutusta jäteveden kemialliseen hapenkulutukseen ja ravinteiden ja metallien kulkeutumista hiilen ja käsiteltävän jäteveden välillä. Käsiteltävä jätevesi oli haettu tyypilliseltä havusellua valmistavalta tehtaalta.

Lisäksi suoritettiin joukko suodatuskokeita erityyppistä mikromuovia sisältävillä vesinäytteillä. Lopuksi arvioitiin alustavasti biohiilituotannon teollista potentiaalia ja liiketoimintamahdollisuuksia.

### 3. Hankkeen tausta

Metsäteollisuuden sivuvirrat muodostavat maassamme merkittävän raaka-ainelähteen ja tarjoavat mahdollisuuksia uusien tuotteiden valmistamiseen. Esimerkiksi sahattaessa syntyvät sivuvirrat ovat n. 20 % Suomen metsäteollisuuden käytetystä puuraaka-aineesta, joten maamme sahoilla syntyy vuosittain 3,5 milj. m<sup>3</sup> purua ja 3,0 milj. m<sup>3</sup> kuorta. Havupuukuoren määrä biojalostamoilla, eli sellutehtailla, on vastaavasti n. 2,5 milj. m<sup>3</sup>. Vain 40–50 % näistä jakeista käytetään laitosten omaan energiantuotantoon, jolloin merkittävä osa sivuvirroista on jäänyt vaille korkea-arvoisempaa jalostuskäyttöä.

VTT on osana Valtioneuvoston kärkihankkeita sekä Maa- ja Metsätalousministeriön rahoittamissa 'Puuta liikkeelle' -hankkeissa (vv. 2017-2019) tutkinut havupuun kuoresta ja purusta kuivatislaamalla valmistetun biohiilen käyttöä metalliteollisuudessa fossiilisen hiilen korvaajana sekä edelleen biohiilen kehittämistä esim. vedenpuhdistukseen sopivaksi lisäarvotuotteeksi. Erityisesti männyn kuoresta valmistetun, höyrykäsittelyllä aktivoidun biohiilen on todettu vähentävän merkittävästi sekä orgaanisten haitta-aineiden määrää että kemiallista hapenkulutusta teollisuuden jätevesistä. Edelleen aktivoitu biohiili on alustavissa kokeissa havaittu lupaavaksi materiaaliksi mikromuovijäämien poistamiseksi yhdyskuntien valumavesistä.

Biohiiltä pystytään valmistamaan kaikista orgaanista hiiltä sisältävistä materiaaleista, kuten kasvi- ja eläinperäisistä jätteistä. Käytännössä valmistus on kohdentunut kuitenkin puupohjaisten, korkeamman ligno-selluloosapitoisuuden omaaviin materiaaleihin, jolloin biohiilen saanto on riittävän korkea jatkokäyttöä ajatellen. Biohiili on biomassasta tuotettu korkeamman arvon tuote, erityisesti silloin, jos biohiili valmistetaan hyvin vähäarvoisesta biomassasta, kuten metsätähteestä tai kuorimassasta. Biohiilen valmistukseen on tässä tutkimuksessa käytetty männyn- ja kuusenkuorta, sekä sellutehtaan lietteitä. Kuorimateriaalien tähänastinen käyttö on ollut pääasiassa energianlähteenä. Jätelietteitä on pyritty samoin hyödyntämään prosessien sisäisessä energian- ja lämmöntuotannossa esim. soodakattiloissa polttamalla mutta niiden korkea vesipitoisuus on rajoittanut niiden käyttöä. Lisäksi lietteiden poltto prosessissa tuottaa haitallisia tuhkakomponentteja (epäorgaanisia ns. vierasaineita kuten fosforia ja eri metalliyhdisteitä) tehtaiden kemikaalikiertoon aiheuttaen kertyvää ns. kuollutta kuormaa ja kiihtyvää korroosiota, joten lietteiden jatkokäsittelyyn mm. tehtaiden ulkopuolella käytettäväksi biopolttoainekomponentiksi on kiinnitetty enenevästi huomiota sekä uusinwestointikohteissa että jo toimivilla laitoksilla.

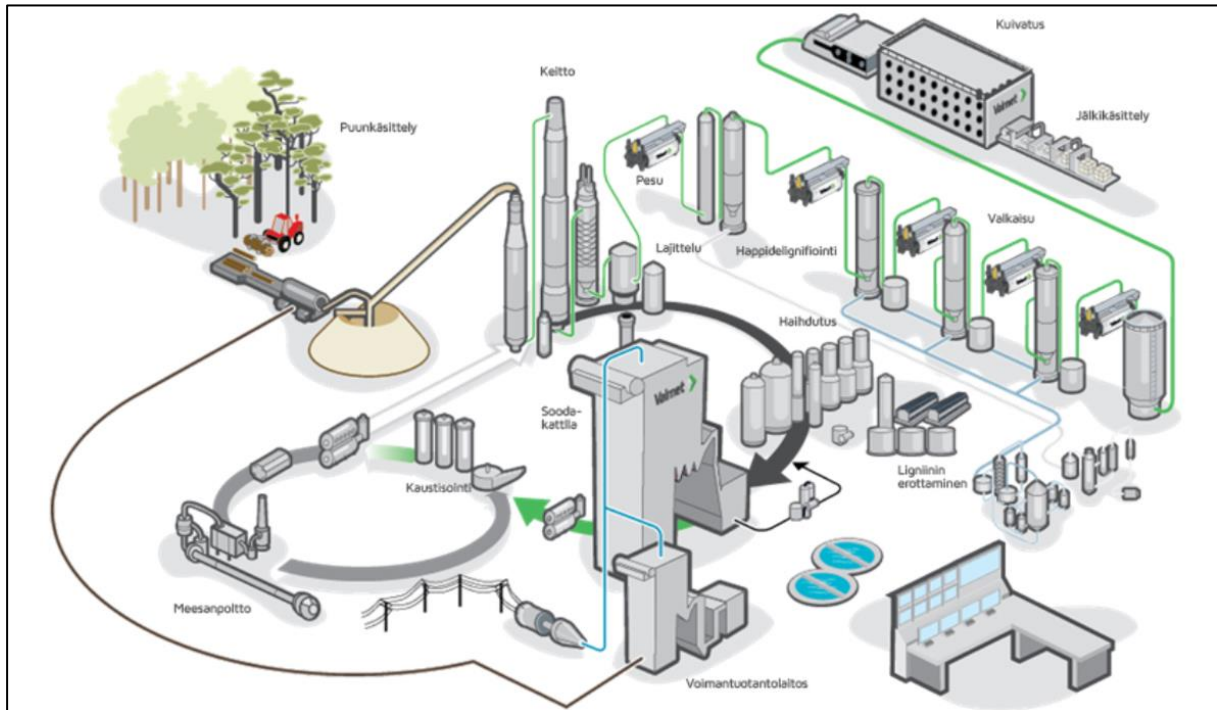
Biohiili on itsessään funktionaalinen tuote johtuen esimerkiksi sen stabiilisuudesta, huokoisuudesta ja hiilen aktiivisista pintaryhmistä (kuten erilaiset happiryhmät). Nämä ominaisuudet tekevät biohiilestä soveltuvan monenlaisiin käyttösovelluksiin ulottuen maanparannushiilestä vedenpuhdistukseen. Biohiilen toiminnallisuutta voidaan myös edelleen lisätä käyttämällä aktivointimenetelmiä, joilla huokoisuutta, huokoskokorakennetta ja pintakemiaakin voidaan muokata tiettyihin sovelluksiin sopiviksi.

Kemiallisella aktivoinnilla saadaan yleensä aikaiseksi korkeampia pinta-aloja ja huokoskokojakaumaa on helpompi myös muokata halutunlaiseksi. Kemiallinen aktivointi



edellyttää kuitenkin hiilen puhdistuspesua aktivointikäsittelyn jälkeen, mistä syystä se on menetelmistä kalliimpi.

Kasvavana haasteena metsäteollisuudella on ympäristöystävällisempien prosessien kehittäminen ja jätevesipäästöjen pienentäminen vaikuttamatta tehdasprosessien tehokkuuteen ja tuottavuuteen. Työn aikana kehittyi näkemys sivu- ja jätevirtojen yhdistämisestä niin että kuori ja bioliete pyrolysoidaan sekoitettuna, jolloin biolietteen korkeampi kosteuspitoisuus ei muodostu ongelmaksi pyrolyysissä. Biolietettä syntyy arviolta n. 10 kg/ton (kuiva-aineena mitattuna) tuotettua sellua ja kuorta n. 150 – 200 kg/t sellua. Riippuen tehtaan energiaprosesseista voidaan kuorta ja biolietettä sekoittaa näin ollen jopa 15 – 20:1 suhteessa. Yhdistämällä kuori ja bioliete pyrolyysin raaka-aineina voidaan luoda lisäarvotuote, jolloin tarve polttaa bioliete jätteenä poistuu.



Kuva 1. Perinteisen sellutehtaan yksinkertaistettu prosessi.

<https://www.valmet.com/fi/sijoittajat/valmet-sijoituskohteena/liiketoimintalinjat/sellu-ja-energia/sellun-valmistusprosessi/>

### 3.1 Biohiilen funktionalisointi eri sovelluksiin

Biohiili soveltuu sellaisenaan tiettyihin sovelluksiin, kuten energianlähteeksi, maanparannusaineeksi ja jossain määrin veden- ja kaasunpuhdistukseen. Biomassasta valmistetun biohiilen rakenne pystyy jossain määrin ns. joustamaan vettyessään, jolloin biohiilen rakenne avautuu ja huokoisuus kasvaa. Tällöin biohiilen kyky sitoa haitta-aineita voi olla suurempi kuin pelkkä pinta-alamittaus antaa olettaa. Kuitenkin, erityisesti puhdistussovellukset joissa pyritään tehokkaaseen kontaminaatioiden poistamiseen, edellyttävät käytettävältä hiiliadsorbenttilta suurempaa pinta-alaa kuin mitä biohiilelle hidaspurolyysiprosessilla voidaan saavuttaa. Tämän lisäksi adsorbenttibihiilen huokoskorakenteen tulee olla sovellukseen sopiva, jotta poistettavat haitta-aineet pääsevät kulkeutumaan hiilen sisällä oleviin pieniin huokosiin, jossa ne pidätyvät.

Biohiilen rakennetta pystytään muokkaamaan käyttämällä aktivointimenetelmiä (Siipola ym. 2018a). Aktivointimenetelmät jaetaan kemiallisiin ja fysikaalisiin menetelmiin. Kemiallisissa menetelmissä aktivointi suoritetaan imeyttämällä biohiileen happoa tai emästä, joka kuumennettaessa reagoi hiilen kanssa muodostaen näin huokoisuutta biohiileen. Yleisesti käytettäviä reagensseja ovat esimerkiksi kaliumhydroksidi ja fosforihappo. Kemiallisesti aktivoidut hiilet joudutaan pesemään aktivointikäsittelyn jälkeen, jotta huokokset avautuvat

jäljelle jääneistä reaktiotuotteista, kuten suoloista. Fysikaalisissa aktivoinneissa käytetään vesihöyryä tai hiilidioksidia reaktiokaasuina, jolloin erillistä kemikaalin lisäys- ja pesuvaihetta ei tarvita. Kemialliset aktivoinnit ovat fysikaalisia kalliimpia menetelmiä johtuen tarvittavista esi- ja jälkikäsittelytoimenpiteistä, mutta niiden avulla pystytään tuottamaan esimerkiksi huokoisuudeltaan tarkasti räätälöityjä, huomattavan korkean pinta-alankin omaavia hiiliä korkean arvon tuotesovelluksiin, kuten superkondensaattoreihin. Fysikaalisesti aktivoidut hiilet soveltuvat erinomaisesti esimerkiksi vesienpuhdistukseen, jolloin hiilen ominaisuuksien vaatimukset eivät ole yhtä tarkkoja. Aktivointimenetelmiä käyttäen biohiiltä pystytään funktionalisoimaan moniin sovelluskohteisiin ja täten käyttämään fossiilisen hiilen korvaajana hyvin monenlaisissa korkean arvon tuotteissakin.

## 3.2 Biohiilen valmistustekniikat – hidas pyrolyysi ja HTC-menetelmä

### 3.2.1 Hiiltoprosessien pääpiirteet ja tuotteet

Hidaspyrolyysi on kuiva termokemiallinen prosessi, jossa orgaanista raaka-ainetta kuumennetaan hapettomissa olosuhteissa 400 – 800 °C lämpötilassa. Hitaan pyrolyysin päätuote on biohiili (30 – 40 %), jonka lisäksi prosessissa syntyy myös kaasujae (25 – 35 %) sekä nestejake (25 – 30 %). Käytetyillä olosuhteilla voidaan vaikuttaa eri jakeiden keskinäisiin suhteisiin. Syntyvä nestejake on hiillossa vapautuvista kaasuista kondensoituvaa fraktio, eli terva. Kondensoitumattomat kaasut (pääasiassa H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub>) voidaan hyödyntää esimerkiksi pyrolyysireaktorin lämmitykseen, biomassan kuivaukseen tai muuhun energiakäyttöön.

HTC-prosessi (märkähiilto) on märkä termokemiallinen prosessi, jossa orgaanista raaka-ainetta käsitellään korkeassa paineessa ylikriittiseen tilaan kuumennetun veden läsnä ollessa suljetussa reaktorissa. Vesi toimii HTC-prosessissa monessa roolissa, kuten lämmönsiirron väliaineena, liuottimena sekä hiiltoreaktion lähtöaineena ja tuotteena. HTC-reaktorissa käytetään tyypillisesti lämpötilaa 180 – 250°C ja 2 – 8 h viipymäaikoja (Nyström 2016; Child 2014). Päätuote on hiili (50 – 80 %), nestefaasi (5 – 20 %) sekä pieni kaasufraktio (2 – 5 %). Tarkemmat kuvaukset prosesseista löytyvät VTT:n tutkimusraportista Siipola ym. (2019).

### 3.2.2 Raaka-aineiden soveltuvuus hidaspYROLYYSIIN JA HTC:HEN (METSÄTEOLLISUUS JA MAATALOUS)

Raaka-aineiden soveltuvuutta hidaspYROLYYSIIN JA HTC:HEN voidaan arvioida niiden kosteuden perusteella. Hidaspyrolyysissa käytetään normaalisti kuivaa raaka-ainetta (kosteus ~10 %), koska korkea vesipitoisuus vaikuttaa heikentävästi syntyvän biohiilen laatuun. Märkien raaka-aineiden hiiltäminen hidaspYROLYYSILLA edellyttää joko kuivausvaiheen lisäystä hiiltoprosessiin, mikä pidentää prosessin kestoa ja tuottaa samalla suuren määrän vesihöyryä tai prosessin sisäistä integrointia siten että syntynyt vesihöyry hyödynnetään edelleen biohiilen aktivointiin. Pyrolyysiprosessin aikana lämpö kulkeutuu partikkelin ulkopinnalta partikkelin sisälle (Basu, 2013). Mikäli hiillettävä raaka-aine jää märäksi, hiiltoprosessin aikainen energia kuluu edelleen veden höyrystämiseen ja syntyvä hiili saattaa olla täten epätäydellisesti hiiltynyttä. Metsäteollisuudessa syntyy huomattavia määriä hidaspYROLYYSIIN soveltuvia sivuvirtoja, kuten metsätähdettä ja kuorimassaa. Metsätähteiden kosteuspitoisuus voi hyvin olla 60% (Alakangas, E., 2000), joka hiiltoprosessissa on otettava huomioon mikäli biomassaa halutaan hiiltää ilman esikuivausta esimerkiksi riittävän hitaan lämmitysnopeuden kautta.

Maa- ja metsätaloudessa syntyy monenlaisia märkiä sivuvirtoja, jotka soveltuvat märkähiiltoprosessiin. Tässä projektissa tutkittu bioliete (sekundääriliete) on metsäteollisuuden jätevesien puhdistuksen yhteydessä syntyvä sivuvirta, joka usein poltetaan soodakattilassa energiaksi. Ennen kuin bioliete voidaan hyödyntää soodakattilassa, täytyy se kuitenkin esikäsitellä kuivempaan muotoon lämpöarvon kasvattamiseksi (Ojanen ym. 2001). Biolietettä käytetään lisäksi maisemointikäytössä, mutta myös se edellyttää monivaiheista käsittelyprosessia, jotta liete saadaan ympäristölle vaarattomaan muotoon. Bioliete omaa



korkean tuhkapitoisuuden, mikä voi rajoittaa sen käyttöä edelleen. Bioliete voidaan kuitenkin käsitellä märkähiillolla, jolloin eliminoidaan sen kuivaustarve. Märkähiilossa osa tuhkakomponenteista myös liukenee syntyvään nestefaasiin, jolloin lopputuotteena saadaan korkeamman lämpöarvon ja pienemmän tuhkapitoisuuden omaava hiilituote.

Suomessa syntyy vuosittain myös huomattavia määriä ravinnepitaisia biomassoja kuten lantaa ja erilaisia yhdyskuntien ja teollisuuden orgaanisia lietteitä. Luonnonvarakeskuksen vuoden 2017 arvion mukaan Suomessa muodostuu vuosittain jopa 10 miljoonaa tonnia eläinteollisuudesta peräisin olevia lantajakeita (Marttinen ym., 2017). Perustuen lantojen yleisesti sisältämään keskimääräiseen kuiva-aineeseen ja hiilipitoisuuteen pohjautuen (Ilvesniemi ym., 2013, suomalaisen eläinteollisuuden lannoilla voitaisiin kansallisia hiilivarantoja kasvattaa jopa 300 000 tonnilla vuosittain, mikäli lantojen hiili muunnettisiin maaperässä pysyvämpään muotoon. Märkähiillon avulla lietteet pystytään muuntamaan hitaasti hajoavaksi hiilituotteeksi. Koska märkähiillon saannot voivat olla jopa 70 % (Mäkelä ym. 2018, 2016), lietteiden hiilensidontapotentiaali on erittäin merkittävä (jopa 200 000 t) mikäli hiilen pysyvyys maaperässä pystyttäisiin varmistamaan. Hiilidioksidiksi suhteutettuna em. potentiaali vastaa karkeasti arvioituna 1,3 prosenttia Suomen viime vuoden kasvihuonekaasujen kokonaispäästöistä (Tilastokeskus, 2020).

Tällä hetkellä lietelannan käsittely mädätyksen ja erotuksen avulla on maa- ja metsätalousministeriön selvityksen mukaan vain noin 3 prosenttia (Luostarinen ym., 2019). Lietelannassa olevat typpi- ja fosforiyhdisteet myös pidättyvät osittain syntyvään hiilituotteeseen, jolloin se voi maaperään laitettuna potentiaalisesti toimia myös lannoitteena. Samalla se myös sitoisi hiiltä maaperään vähentäen näin ilmakehän hiilidioksidipäästöjä pitemmällä ajanjaksolla kuin jos lietelanta levitetään sellaisenaan peltoon. Märkähiilen maaperäkäyttöä on kuitenkin tutkittu hidaspYROLYYSIHIILTÄ vähemmän ja lisätutkimusta tarvitaan märkähiilen maaperäkäyttämiseen liittyen.

Märkien raaka-aineiden hiiltäminen pystytään siis suorittamaan käyttämällä märkähiiltoa, jolloin kuivausvaihetta ei tarvita. Märkähiilto soveltuukin hyvin esimerkiksi erilaisten lietteiden hiiltämiseen. Syntyvä nestefaasi on hapan ja sisältää paljon raaka-aineesta liuenneita yhdisteitä, joista osa voi olla haitallisia (esim fenoliset yhdisteet ja furfuraalit). Nestejake on siten joko käsiteltävä jätteenä tai hyödynnettävä jollain tavalla. Nestefaasiin siirtyy reaktioolosuhteista riippuen esimerkiksi fosfori- ja typpiyhdisteitä, joiden talteenottoa tutkitaan. Nestefaasia on myös testattu tuhohyönteiskarkottimena johtuen sen korkeasta etikkahappopitoisuudesta (Keskinen et al., 2017).

### 3.2.3 Prosessien ominaisuudet ja edut (pyrolyysi vs. HTC)

**HTC prosessin** etuihin kuuluu mahdollisuus käsitellä suhteellisen korkean kosteuspitoisuuden omaavia materiaaleja, kuten biomassoja ja lietteitä ilman erillistä kuivausta. Jätevirtoja käsitellessä voidaan jätteestä tuottaa suoraan hyödynnettävä tuote, ja samalla vähennetään jätteen käsittelyyn liittyviä kuluja. Muodostuva tuotehiili on turvallista käsitellä johtuen märkähiillon hygienisoivasta vaikutuksesta. Hiilen hydrofobisuus tekee siitä myös helpommin käsiteltävää. Nestejakeessa olevia yhdisteitä, kuten typpiyhdisteitä, voidaan ottaa talteen ja edelleen prosessoida biokemikaaleiksi tai -polttoaineiksi. Märkähiili soveltuu hyvin myös korkeamman arvon hiilituotteiden valmistukseen kuten aktiivi- ja katalyyttihiiliksi (Siipola ym. 2018a, Tiihonen ym 2020). Maaperäkäytössä märkähiili sitoo ilmakehään vapautuvaa hiilidioksidia ja toimii siten hiilinieluna. Märkähiiliteknologia voidaan toteuttaa myös CO<sub>2</sub> neutraalina prosessina ja se on myös helposti skaalattavissa.

**HidaspYROLYYSI-prosessin** etuihin kuuluu joustava skaalattavuus eri tuotantomittakaavoihin, joustavuus raaka-aineiden suhteen ja mahdollisuus tuottaa halutun laatuista biohiiltä reaktorityyppejä tai pyrolyysiolosuhteita vaihtamalla. Operointikustannukset ovat myös kohtuulliset johtuen prosessien automatisoinnista ja energian omavaraisuudesta. HidaspYROLYYSISSA syntyville jakeille (hiili, öljy, kaasu) on kaikille jo olemassa sovelluskohde,

esimerkiksi energian tuotannossa tai maanviljelyssä. Koska prosessissa hyödynnetään biomassan omaa energiaa, on prosessi myös CO<sub>2</sub>-neutraali.

### 3.3 Biohiilen käyttö vedenpuhdistuksessa

Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu puun kuoresta valmistetun aktivoitun biohiilen soveltuvan hyvin tyypillisen sellutehtaan jätevesien biohajoamattoman COD:n poistoon (Siipola ym. 2018b; 2019). COD-luku tarkoittaa jäteveden kemiallista hapenkulutusta, mikä kuvaa metsäteollisuuden jätevesissä käytännössä orgaanisen aineen määrää. Jäteveden väri mitataan yleensä PtCo-lukuna, mikä kuvaa hyvin liunneen orgaanisen aineen määrää jätevedessä. Väri ja COD-luku korreloivat vahvasti keskenään. Liennut biohajoamaton orgaaninen aines sellutehtaan aktiivioletelaitoksen jälkeen on käytännössä sellunkeitosta ja valkaisusta peräisin olevia ligniinin hajoamistuotteita.

Em. aikaisempien tutkimusten perusteella pelkän aktivoimattoman biohiilen kyky sitoa COD:ia metsäteollisuuden jätevesistä on riittämätön verrattuna aktivoituun. Lisäksi tutkimuksissa havaittiin, että aktiivihieillä saavutetaan tietty maksimireduktio taloudellisesti kannattavalla hiiliannoksella, jonka jälkeen hiiliannoksen kasvatus ei merkittävästi lisää COD-reduktiota. Tutkimuksissa käytettiin vertailukohtana vapaasti markkinoilta saatavaa korkealaatuista hiiltä, jonka toiminta tunnetaan hyvin. VTT:n puuraaka-aineista valmistamalla hiilillä päästiin lähes yhtä suuriin COD-reduktioihin samansuuruisilla annoksilla kuin tällä kaupallisella hiilellä.

Orgaanisen aineen koostumus on hyvin heterogeeninen jätevesissä. Ilmeisesti vain tietty osa siitä voi adsorboitua hiileen kokonsa tai kemiallisen koostumuksensa puolesta. Jäljelle jäävä osuus on poistettava vedestä jollain muulla menetelmällä, kuten suodattamalla tai käänteisosmoosilla.

Aktiivihiekkäsittelyn kustannus on myös korkea muihin käsittelymuotoihin verrattuna. Sitä käytetäänkin yleensä vasta viimeisessä puhdistusvaiheessa, nk. kvartäärivaiheessa. Sitä ennen on tyypillisesti ja jo laajasti käytössä oleva primäärinen kiintoaineen poisto laskeutuksella, sekundäärinen biologinen käsittely aktiivioletelaitoksella ja tertiäärinen liukoisen orgaanisen aineen poisto metallisuoloilla saostamalla. Aktiivihiekkäsittely sopii vasta näiden kolmen puhdistusvaiheen jälkeen. Käytännössä vain harvoissa uusimmissa kohteissa vaaditaan näin tiukkaa COD-puhdistustehokkuutta, mutta tulevaisuudessa paineet kemikaalien käytön vähentämisessä ja tiukentuneissa COD-lupaehdoissa voivat vaatia laajamittaista kvartäärivaihetta. Tämä kvartäärivaihe voitaisiin hyvin toteuttaa juuri tehtaan omista sivuvirroista valmistetulla aktiivihieillä.

## 4. Kokeellisen työn kuvaus - hidaspYROLYYSI ja HTC

---

### 4.1 Koelaitteistojen kuvaus

Biohiilen valmistuksessa käytettiin kuiville sivuvirroille (männynkuorelle ja sekakuorelle, sekä muille kuivatuille raaka-aineille) panostoimista pyrolyysireaktoria. Pyrolyysireaktori on tilavuudeltaan 115 l ja voidaan tarvittaessa lämmittää 900 °C:seen. Reaktori mahdollistaa myös kaasu- ja tervanäytteiden talteen otton.

Hydrotermisissä HTC-hiilloissa käytettiin lietteille sekä liete-kuorisekoituksille autoklaavireaktoria (Hastelloy C276). Käytetyn kooreaktorin tilavuus on 10 l ja reaktion yhteydessä on mahdollista käyttää sekoitusta.

### 4.2 Hidaspyrolyysi-, märkähiilto (HTC) - ja aktivointikokeiden suoritus

HidaspYROLYYSIKOKEISSA kuivattu näyte kuumennettiin typpi-atmosfäärissä hitaasti 475 °C:seen, jossa pitoaika oli 3 h. Lämmitysohjelma oli rampitettu niin, että syntyvä tervajae voitiin ottaa talteen mahdollisimman täydellisesti. Lisäksi kuoriraaka-ainekokeiden aikana otettiin kaasunäytteitä pusseihin eri vaiheissa hiiltoprosessia.

Hitaan pyrolyysin raaka-aineina käytettiin männynkuorta, sekakuorta (mänty/kuusi) sekä biolietteen ja kuorien seosta (1:1 tai 1:10 kuiva-ainetta kohden).

Märkähiiltokokeissa raaka-aine tai raaka-aineseos kuumennettiin reaktorissa 260 °C lämpötilaan, jossa pitoaika oli 3 h. Ennen hiiltoa näyte laimennettiin tarvittaessa sekä säädettiin pH, rikkihapon ja sekoituksen avulla noin 4:ään. Hiilletty tuoteseos suodatettiin suodatinpaperin ja imusuodatuksen avulla ja hiilijae kuivattiin 105 °C:ssa.

HTC-kokeissa hiiltoraaka-aineena käytettiin biolietettä, biolietteen ja kuoren seosta (sekä männyn- että sekakuoren), biokaasulaitoksen mädätejäännöstä ja sen sekoitetta männynkuoren kanssa sekä perunatärkkelyksen sivuvirtana syntyvän perunasolunesteen ja rehujakeen seosta.

Vesihöyryaktivointikokeissa käytettiin samaa pyrolyysireaktoria kuin hidaspYROLYYSEISSA. Aktivointi suoritettiin käyttämällä 50 tai 60 %:n suhteellista vesihöyryn määrää typpivirtauksessa. Aktivoinnit suoritettiin 800 °C:n lämpötilassa käyttäen 3,5 h aktivointiaikaa perustuen aikaisempiin kokeisiin samoilla raaka-aineilla.

### 4.3 Raaka-aineiden, biohiilien ja pyrolyysikaasujen analyysit

Käytetyt biohiilien valmistukseen käytetyt raaka-aineet sekä valmistetut biohiilet analysoitiin niiden alkuaine-, tuhka- ja metallipitoisuuksien suhteen. Lisäksi tutkittiin fosforin ja kloridien määrät. Alkuaineanalyysit pitivät sisällään C, H, N, S ja O- pitoisuudet prosenttiosuuksina. Metallien analysointiin käytettiin ICP-MS ja ICP-OES-menetelmiä.

Biohiilien ja aktiivihiihien pinta-alat ja huokosrakenne analysoitiin typen adsorption ja BET (Brunauer-Emmet-Teller)- ja DFT (density funtional theory)-funktioiden kautta.

Männynkuori- ja sekakuorihidaspYROLYYSIAJOJEN aikana otettiin muodostuvasta tuotekaasusta kaasupussinäytteitä, jotka analysoitiin kaasukromatografian avulla. Kaikki tutkitut alkuaineet ja yhdisteet on lueteltu taulukossa 1.

Taulukko 1 Raaka-aineista, hiilistä ja pyrolyysin tuotekaasusta tutkitut ominaisuudet

Raaka-aineiden ja hiilien alkuaineet, p-%	Raaka-aineiden ja hiilien metallit, mg/kg	Hidaspyrolyysin kaasuyhdisteet
C	As	Methane (CH <sub>4</sub> )
H	Cd	Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
N	Co	Ethylene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
S	Cr	Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )
O	Cu	Propylene (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )
	Hg	Cyclopropane (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )
Raaka-aineiden ja hiilien anionit	Mn	Iso-Butane (Iso C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )
P, mg/kg	Mo	N-butane (N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )
Cl, %	Ni	Propadiene (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )
	Pb	Acetylene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
Muut analyysit	Sb	Trans-2-Butene (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )
tuhka, p-%	Tl	1-Butene (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )
Pinta-ala, m <sup>2</sup> /g	V	Isobutene (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )
Huokokset, cm <sup>3</sup> /g	Zn	Iso-Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )
	Ca	Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )
	Mg	1.3-Butadiene (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )
	Na	1-Pentene (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )
	K	Cyclohexane (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )
	Fe	Methylcyclohexane (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )
	Al	Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
	Si	Toluene (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
	Ti	C-4 *
	Mn	C-5 *
	Ba	C-6 *
		C-7 *

\* ei-kalibroitu, tulos laskettu tunnetun C5 hiilivedyn mukaan

#### 4.4 Pyrolyysitervan analyysi

Kuorimateriaalien hidaspyrolyysiajoista saatujen tervanäytteiden koostumusta analysoitiin kaasukromatografia–massaspektrometrian (GC-MS:n) avulla. Vertailunäytteinä käytettiin perinteisiä hautatervoja sekä kaupallisesta biohiilivalmistusretortista saatua kuusitervaa (taulukko 2). Analyysihin otettiin noin 5 mg näytettä, johon ensin lisättiin sisäiseksi standardiksi salisyylihappoa. Tämän jälkeen näytteet trimetyylisilyloitiin ja analysoitiin aikaisemmin kuvatulla (Hagner et al. 2018), pyrolyysiöljyille soveltuvalla GC-MS-menetelmällä. Tutkitut tervanäytteet on kuvattu taulukossa 2. Tervoista analysoitiin alifaattiset polaariset yhdisteet, fenoliset yhdisteet sekä terpeenit ja rasvahapot. Näytteistä tunnistettiin kaikkiaan 50-100 yhdistettä.

Taulukko 2. Terva-analyysieihin käytetyt näytteet

	Raaka-aine	Menetelmä	Alkuperä
1	Männynkuori	Hidas pyrolyysi	Ruotsi
2	Sekakuori	Hidas pyrolyysi	Joutseno
3	Männynkanto	Retortti- tai tynnyripoltettu	
4	Männynkanto	Hautaterva	Lentiira
5	Männynkanto	Hautaterva, bunkkeripoltto	Hautaterva Oy
6	Sekapuuterva	Mahdollisesti bunkkeripoltettu	Todennäköisesti mäntypohjainen, Auson (Kiina)
7	Kuusiterva	Hidas pyrolyysi	Carbofex

#### 4.5 Mikromuovien puhdistuskokeet

Mikromuovien pidätyskokeiden tavoitteena oli tutkia tarkemmin muovipartikkeleiden kulkeutumiskykyä sekä kulkeutumismekanismia. Kokeet suoritettiin sekakuori-, männynkuori- ja kuusibiohiilellä, jotka oli seulottu 1 – 2.83 mm fraktioon. Puhdistustehon tutkimiseksi muovipartikkeleiden kulkeutumista ja pidättymistä seurattiin kolonnikokeissa ulostulevien partikkeleiden määrän kautta kuin myös hiilipartikkeleiden mikroskopoinnin avulla. Kokeet suoritettiin lasikolonneissa, joiden halkaisija oli 3 cm ja jotka täytettiin 15 g esikostutetulla biohiilellä. Hiilimäärä muodosti noin 26 – 30 cm hiilipatsaan kolonnissa. Koeasetelmissa muovipartikkelit joko kaadettiin hiilipatsaan päälle tai sekoitettiin hiilen kanssa ennen huuhteluiden aloittamista. Hiilen ja muovien sekoittumisen vaikutusta huuhteluveden lisäyksen yhteydessä tutkittiin myös, sekoittuminen estettiin käyttämällä hiilipatsaan yllä lasivillaa. Hiilipatsasta huuhdottiin käyttäen 50 – 200 ml kertavesimääriä, kokonaishuuhteluveden määrä oli vähintään 1,5 l. Ulostulleita muovipartikkeleiden määriä joko havainnoitiin silmämääräisesti tai isompien partikkeleiden kohdalla ne laskettiin. Käytetyt mikromuovit olivat värillisiä ja fluoresoivia, kokoluokiltaan 10 – 22 µm, 38 – 45 µm ja 425 – 500 µm. Huuhtelukokeiden jälkeen hiilipartikkelit kuvattiin konfokaalimikroskoopin avulla, jotta partikkeleiden sitoutumismekanismia voitiin tunnistaa.

#### 4.6 Sellutehtaan jätevesien vedenpuhdistuskokeet

Kokeita varten haettiin jätevesinäyte tyypilliseltä suomalaiselta valkaistua havusellua valmistavalta tehtaalta. Näytteenoton aikaan tehtaan tuotanto ja puhdistamon toiminta oli normaalia. Näyte otettiin aktiivilietelaitoksen jälkiselkeyttimen kirkastekourusta, josta se virtaa vastaanottavaan vesistöön. Näytteessä oli siis enää biologisesti hajoamatonta orgaanista ainesta valkaistun sellun valmistuksesta, liuennetta suoloja, ravinteita ja hieman kiintoainetta aktiivilietelaitokselta. Biologista käsittelyä kutsutaan yleensä sekundäärivaiheeksi jätevedenpuhdistamolla

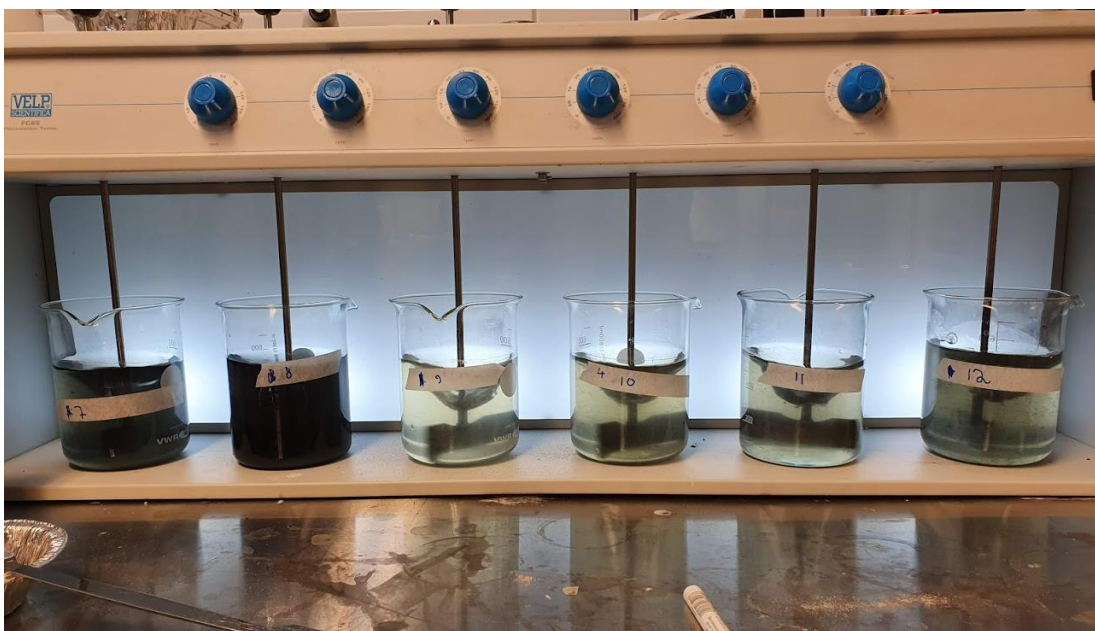
Näytettä säilytettiin kylmässä ja laboratoriokokeet suoritettiin näytteenotosta seuraavana päivänä. Ensin näytteestä saostettiin liuennutta orgaanista ainesta metallisuolalla (tässä tapauksessa polyalumiinikloridi), mitä kutsutaan yleensä tertiäärivaiheeksi puhdistamolla. Tertiäärikäsitelystä COD-pitoisuus ja väri saadaan laskemaan noin 70 % alkuperäisestä. Syntynyt kiintoaine erotettiin flotaatiolla, mikä on tyypillinen menetelmä metsäteollisuudessa. Kuvassa 2 on flotaatioissa käytetty koelaitte.





*Kuva 2 Tertiäärikäsittelyyn käytetty flotaatiolaitteisto*

Varsinaiset aktiivihillikokeet suoritettiin purkkikokeina kuvan 3 purkkikoepeukissä. Käsiteltävä vesi oli edellisestä kohdasta saatu tertiäärikäsiteltyä vettä. Kokeissa käytettiin VTT:n tuottamia hiiliä, jotka on tarkemmin kuvattu kappaleessa 5.1 edellä. Lisäksi verrokkina käytettiin Aquasorb MP 25 -nimistä kaupallista vedenpuhdistukseen tarkoitettua aktiivihilltä, jonka valmistaja on Jacobi. Kyseistä hiiltä käytetään laajasti erilaisissa vedenpuhdistussovelluksissa ja sen BET luku on valmistajan mukaan  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  (Jacobi, 2013). Kokeisiin otettiin myös yksi pyrolyysillä tuotettu biohiili, jota ei oltu aktivoitu.



*Kuva 3 Purkkikoepeukki, jossa annosteltu purkkeihin aktiivihilltä.*

Purkkitestimenetelmänä oli ns. tehostettu laskeuttaminen, jossa kiintoaineen erottumista vedestä parannettiin käyttämällä mikrohiekkaa. Tertiäärikäsittelyä seuraavaa vaihetta kutsutaan kvartäärivaiheeksi

Ensin kuulamylyllä hienoksi jauhettua aktiivihiltä annosteltiin käsiteltävään veteen ja sekoitettiin 200 rpm nopeudella 10 minuuttia, jotta taataan riittävä kontaktaika aktiivihillen ja käsiteltävän veden kanssa. Tämän jälkeen lisättiin hieman hiekkaa ja polymeeriä, jonka tehtävä on sitoa hiili ja hiekka yhteen painavaksi helposti laskeutuviksi flokeiksi. Sekoitusnopeus laskettiin 60 rpm 2 minuutin ajaksi, jonka jälkeen sekoitus pysäytettiin. Kiintoaineen laskeuduttua otettiin näyte hieman vedenpinnan alapuolelta analysoitavaksi. Testeissä käytettiin 100 ja 200 mg/l aktiivihiihiannoksia. Aikaisemmissa tutkimuksissa oli huomattu, että COD-reduktio ei käytännössä enää kasva yli 200 mg/l aktiivihiihiannoksella.

COD ja ravinteet analysoitiin HACH-Langen DR2800 spektrofotometriä varten valmistetuilla kyvettipikatesteillä. Laajempi alkuaineanalyysi tehtiin ulkopuolisessa laboratorioissa ICP-OES-tai -MS tekniikalla.

## 5. Tulokset

---

### 5.1 Hiilto- ja aktivointitestien tulokset – hidaspölylyysi ja HTC

#### 5.1.1. Biohiilien ja HTC-hiilien saannot ja kemialliset ominaisuudet

Sekakuoren ja männynkuoren hiilisaannot eivät merkittävästi poikenneet toisistaan (taulukko 3). Sekakuoren hiilisaanto on hieman pienempi (n. 35 %) kuin männynkuoren (n. 38 %), joka voi selittyä raaka-aineen epähomogeenisuudella. Sekakuori sisälsi kuoren lisäksi myös muita puunosia sekä maatumempaa materiaalia, joka kaasuuntui hiilossa tehokkaammin. Männynkuori oli koostumukseltaan homogeenisempää, hyvin kuivaa kuorta. Biolietteen lisäys kuoreen ei vaikuttanut hiilisaantoon käytettäessä suurempaa kuorimäärää (kuiva-ainesuhde 1:10, 1:20 ja 1:30, liete:kuori). Bioliete-kuoriseoksen aavistuksen pienemmät saannot verrattuna pelkän kuoren saantoihin voivat johtua biolietteen sisältämästä tuhkasta. Tuhkan sisältämät alkalimetallit voivat katalysoida hiiltymistä, jolloin biomassan kaasuuntuminen on tehokkaampaa (Weiland et al., 2012). Taulukoista 4 ja 5 nähdään, että biolietteen tuhka- ja metallipitoisuudet ovat huomattavasti kuorimateriaaleja suurempia. HTC- eli märkähiilloissa biohiilen saannot ovat hidas pyrolyysin hiiltoja suuremmat. Saantoihin vaikuttaa hiiltoaika ja -lämpötila, mutta saannot ovat tyypillisesti märkähiilloissa korkeampia kuin hidaspölylyysissä. HTC-hiilossa lämpötilat eivät normaalisti nouse yli 300 °C, ja syntyvien biohiilien hiiltymisasteet ovat täten hidaspölylyysia alhaisemmat.

HTC-hiili on kuitenkin alhaisesta hiiltolämpötilasta johtuen pinta-aktiivisempi, mikä näkyy esimerkiksi hiilien korkeissa happipitoisuuksissa. Hidaspölylyysissä ja eritoten aktivoinneissa, joissa käytetään huomattavan korkeita lämpötiloja, hiilien happipitoisuus laskee kuten voidaan nähdä myös taulukosta 3. Hiilen pintakemialla on merkitystä monissa sovelluskohteissa, suurempi happipitoisuus voi esimerkiksi lisätä hiilen adsorptiokykyä vedenpuhdistussovelluksissa. HTC-hiilien hiilipitoisuudet eivät yltäneet samoihin lukemiin kuin hidaspölylyysihiihiin, mikä selittyy pääasiassa alhaisemmalla käsittelylämpötilalla. Hidaspölylyysissä sekakuoren ja biolietteen seoksen hiilipitoisuus oli myös alhaisempi verrattuna pelkkää sekakuorihiihiin, mikä todennäköisesti johtuu biolietteen suuresta tuhkapitoisuudesta. Aktivointikäsittelyn aikana tuhkan määrä kasvaa, mistä johtuen hiilipitoisuus ei myöskään aktivoinnin aikana kasvanut.

Taulukko 3. Raaka-aineiden sekä niistä valmistettujen bio- ja aktiivihiilien alkuaine- ja tuhkapitoisuudet

	Saanto	C	H	N	S	O	TUHKA
	%	p-%	p-%	p-%	p-%	p-%	p-%
Biomassat							
BIOLIETE, KUIVATTU		54,3	5,72	3,14	0,83	31,1	10,3
MÄNNYNKUORI		54,3	5,72	0,23	0	31,0	2,0
SEKAKUORI, JAUHETTU		53,9	5,86	0,42	0	37,6	2,7
Biohiilet							
MÄNNYNKUORI BIOHIILI	38,2	76,8	2,95	0,38	0	9,4	3,4
SEKAKUORI BIOHIILI	35,6	83,2	3,13	0,55	0	10,2	4,4
BIOLIETE+SEKAKUORI BIOHIILI	37 / 33,0*	52,4	2,44	2,38	0,08	10,0	20,8
BIOLIETE + MÄNNYNKUORI BIOHIILI	37,4*	-	-	-	-	-	-
BIOLIETE+SEKAKUORI HTC-HIILI	49,5	68,9	5,41	2,87	0,73	15,6	11,6
BIOLIETE+MÄNNYNKUORI HTC-HIILI	52,9	62,7	5,19	2,59	1,12	18,5	11,0
Aktiivihiilet							
BIOLIETE+SEKAKUORI AKTIIVIHIIILI, 60 % HÖYRY	60,4**	55,2	0,62	0,54	0,62	2,1	37,1
BIOLIETE+SEKAKUORI AKTIIVIHIIILI, 50 % HÖYRY	76,0**	56,4	0,63	0,7	0,4	2,6	28,4
SEKAKUORI AKTIIVIHIIILI, 60 % HÖYRY	52,6**	80,0	0,78	0,18	0	3,8	4,8
HTC BIOLIETE+SEKAKUORI AKTIIVIHIIILI, 60 % HÖYRY	26,4**	55,2	0,62	0,54	0,62	2,1	50,7
BIOLIETE+MÄNNYNKUORI AKTIIVIHIIILI, 60 % HÖYRY	37,5**	68,9	0,81	0,74	0,82	8,5	28,0

\* liete-kuorisuhde 1:10, ilman tähteä olevat tulokset liete-kuorisuhteella 1:1; \*\* aktivointisaanto, ei kokonaissaanto

## 5.1.2 Hiilien pinta-ala ja huokoisuus

Aktivointikäsitteily vesihöyryllä lisäsi biohiilien pinta-aloja kaikilla raaka-aineilla ja niiden seoksilla. Aktiivihielet, joissa kuorimateriaali oli sekoitettu biolietteen kanssa tuottivat hieman alhaisempia pinta-aloja kuin kuorimateriaalit ilman biolietettä. Aktivoitu HTC-käsitelty sekakuori-lieteseos tuotti hieman alhaisempia pinta-aloja kuin aktivoitu hidaspölylyysillä käsitelty sekakuori-lieteseos. HTC-hiili on huokoisuudeltaan erityyppistä kuin hidaspölylyysihiehi. HTC-käsitteily tuhoaa biomassan solurakennetta, jolloin biomassan luonnollinen huokoisuus ei säily syntyvään biohiileen niin hyvin. Hidaspölylyysissä biomassan solurakenne vaikuttaa syntyvän biohiilen huokosrakenteeseen ja se säilyy paremmin myös aktivointivaiheessa. Biohiilen huokoisuus vaikuttaa aktivointikaasujen, tässä tapauksessa vesihöyryn, kulkeutumiseen biohiilipartikkeleiden sisään, jossa pinta-ala tuottava mikrohuokoisuus syntyy hiilen ja vesihöyryn välisessä reaktiossa. Jos biohiili ei ole erityisen huokoinen, aktivoitumisreaktio tapahtuu enemmässä määrin hiilipartikkelin pinnalla, jolloin myös suurimpien makrohuokosten määrä on suurempi. Tämä voidaan nähdä taulukon 4 tuloksissa. Bioliete ei myöskään ole lähtökohdiltaan huokoista materiaalia, mikä vaikuttaa HTC-käsitteilyn lisäksi tuloksiin.

Männynkuori- ja sekakuoribiohiilien pinta-alamittaukset osoittautuivat haastaviksi, eikä luotettavia tuloksia niille onnistuttu saamaan. Käytetty typpiadsorptiomenetelmä ei sovellu kaikkein suurimpien huokosten pinta-alan analysoimiseen yhtä hyvin kuin pienien huokosten. Hyvin alhaiset pinta-alat, joita aktivoimattomilla biohiilillä normaalisti on, ovat siten haastavia mitattavia käytetyllä menetelmällä eikä luotettavia tuloksia aina saada. Aikaisemmat tulokset männynkuoribiohiilen pinta-aloille samasta raaka-aine-erästä tuotettuina ovat olleet noin 2 – 5 m<sup>2</sup>/g, ja kuusenkuorelle (eri erä) noin 12 m<sup>2</sup>/g.

Taulukko 4 Tuotettujen bio- ja aktiivihieilien pinta-ala- ja huokoskokotulokset.

	Ominais- pinta-ala, m <sup>2</sup> /g	Kokonais- huokos- tilavuus, cm <sup>3</sup> /g	Mikro- huokokset, <2 nm, %	Meso- huokokset, 2-50 nm, %	Makro- huokokset, >50 nm, %
Biohiilet					
BIOLIETE+SEKAKUORI BIOHIILI	10	0,010	48,8 %	22,3 %	29,0 %
BIOLIETE+SEKAKUORI HTC-HIILI	28	0,084	0,0 %	58,7 %	41,3 %
Aktiivihielet					
HIDAS PYROLYYSI, BIOLIETE+SEKAKUORI, 60 % HÖYRY	570	0,309	54,9 %	44,6 %	0,5 %
HIDAS PYROLYYSI, BIOLIETE+SEKAKUORI, 50 % HÖYRY	403	0,161	81,2 %	18,3 %	0,5 %
HIDAS PYROLYYSI, SEKAKUORI, 60 % HÖYRY	687	0,395	50,5 %	49,0 %	0,5 %
HIDAS PYROLYYSI, MÄNNYNKUORI, 60 % HÖYRY *	837	0,486	51,2 %	46,4 %	2,4 %
HTC BIOLIETE+SEKAKUORI, 60 % HÖYRY	488	0,314	41,9 %	56,0 %	2,1 %
HTC BIOLIETE+MÄNNYNKUORI, 60 % HÖYRY	649	0,312	62,8 %	30,7 %	6,5 %

\* Vuoden 2019 raportista, Siipola ym. 2019

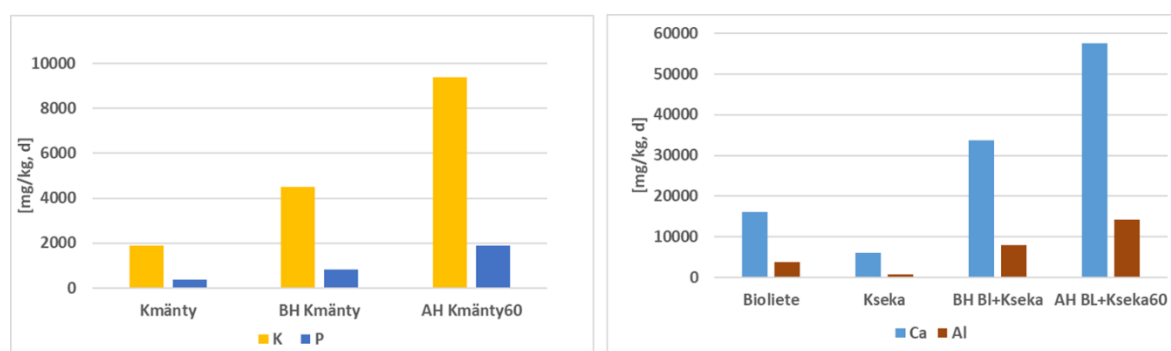
### 5.1.3 Alkuaineanalyytit ja tuhkapitoisuus

Tuotettujen biohiilien alkuainekoostumuksissa (taulukko 3) havaittiin eroavaisuuksia pelkän kuoren ja kuori-biolieteseoksen välillä. Männynkuorta ja sekakuorta hiilettäessä saavutettiin tyypilliset, yli 70 % hiilipitoisuudet. Biolietteen sekoitus kuoren kanssa ennen hiiltoa laski biohiilen hiilipitoisuutta selkeästi johtuen biolietteen mukanaan tuomasta suuremmasta tuhka-kuormasta. Hiilettäessä hidaspYROLYYSIN avulla biomassan sisältämän tuhkan määrä lisääntyy suhteessa hiilen määrään, koska suuri osa biomassan hiilestä häviää hiilidioksidin ja hiilivetyjen muodossa. Märkähiillon yhteydessä pieni osa hiilestä kaasuntuu hiilidioksidiksi, mutta suurin osa siirtyy muodostuvaan nestefaasiin orgaanisina hiiliyhdisteinä. Aktivointikäsittely ei myöskään erityisesti kasvattanut suhteellisen hiilen määrää valmistetuissa kuori-biolietehiilissä, koska tuhkan määrä biolietteestä johtuen oli niin suuri.

Hapen määrä HTC-hiilissä on suurempi kuin hidaspYROLYYSILLÄ tuotetulla biohiilellä johtuen mm. märkähiiltoprosessin alhaisemmasta lämpötilasta. Märkähiiltoprosessissa testattiin kuorien ja biolietteen seoksia, jolloin märkähiilien rikkipitoisuudet olivat suuremmat johtuen biolietteen korkeammasta rikkipitoisuudesta. Rikki säilyi osittain myös aktiivihiihissä. Biolietteen vaikutusta on oletettavasti myös bio- ja aktiivihiihien korkeammat vety- ja typpipitoisuudet.

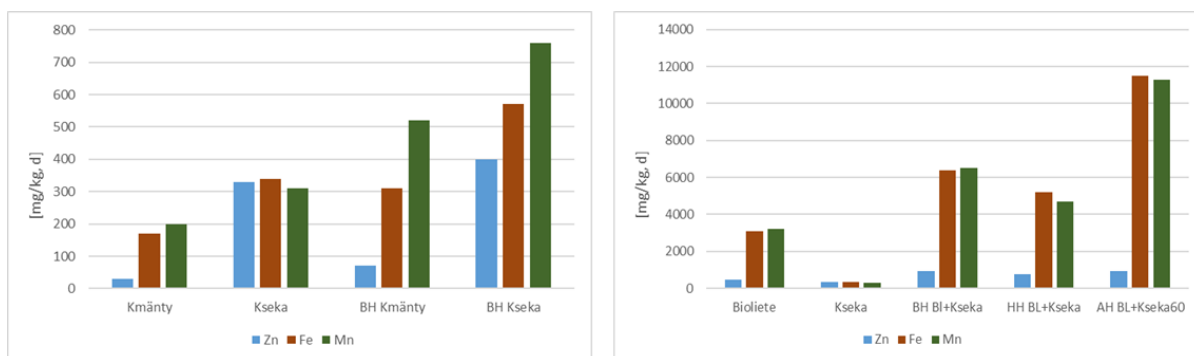
Koko käsittelyketjun osalta tehtiin myös alkali-, raskasmetalli- ja fosforianalyytit, joiden avulla tutkittiin missä määrin metallit pidättyvät syntyvään bio- tai aktiivihiihien (taulukko 5). Tuloksista pystytään selkeästi näkemään, että metallien määräosuus kasvaa hiiltoprosessin edetessä siten että niiden pitoisuuden lisäys noudattaa hiilto- ja aktivointisaantoja. Alkuaineanalyyssi osoittaa, että hidaspYROLYYSIÄ käytettäessä epäorgaanisten (tuhka)komponenttien pitoisuudet kasvavat käänteisesti suhteessa hiilto- ja aktivointisaantoihin, joten biohiili ja aktiivihiihi sitovat tällöin kvantitatiivisesti sekä kuoren että lietteen sisältämät vierasaineet, joita ovat esim. kalium, fosfori, maa-alkalimetallit kalsium ja magnesium sekä alumiini ja pii. Myös raskasmetallit kuten rauta ja mangaani sitoutuvat hidaspYROLYYSISSÄ hiilijakeisiin. Märkähiillossa osa metalleista kuitenkin liukenee muodostuvaan lievästi happamaan rejektiliuokseen. Alkuaineiden pitoisuuksia raaka-aineissa sekä tuotetuissa bio - ja aktiivihiihinäytteissä on esitetty kuvissa 4 – 5.

Aktiivihiihien metallipitoisuudet ovat siten edelleen suuremmat kuin biohiilillä, mikä osoittaa etteivät metallit merkittävästi höyrysty nostettaessa lämpötilaa 800 °C:seen vesihöyryaktiivoinnin aikana. Myös fosfori sitoutuu muodostuvaan hiileen. Taulukon 5 tulokset viittaavat kuitenkin siihen että pYROLYYSIKAASUISSA myös poistuu vähäisiä määriä pelkistävässä oloissa haihtuvia kaasuyhdisteitä muodostavia alkuaineita kuten arseenia, kadmiumia ja elohopeaa ja mahdollisesti myös lyijyä ja antimonia.



Kuva 4. Todetut pitoisuudet (mg/kg) kaliumille ja fosforille mäntykuoressa ja siitä valmistetussa bio- ja aktiivihiihissä sekä kalsiumille ja alumiinille biolietteessä, sekakuoressa ja niiden seoksesta valmistetuissa bio ja aktiivihiihissä.





Kuva 5. Todetut sinkin, raudan ja mangaanin pitoisuudet (mg/kg) mänty- ja sekakuoressa ja niistä valmistetussa biohiilessä (vas.) sekä biolietteessä, sekakuoressa ja niiden seoksesta valmistetuissa biohiilessä, HTC-hiilessä ja aktiivihielessä.

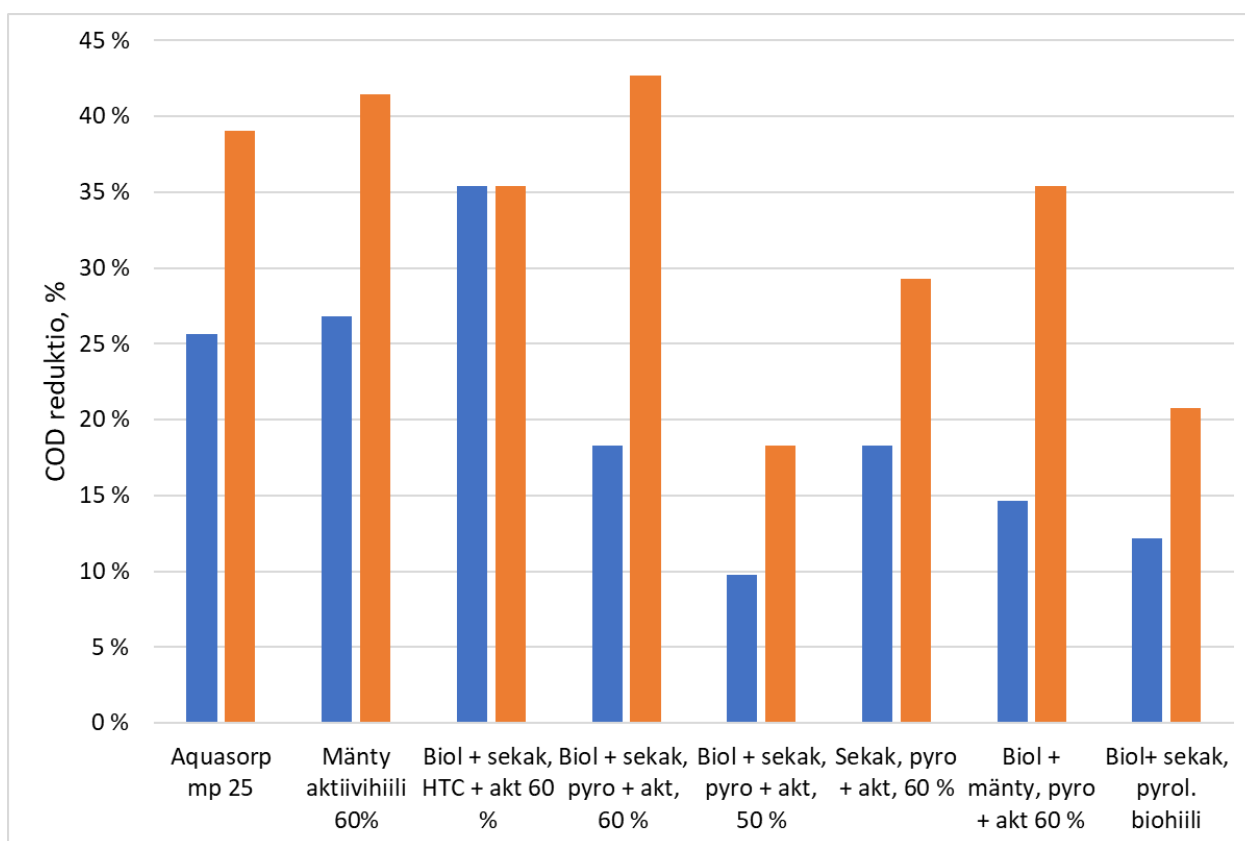
Taulukko 5. Raaka-aineiden ja niistä valmistettujen bio- ja aktiivihiihen metallipitoisuudet. Bioliete ja kuorisekoitusten suhteet 1:1 kuiva-ainetta kohden.

		Männynkuori, kuivattu	Bioliete, kuivattu	Sekakuori, jauhettu	Männynkuori Biohiili	Sekakuori Biohiili	Bioliete+ Sekakuori Biohiili	Bioliete+ Sekakuori HTC-Hiili	Bioliete+ Männynkuori HTC-Hiili	Bioliete+ Sekakuori Aktiivihiihi 60% höyry	Bioliete+ Sekakuori Aktiivihiihi 50% höyry	Bioliete+ Männynkuori Aktiivihiihi 60% höyry	Männynkuori, Aktiivihiihi 60 % höyry
As	mg/kg, d	<0.5	2,5	<0.5	<0.5	<0.5	3,2	3,4	3,3	6	4,8	6,9	<0.5
Cd	mg/kg, d	0.19	5,3	0,26	0,17	0,15	10	9,6	9,5	0,02	0,03	0,09	0,03
Co	mg/kg, d	<0.5	1,7	<0.5	<0.5	0,58	3,4	3,7	3,5	6,5	5,3	15	2,2
Cr	mg/kg, d	2.1	24	2,2	2,5	5,6	56	52	57	110	100	160	150
Cu	mg/kg, d	4.7	19	3	3,7	6	38	38	47	72	56	110	11
Hg	mg/kg, d	0.02	0,02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0,14	0,11	<0.02	<0.02	0,07	0,03
Mn	mg/kg, d	190	3000	330	540	790	6400	4600	5100	12000	9100	12000	990
Mo	mg/kg, d	<0.5	1,9	<0.5	<0.5	<0.5	4,9	25	15	41	12	56	64
Ni	mg/kg, d	0.86	11	1,4	4	3,8	24	74	54	55	53	380	56
Pb	mg/kg, d	<0.5	8,1	0,85	0,58	0,83	16	14	15	1,2	1,1	4,4	0,67
Sb	mg/kg, d	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0,53	<0.5
Tl	mg/kg, d	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0,97	0,65	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
V	mg/kg, d	<0.5	14	0,52	<0.5	0,78	29	25	26	49	38	67	4,1
Zn	mg/kg, d	29	450	330	70	400	920	780	590	940	410	1400	91
Ca	mg/kg, d	4100	16100	6100	9900	13900	33700	11800	7600	57600	45600	18200	18300
Mg	mg/kg, d	490	3200	690	1200	1600	6500	4800	4900	11600	9200	12100	2300
Na	mg/kg, d	85	4000	230	160	350	8400	1300	1400	14200	11300	3100	1400
K	mg/kg, d	1900	2000	1800	4500	4100	4400	960	1100	7800	6000	2900	9400
P	mg/kg, d	370	3300	410	810	830	6500	5300	5000	11800	9400	12400	1900
S	mg/kg, d	250	8900	300	160	160	6700	11600	14300	13900	10300	10200	3800
Fe	mg/kg, d	170	3100	340	310	570	6400	5200	5200	11500	9200	15700	2600
Al	mg/kg, d	730	3800	790	1600	1300	7900	6800	6900	14200	11200	17000	5600
Si	mg/kg, d	1000	8400	2500	1700	3100	16000	12400	12800	20100	27500	31000	20600
Ti	mg/kg, d	15	140	24	31	35	290	240	240	520	410	630	380
Mn	mg/kg, d	200	3200	310	520	760	6500	4700	4800	11300	9000	11600	890
Ba	mg/kg, d	28	190	80	66	180	390	310	290	700	560	720	160
Cl	%, d	0.008	0,256	0,008	0,004	0,002	0,348	0,079	0,091	0,484	0,424	0,004	0,006

## 5.2 Vesien puhdistus biohiilellä

### 5.2.1 Kemiallinen hapenkulutus

Kuvassa 6 on purkkitestien COD-reduktio eri hiillillä ja kahdella eri hiiliannoksella. Aquasorb MP 25 on vasemmalla verrokkina ja oikeassa laidassa on aktivoimaton biohiili, joka on valmistettu sekakuoresta ja biolietteestä. Testeissä käytetty vesi oli tertiäärikäsiteltyä vettä, jonka pH asetettiin välille 5-6. COD-reduktio kuvaa, kuinka paljon jäteveden kemiallinen hapenkulutus väheni hiilikäsittelyllä. Esimerkiksi 30 % COD-reduktio tarkoittaa, että aktiivihiihi on sitonut 30 % jätevesinäytteen sisältämästä COD:sta itseensä.



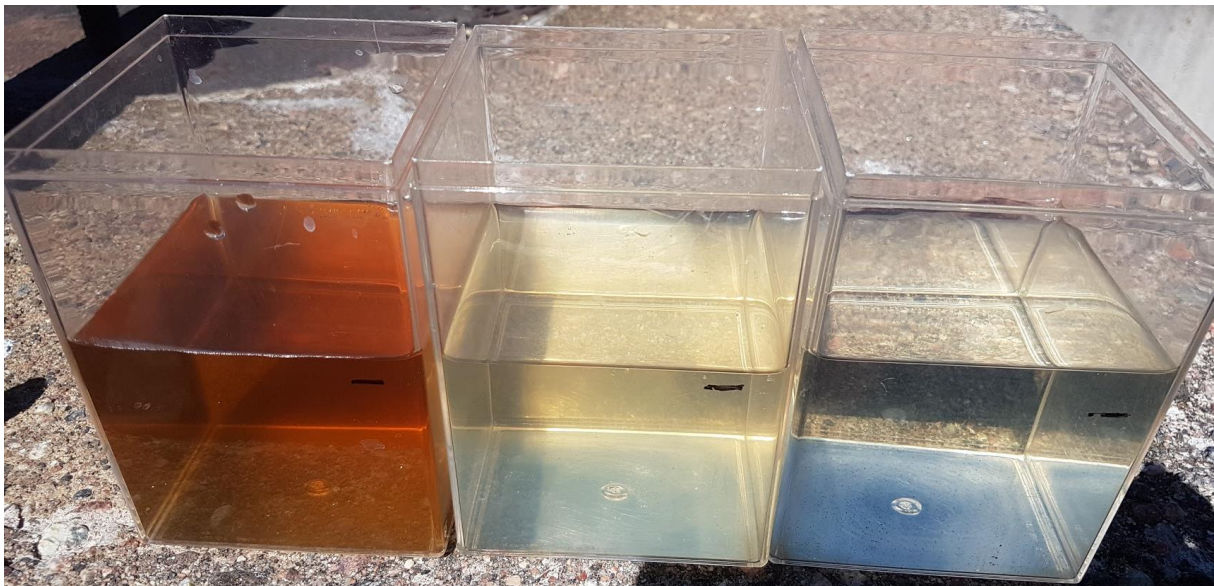
Kuva 6 Testattujen hiilien COD-reduktiot tertiääripuhdistetulla vedellä. Sininen pylväs: 100 mg/l hiililataus, oranssi pylväs 200 mg/l hiiliannos.

Tulokset osoittivat, että valmistetut aktiivihielet vastaavat COD:n poistossa parhaimmillaan kaupallista aktiivihieletä. Saavutetut reduktiot vaihtelivat 10 – 43 % välillä. Maksimireduktio 200 mg/l hiiliannoksella saavutettiin biolietteen ja sekakuoren seoksella, joka oli pyrolysoitu ja aktivoitu 60 % suhteellisella vesihöyrymäärällä. Vastaavia reduktiota saavutettiin myös vastaavalla tavalla valmistetulla männynkuorihiehellä (41 %) sekä biolietteen ja männynkuoren seoksesta tehdyllä aktiivihiehellä (35 %). Biolietteen sekoitus kuoren kanssa ennen hiilokäsittelyä ei vaikuta aktiivihieleen kykyyn sitoa COD:ia. Kaupallisen aktiivihieleen reduktio 200 mg/l hiiliannoksella oli yllättävän hyvä annoksella 200 mg/l verrattuna huonoimpiin aktiivihiehiin. Märkähiilletty ja aktivoitu hiili tuotti yllättävän korkean reduktion jo 100 mg/l hiiliannoksella eikä reduktio kasvanut enää kaksi kertaa suuremmalla hiiliannoksella.

Aikaisempien kokeiden perusteella aktivoimattoman biohiilen COD-sidontakyky on kuitenkin heikko verrattuna aktivoituihin, joten seuraavissa kohdissa biohiilen tarkastelu on jätetty pois.

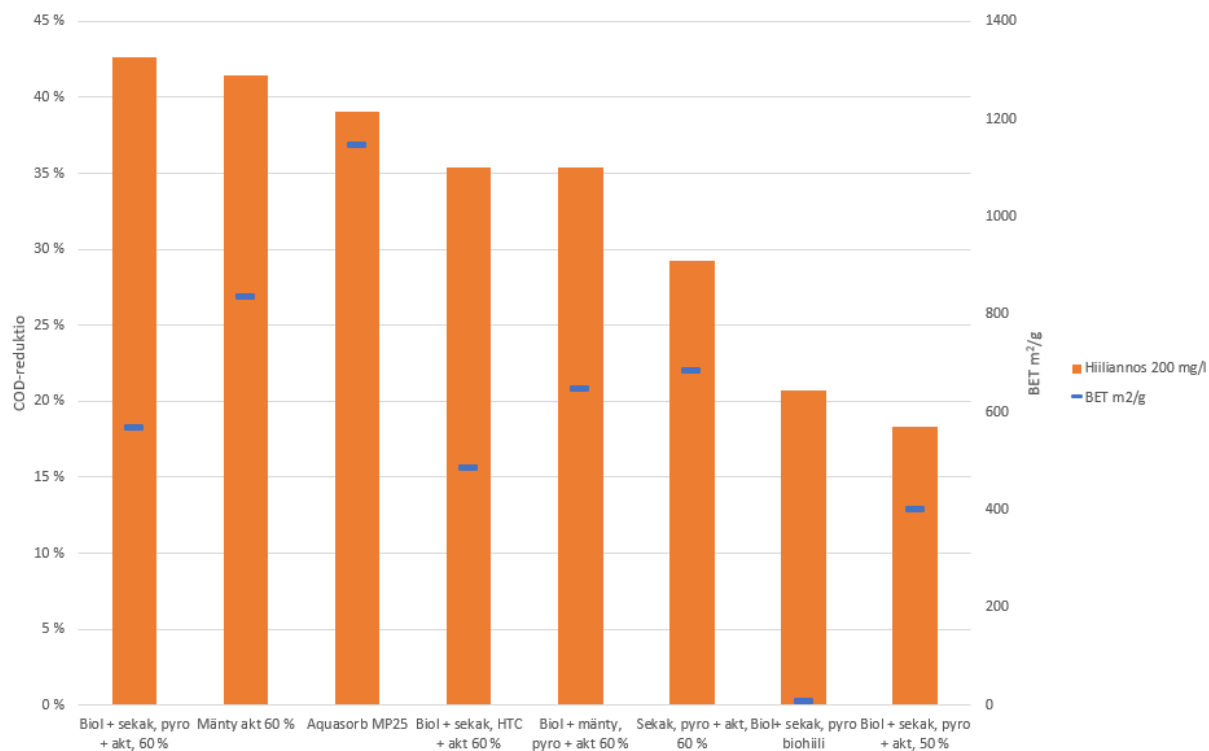
Erot reduktiossa kahden eri annoksen välillä ovat selkeitä ja johdonmukaisia. Tulosten luotettavuutta heikentäviä tekijöitä on kuitenkin useita: annostellun hiilen tasalaatuisuus, hiilen kunnollinen vettäminen, analysoitavan näytteen otto purkista aktiivihiihikäsittelyn jälkeen, näytteen suodatus analyysiin ja COD-analyysin virhemarginaali. Hiilikäsittelyn jälkeisellä alhaisella COD-pitoisuudella pienikin muutos em. mainituissa tekijöissä voi muuttaa COD-reduktiota useita prosenttiyksiköitä. Tämän takia pieniä muutaman prosenttiyksikön eroja tulosten välillä ei voi pitää merkittävänä.

Kuvassa 7 on purkeissa vasemmalta oikealle kokeissa käytetty sekundäärivesi, tertiäärikäsitelty vesi ja oikealla aktiivihiihellä käsitelty vesi. Kuva havainnollistaa hyvin miltä työssä suoritettujen veden puhdistumisen käytännössä näyttää. Kaikissa purkeissa on alhainen kiintoainepitoisuus (alle 50 mg/l), mutta liukoisen orgaanisen aineen määrä laskee vasemmalta oikealle mentäessä. Tämä näkyy veden värinä. Aktiivihiihellä käsitelty vesi sisältää enää vain hieman väriä aiheuttavaa orgaanista ainesta.

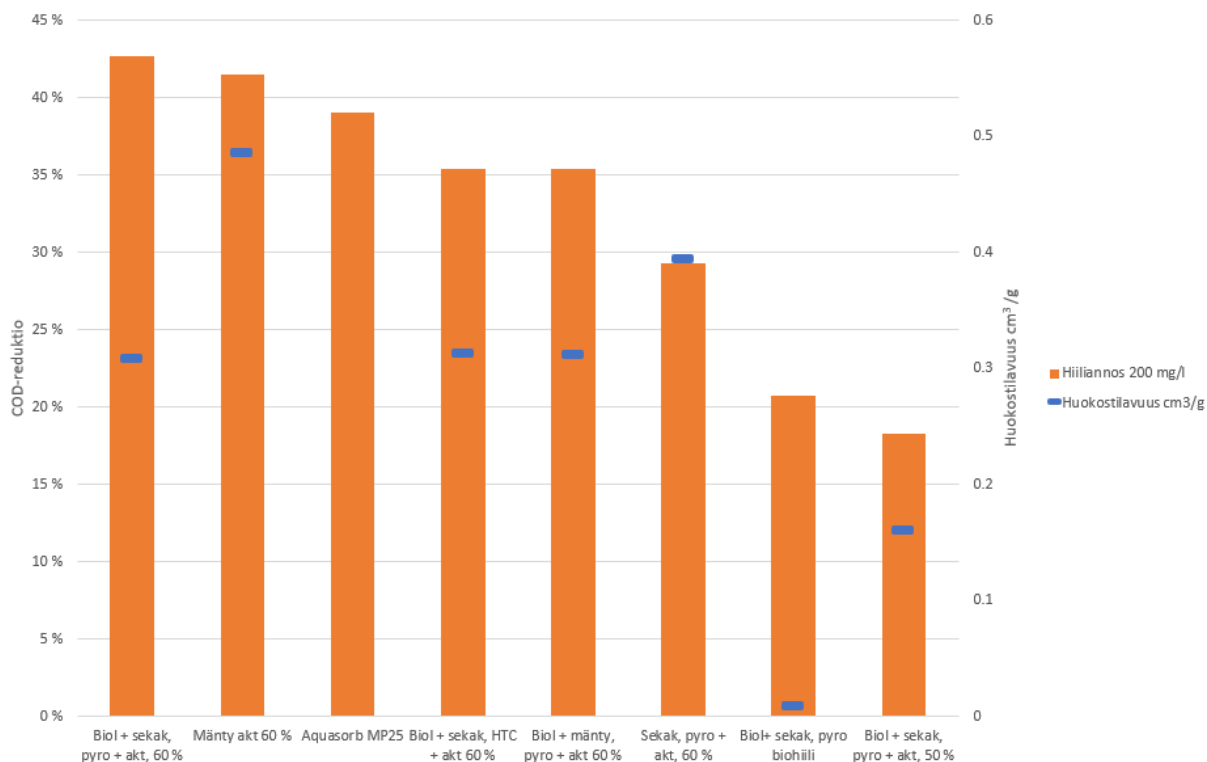


*Kuva 7 Puhdistuskokeissa saadun puhdistuskokeen havainnollistus. Vasemmallä sekundäärivesi, keskellä tertiäärikäsitelty vesi ja oikealla aktiivihiihellä puhdistettu vesi.*

Kuvassa 8 vertaillaan COD-reduktiota 200 mg/l hiiliannoksella ja BET-lukua, kuvassa 9 on COD-reduktio ja huokostilavuus ja kuvassa 10 COD-reduktio ja eri huokoskokojen suhteellinen osuus huokostilavuudesta. Suuri BET-luku ja huokostilavuus näyttävät johtavan korkeampaan COD-reduktioon, mikä vastaa odotuksia. Tuloksissa on kuitenkin paljon hajontaa. Huokoskokojakauman perusteella mikro- ja mesohuokosten osuus kokonaistilavuudesta pitäisi jakaantua tasaisesti ja mikrohuokosten osuuden tulisi olla pieni, jotta hiilellä saavutettava COD-reduktio olisi mahdollisimman suuri. Jätevedessä olevan orgaanisen aineksen rakenne ja koko on heterogeeninen, joten korkea COD-reduktio vaatii myös heterogeenisen huokoskokojakauman. Orgaanisen aineen koko on pienempi kuin 50 nm. Suuri makrohuokosten määrä ja toisaalta liian suuri mikrohuokosten määrä kielivät myös huonosta orgaanisen aineen sitomiskyvystä. Aquasorp MP25:stä ei ole saatu valmistajalta muuta tietoa kuin BET-luku.

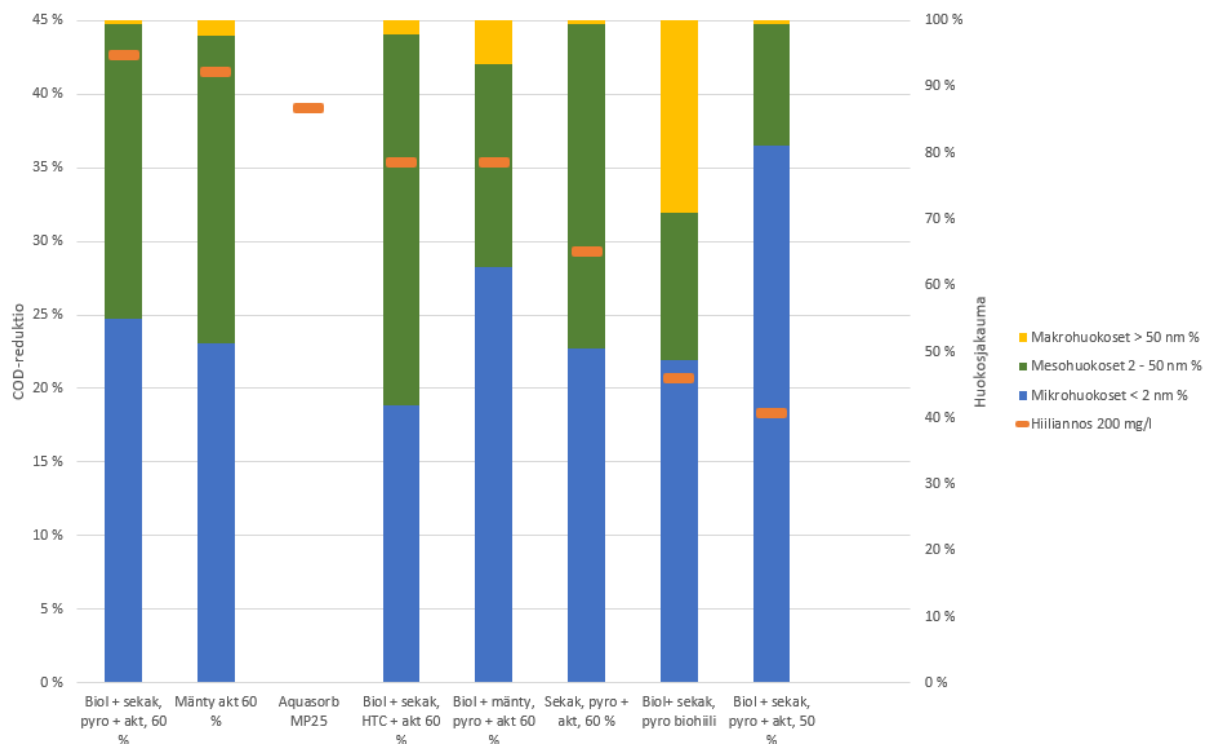


Kuva 8 COD reduktio 200 mg/l hiiliannoksella sekä käytetyn hiilen ominaispinta-ala



Kuva 9 COD reduktio 200 mg/l hiiliannoksella sekä käytetyn hiilen huokostilavuus





Kuva 10 COD reduktio 200 mg/l hiiliannoksella sekä käytetyn hiilen huokoskokojakauma

Tuloksista voidaan epävarmuustekijät huomioon ottaen tehdä seuraavat päätelmät:

- Raaka-aineella tai hiiltomenetelmällä ei ole suurta vaikutusta aktiivihiihen kykyyn sitoa COD:ia. Pelkkä hiilto tai liian alhaisessa vesihöyrymäärässä tehty aktivointi ei riitä tuottamaan hiiltä, jolla päästään hyvään COD-reduktoon.
- Reduktio kasvaa korkeammalla hiiliannoksella, mutta vain tiettyyn rajaan asti. Tiedetään, että adsorptio aktiivihiihen pintaan on tasapainoreaktio. Reaktio etenee kunnes liuoksen molekyylien ja adsorptoituneiden molekyylien konsentraatiot ovat vakiintuneet kyseisen olosuhteen mukaisiin arvoihin. Käytännössä hiilen poistoteho mitattuna (annosteltu hiili/poistettu COD) heikkenee liuoksen COD-konsentraation laskiessa tai hiiliannoksen kasvaessa.
- Suurin mahdollinen COD-reduktio aktiivihieillä tertiäärikäsitellyllä vedellä on noin 50 %. Tätä suurempi reduktio ei ole taloudellisesti kannattavaa, sillä edellisen kohdan mukaan aktiivihiihiannosta pitäisi kasvattaa suhteessa paljon.
- Korkea BET-luku, suuri huokostilavuus ja suuri mikro- ja mesohuokosten osuus kokonaistilavuudesta kertovat suuremmasta saavutettavasta COD-reduktiosta.

## 5.2.2 Metallien ja anionien liukeneminen aktiivihieistä

Sekundäärivedestä, tertiäärikäsitellystä vedestä ja osasta hiillillä käsitellyistä vesistä tehtiin laajempi alkuaineanalyysi ICP-OES tai ICP-MS tekniikalla. Samoista näytteistä mitattiin spektrofotometrillä myös liukoinen fosfori (PO<sub>4</sub>-P) ja liukoinen kokonaistyyppi (Ntot). Näytteet näihin analyyseihin otettiin samasta purkista kuin edellisen luvun COD-analyyseihin. Alkuaineanalyyseihin valittiin vain kaksi itse valmistettua hiiltä, joilla oli eri hiiltomenetelmä mutta samat raaka-aineet ja aktivointimenetelmä. Lisäksi testeihin otettiin mukaan Aquasorb MP25, josta oletettavasti liukenesi mahdollisimman vähän ainetta käsiteltävään veteen. Kaikkien kolmen analyysoitavan näytteen hiiliannos oli 200 mg/l ja veden pH hiilikäsittelyn jälkeen 5.

Taulukossa 6 on rinnakkain ravinteet sekä monialkuainemäärityksellä että spektrofotometrisesti. Fosfaatin ICP-OES määrittäjäraja oli liian korkea käsiteltäville näytteille, mutta nitraattitypen perusteella näyttää ettei typpi liiemmin kulkeudu hiilestä käsiteltävään veteen tai toisinpäin. Aktiivietelaitoksella lähes kaikki liukoinen typpi on nitraattimuodossa käsittelyn lopuksi prosessin toimiessa normaalisti, joten NO<sub>3</sub> pitoisuus kuvaa hyvin kokonaistyyppipitoisuutta. Fosforia kulkeutuu hiilestä veteen suhteellisen suuria määriä, sillä pitoisuus kasvoi 0.04 -> 0.1 mg/l HTC hiilleyllä hiilellä ja 0.04 -> 0.14 mg/l pyrolyysillä hiilleyllä hiilellä. Vaikka pitoisuudet ovat pieniä, fosforipitoisuus 2 – 3 kertaistui käsiteltävässä vedessä hiilikäsittelyn jälkeen. Alkuaineiden jakautumiseen hiilen ja veden välillä vaikuttavat erityisesti adsorptio- ja liukoisuustasapainot. Jos veden fosforipitoisuus on pieni, esim. alle 0.1 mg/l, se todennäköisesti kasvaa käsittelyn jälkeen. Jos fosforikonsentraatio liuoksessa on korkea (esim. yli 1 mg/l) voi hiili myös toimia fosforin adsorbenttina.

*Taulukko 6 Jäteveden ravinteet monialkuainemäärityksellä ja spektrofotometrisesti määritetty.*

Parametri	Hiiliannos	ICP-OES		Spektrofotometri	
		NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> -P liukoinen	Ntot liukoinen
Näyte	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Sekundäärivesi		9.3	< 2.5	0.09	
Tertiäärivesi		10	< 2.5	0.04	3.88
Aquasorb MP25		9.5	< 2.5		
Biol + sekak, HTC + akt 60 %	200	9.7	<2.5	0.1	3.75
Biol + sekak, pyro + akt, 60 %	200			0.14	4.25

Metallien ja anionien liukeneminen veteen hiilikäsittelyn yhteydessä on esitetty taulukossa 7. Etenkin biolietettä sisältävästä hiilestä voi liueta huomattavia määriä metalleja, sillä sen tuhkapitoisuus on selvästi suurin. Hiiliannos oli kaikilla kolmella hiilellä 200 mg/l. Pääasiassa tutkittavan aineen pitoisuus ei muuttunut tai laski hieman hiilikäsittelyssä. Raskasmetalleista nikkelin pitoisuus kasvoi biolietettä sisältävällä hiilellä 7.1 -> 16.9 µg/l, muiden raskasmetallien pitoisuus ei muuttunut merkittävästi. Muista metalleista mangaanin ja kobolttin pitoisuus kasvoi etenkin biolietettä sisältävällä hiilellä.

Aktiivihiihen valmistuksessa tuhkapitoisuuden nousu kertoo, että epäorgaaninen aines rikastuu hiileen. Tästä huolimatta kirjallisuudessa ei ole tutkittu metallien ja anionien kulkeutumista hiilen ja veden välillä. Näissä purkkikokeissa tehdyt analyysit osoittavat, että pelkästä kuoresta tehdyistä aktiivihielestä ei liukene merkittäviä määriä metalleja tai anioneja veteen. Biolietettä sisältävästä hiilestä liukenee kuitenkin fosforia, mangaania, kobolttia ja hieman nikkeliä. Pitoisuudet hiilillä käsitellyssä vedessä olivat kuitenkin vielä pieniä, joten hiiliä voi käyttää turvallisesti poistamaan orgaanista ainesta tertiäärikäsittelystä vedestä.

Aineiden kulkeutuminen hiilen ja veden välillä pitää kuitenkin huomioida, jos olosuhteet ja aineiden pitoisuudet hiilessä ja vedessä poikkeavat tästä työstä. Esimerkiksi alhaisempi pH lisää todennäköisesti metallien kulkeutumista veteen. Sekä adsorptio- että liukoisuustasapainot ovat edelleen myös riippuvaisia mm. liuoksen lämpötilasta

Taulukko 7 Raskasmetallien ja anionien liukeneminen veteen vedenpuhdistuskokeiden yhteydessä

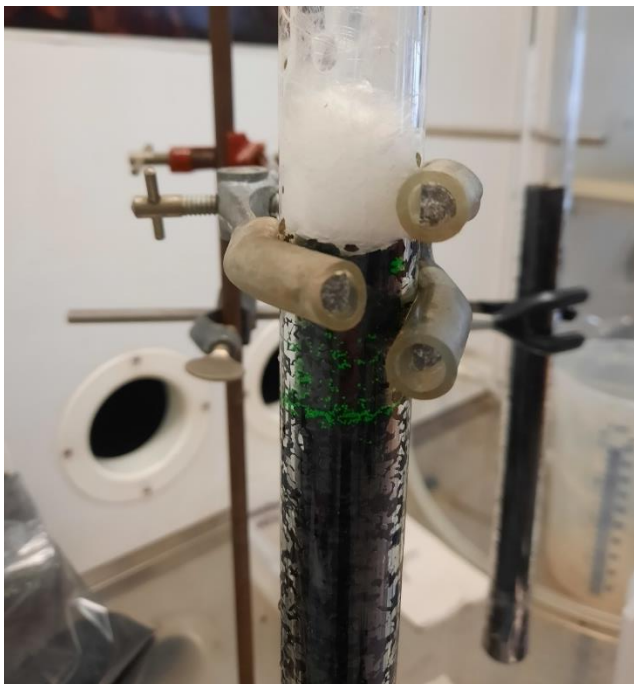
Parametri	As *	Ba *	Cd *	Co *	Cu *	Mn *	Mo *	Ni *	P *	Pb *	Sb *	V *	Zn *	Al *	Ca *	Fe *	K *	Mg *	Na *	S *	Si *	Ti	Br *	Cl *	F *	SO <sub>4</sub> *	NO <sub>3</sub> *	PO <sub>4</sub>	
Määrittämysraja	0.02	0.1	0.02	0.01	0.5	0.05	0.02	0.5	20	0.1	2	0.02	1	0.05	0.1	0.05	0.5	0.05	1	1	0.1	0.01	0.5	200	0.5	10	1	2.5	
Näyte	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Sekundäärivesi	0.85	234	1.14	0.19	16.7	0.89	5.41	7.02	124	0.25	<2	9.45	114	0.29	181	0.17	22.6	17.6	613	290	8.03	0.13	<0.5	400	<0.5	760	9.4	<2.5	
Tertiäärivesi	0.37	41.4	0.94	0.18	50.9	28.9	2	7.1	113	0.33	<2	4.38	139	7.58	200	0.08	25.9	19.2	667	469	7.67	0.12	<0.5	410	<0.5	1100	10	<2.5	
Aquasorb MP25	0.34	31	0.88	0.24	45.3	21.4	1.08	6.93	121	0.15	<2	3.39	137	5.52	188	0.07	24.4	18.2	628	434	7.47	0.13	<0.5	390	<0.5	1100	9.5	<2.5	
Männynkuori, aktivointi 60 %	0.19	32.5	0.87	0.24	61.8	231	16.5	7.68	123	0.14	<2	2.71	135	1.76	201	0.08	27.2	19.8	648	452	7.84	0.13	<0.5	430	<0.5	1100	9.6	<2.5	
Biol + sekak, HTC + akt 60 %	0.26	30.8	0.86	0.55	40.8	461	13.5	16.9	144	0.14	<2	4.28	143	3.89	198	0.21	25.5	19.2	645	455	8.26	0.12	<0.5	400	<0.5	1100	9.7	<2.5	

### 5.3 Mikromuovien poistaminen vesistä biohiilen avulla

Mikromuovien poistokokeissa keskityttiin testaamaan biohiilien kykyä pidättää erikokoisia mikromuovipartikkeleita. Aikaisemmat tutkimukset osoittivat biohiilen ilman aktivointia olevan tehokkaampi mikromuovien poistaja kuin aktivoitu biohiili. Tämän katsottiin johtuvan biohiilen isoista huokosista, mutta lisäksi syynä voi olla biohiilen rosainen pinta, johon muovipartikkelit takertuvat. Kokeissa testattiin 10 – 22 µm, 38 – 45 µm ja 425 – 500 µm muovipartikkeleiden pidättymistä biohiileen ja mikroskopoimalla tutkittiin tarkemmin pidättymismekanismia.

#### 5.3.1 Mikromuovien pidättyminen biohiileen kolonnikokeissa

Isompien 425 – 500 µm muovipartikkeleiden pidättyminen oli 100 % kaikilla testatuilla biohiilillä, kun partikkelit lisättiin hiilikolonnin päälle, kuva 11. Muovipartikkelit kulkeutuivat noin 4 – 5 cm päähän hiilikolonnin yläosasta mitattuna (hiilipatsaan korkeus 26 – 28 cm). Tämä kulkeutuminen johtui pääasiassa mikromuovien ja hiilen sekoittumisesta muovien lisäämisen yhteydessä. Kolonnien mittavasta huuhtomisesta huolimatta (1,5 - 2 l vettä yhteensä), muovipartikkelit eivät kulkeutuneet alemmas eikä ulostulleessa vedessä havaittu yhtään partikkelia. Visuaalinen tarkastelu näytti, että muovipartikkelit pakkaantuvat hiilipartikkelien välisiin koloihin ja hiili toimii fysikaalisena esteenä niiden kulkeutumiselle. Koe toistettiin sekakuoribiohiilellä sekoittamalla muovipartikkelit hiilen kanssa ennen kolonniin pakkaamista, jotta voitaisiin todeta niiden kulkeutuminen, jos partikkelit ovat tasaisemmin ja pienemmissä ryppäissä jakaantuneet hiilipatsaassa. Hiilikolonnin täytön yhteydessä ulostulleita partikkeleita lukuun ottamatta muovipartikkeleiden sitoutuminen oli edelleen liki täydellistä eli ulostulleessa vedessä ei havaittu kuin yksittäisiä muovipartikkeleita, pidättymiskyky oli 99,6 %.

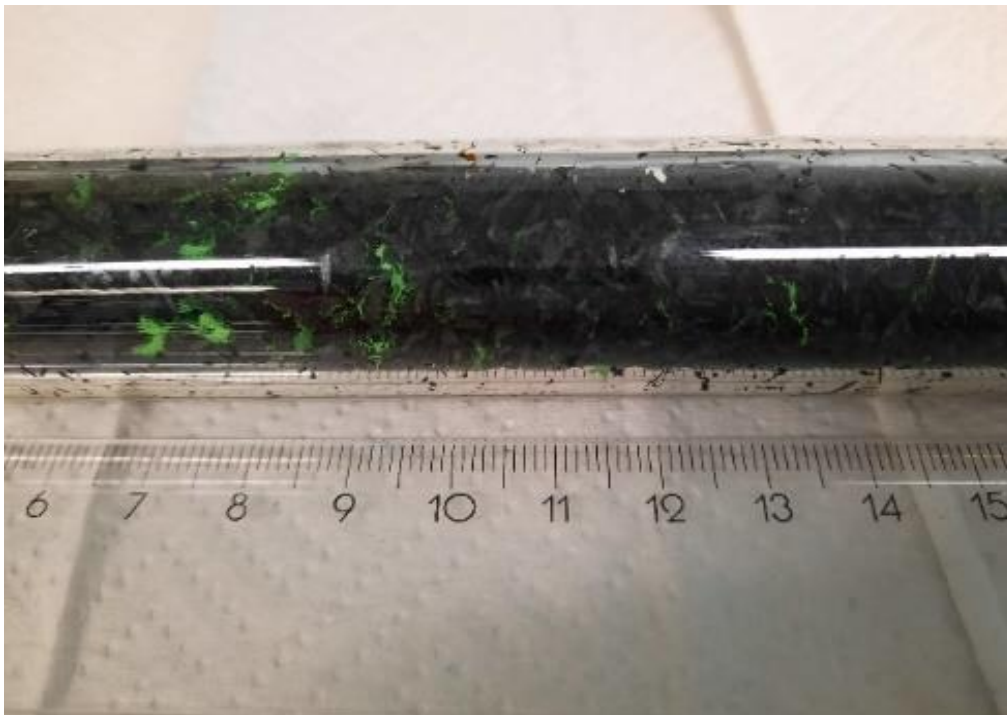


*Kuva 11. Sekakuoribiohiilen mikromuovikoe, 425-500 µm muovipartikkelit*

Pienempien 38-45 µm muovipartikkeleiden kokeet suoritettiin sekakuoribiohiilellä vastaavasti kuin isojen partikkeleiden kokeet eli kaatamalla muovit hiilipatsaan päälle ja sekoittamalla hiilen sekaan. Männynkuorihiihällä ja kuusihiihällä koe suoritettiin vain kaatamalla muovit hiilipatsaan päälle. Selkeä ero havaittiin partikkeleiden kulkeutumisessa. Sekakuorihiihällä kokeessa, jossa muovipartikkelit kaadettiin hiilipatsaan päälle, kulkivat partikkelit välittömästi noin 13 cm matkan kun hiilikerroksen korkeus oli n 30 cm. Muoveja huuhdottiin 50 ml vesimäärillä kerrallaan ja noin 1 l huuhtelun jälkeen muoveja havaittiin silmin noin 20 cm:n

päässä hiilipatsaan yläpäästä. Muovien kaadon yhteydessä ulostulleessa vedessä havaittiin jonkin verran partikkeleita, joka voi johtua niiden karkaamisesta hiilipatsaan sivusta. Muutoin huuhtelun yhteydessä partikkeleita ei silmin havaittu ulostulleessa vedessä. Muovipartikkelit kerääntyivät hiilirakenteen koloihin samoin kuten isommillakin partikkeleilla. Kun muovipartikkelit sekoitettiin hiilen kanssa ennen huuhtomista, havaittiin jonkin verran muovipartikkeleiden ulostuloa hiilen pakkaamisen yhteydessä. Varsinaisten huuhtelujen yhteydessä muovien ulostuloa ei kuitenkaan silmin havaittu.

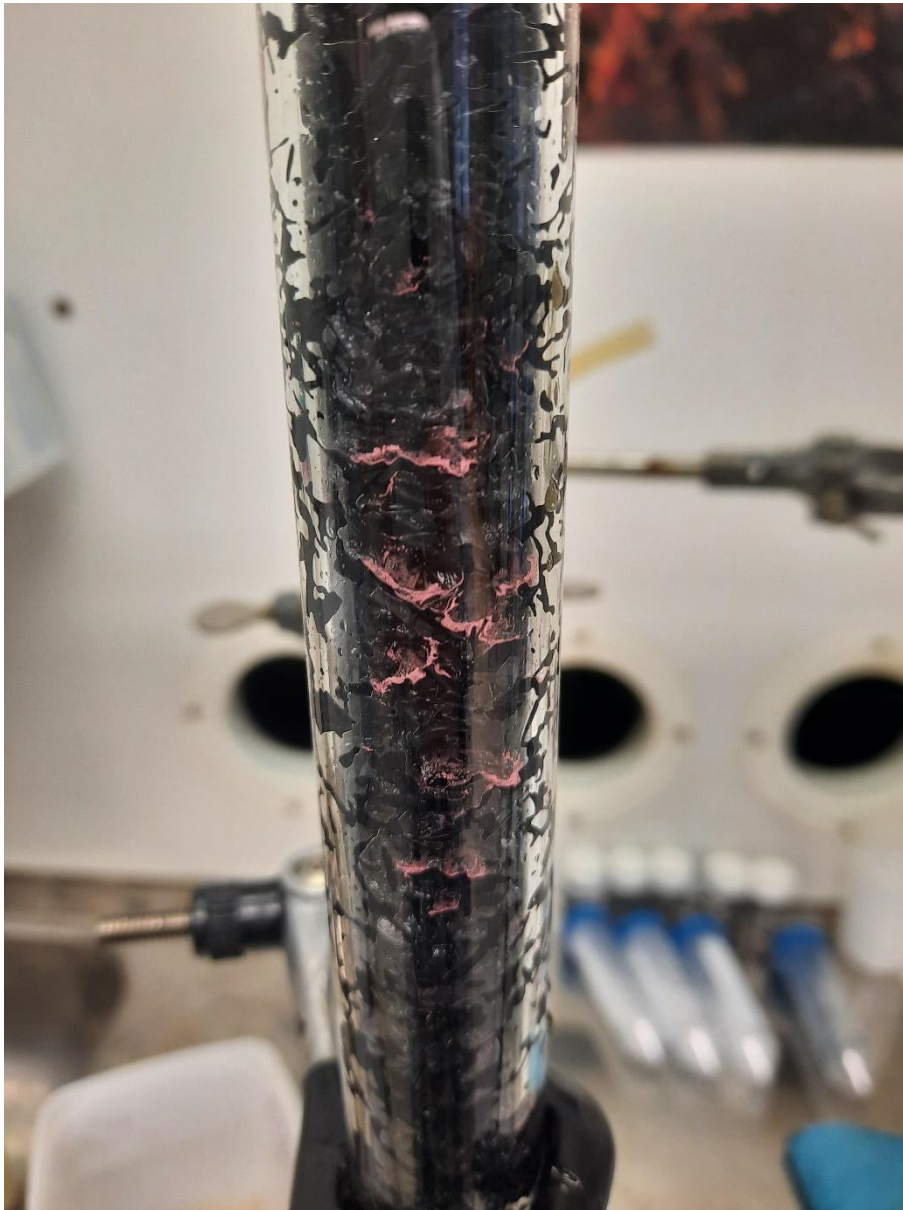
Kuusibiohiilellä koe 38 – 45  $\mu\text{m}$  muovipartikkeleilla suoritettiin aluksi käyttämällä lasivillaa hiilipatsaan yläosassa biohiilen sekoittumisen välttämiseksi. Muovien lisäämisen yhteydessä muovipartikkelit kulkivat noin 2 cm matkan alaspäin. Tämän jälkeen silmin havaittavia partikkeleita näkyi noin 4 – 5 cm hiilipatsaan yläosasta mitattuna, kuva 12. Hiilen ja muovin sekoittumisen vaikutuksen havaitsemiseksi lasivilla poistettiin. Tällöin veden sekoittaessa hiilipatsasta kolonnin yläosassa, partikkelit lähtivät jälleen veden mukana liikkeelle ja kulkeutuivat visuaalisesti tarkasteltuna noin 13 – 14 cm:n päähän hiilipatsaan yläosasta. Mikroskooppikokeissa muovipartikkeleita havaittiin kuitenkin myös aivan kolonnin alaosasta otetussa hiilinäytteessä, mutta ulostulleessa vedessä niitä ei havaittu. Männynkuorihiihillä koe suoritettiin ilman lasivillaestettä hiilipatsaan päällä, jolloin hiili ja muovipartikkelit siis sekoittuivat joka huuhtelukerralla. Tulos männynkuorihiihillä oli kuusihiihen kaltainen, visuaalisesti tarkasteltuna partikkeleita nähtiin noin 17 cm:n päässä hiilipatsaan yläosasta mitattuna. Hiilen sekoittuminen muovien kanssa joka huuhtelukerralla tuntui siis tehostavan muovien kulkeutumista.



*Kuva 12 Kuusibiohiileen pidättyneet 38-45  $\mu\text{m}$  mikromuovit*

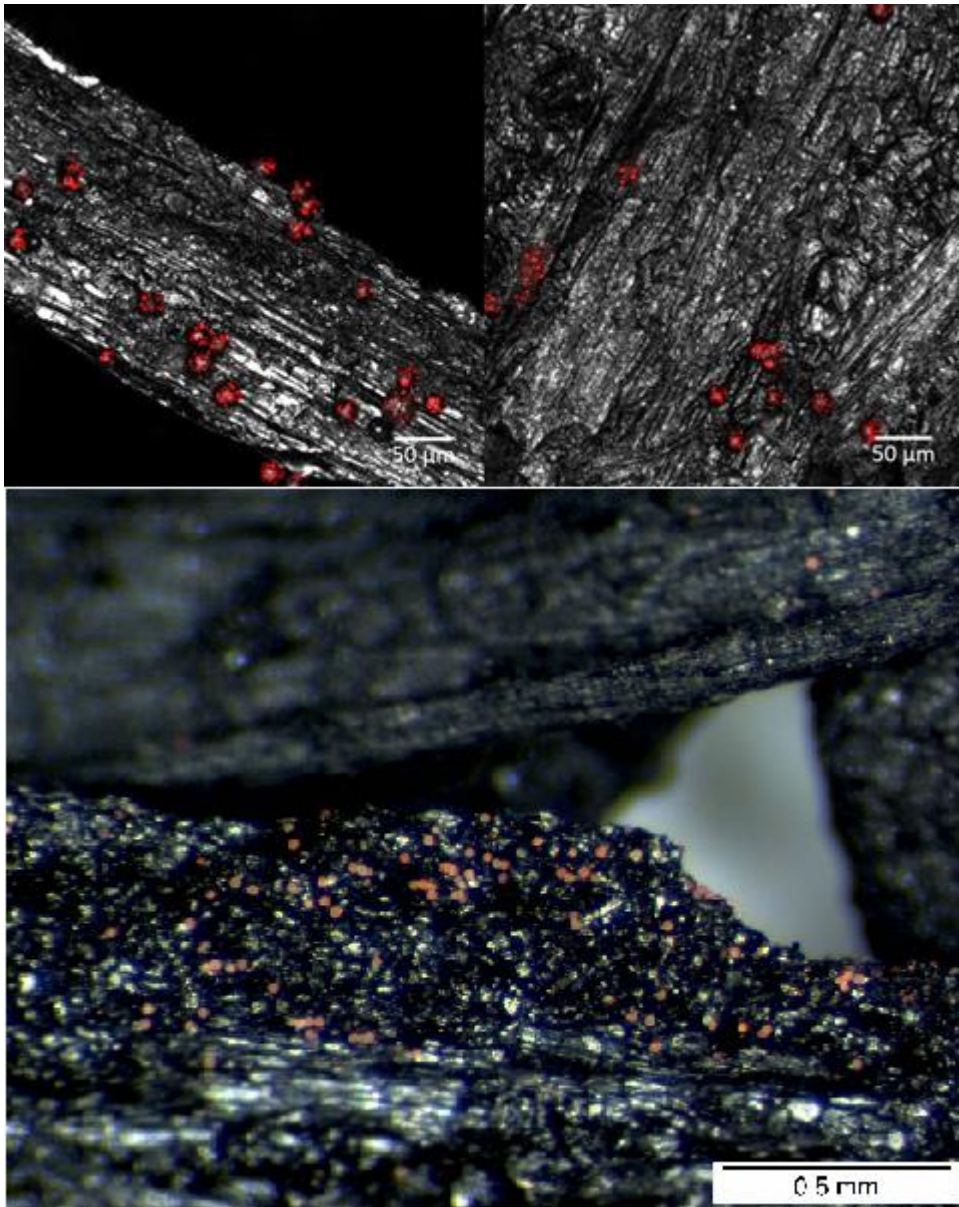
Pienimmillä testatuilla, 10 – 22  $\mu\text{m}$  mikromuovipartikkeleilla havaittiin silmämääräisesti nopeampaa huuhtoutumista kolonnissa alaspäin verrattuna suurempiin partikkeleihin. Kahden ensimmäisen 50 ml:n huuhtelun yhteydessä havaittiin noin 6 cm etenemä, lopussa partikkeleita voitiin havaita noin 20 cm päässä hiilipatsaan yläreunasta (hiilipatsaan korkeus 33 cm), kuva 13. Ulostulleessa vedessä ei havaittu muovipartikkeleita, mutta on mahdollista partikkeleiden pienestä koosta johtuen ettei yksittäisiä mikromuoveja havaittu. Koe suoritettiin pelkästään sekakuoribiohiilellä.





*Kuva 13 10-22  $\mu\text{m}$  mikromuovipartikkelien pidättyminen sekakuoribiohiileen*

Muovien pidättymismekanismia biohiilen pinnalle tutkittiin konfokaalimikroskoopin avulla, kuva 14. Kuvia otettiin pidättyneistä 38 – 45  $\mu\text{m}$  ja 10 – 22  $\mu\text{m}$  partikkeleista, koska suurimmat mikromuovipartikkelit eivät pidättyneet hiilen koloihin tai pinnalle vaan rapisivat hiilen pinnalta pois hiilikolonia purettaessa ja hiilien kuivussa. Pienet partikkelit pysyivät hiilen pinnalla kuivumisesta huolimatta. Mikroskoopin avulla otetuissa kuvissa nähdään mikromuovien kulkeutuvan hiilen pinnalla oleviin rakosiin, joihin ne tehokkaasti pysyivät pidättymään. Muovit sitoutuivat sen lisäksi myös suhteellisen sileälle pinnalle, jolloin biohiilen pinnan karheus todennäköisesti auttoi niitä pysymään paikoillaan.



*Kuva 14 Konfokaalimikroskooppikuva 10-22 µm mikrovuovipartikkeleiden pidätyksestä biohiilen pintaan ja pinnan koloihin yllä, sekä stereomikroskooppikuva samasta partikkelikoosta alempana.*

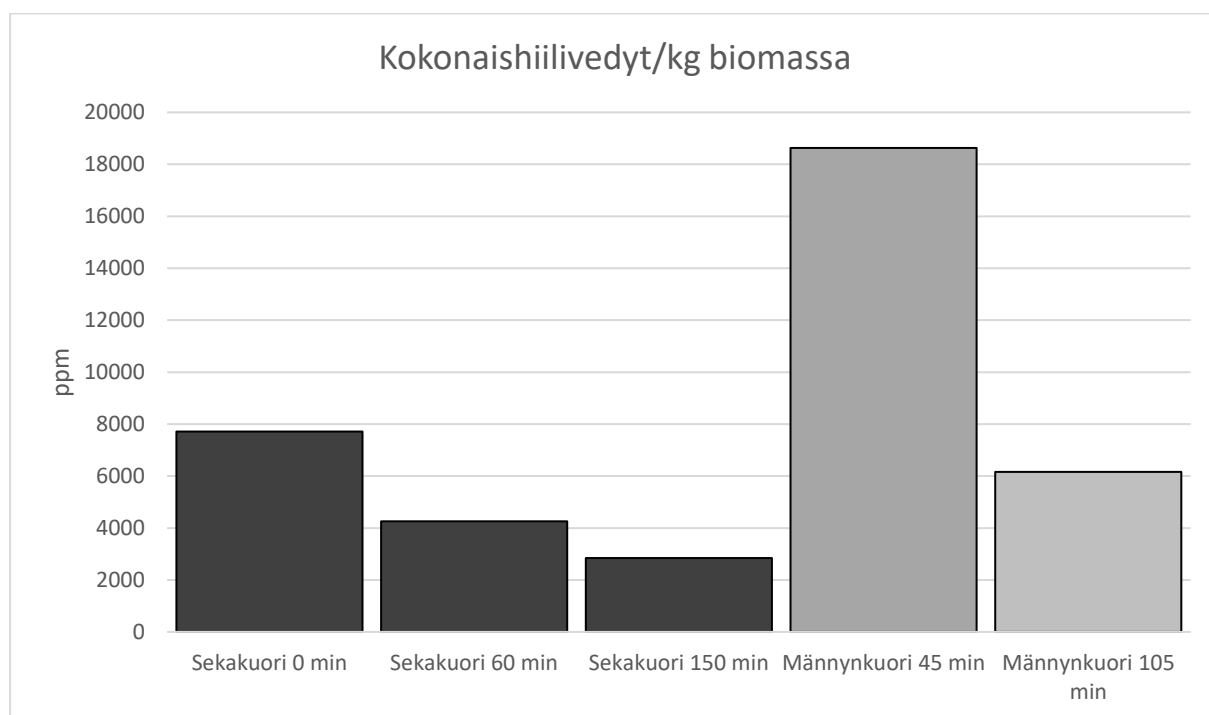
Yhteenvedona tuloksista voidaan päätellä, että biohiili sellaisenaan on tehokas mikromuovien pidättäjä kummallakin kokoluokalla. Isommilla partikkeleilla fyysikaalisena barrierina toimiminen estää muovien liikkumisen hiilipatsasta alas veden mukana. Pienemmät partikkelit pystyvät kulkeutumaan pidemmän matkan hiilipartikkeleiden välistä, mutta niillä on myös yhtäläinen pidätysmekanismi isojen kanssa eli ne kerääntyvät hiilien välisiin koloihin. Mikäli hiili pääsee sekoittumaan muovien kanssa, kulkeutuvat muovipartikkelit tehokkaammin hiilessä, koska hiilipartikkelit asettuvat uusiin asentoihin ja päästävät näin koloihin jääneet mikromuovit etenemään. Tästä huolimatta edes pienimmät partikkelit eivät suurissa määrin poistuneet kolonnista. Pienen koon vuoksi joitain partikkeleita todennäköisesti jäi ulostulleesta vedestä havaitsematta. Retentiota tapahtui kuitenkin hiilipatsaan alaosissakin, missä ei havaittu samanlaista koloihin kertymistä.

## 5.4 Pyrolyysikaasujen koostumus ja terva-analyysien tulokset

### 5.4.1 Pyrolyysikaasun koostumus

Hiillettävästä biomassasta saatavan kaasun koostumus ja saanto riippuu pääasiassa biomassan hemiselluloosa, selluloosa ja ligniinipitoisuuksista (Crombie & Mašek, 2014). Nämä komponentit hajoavat eri lämpötiloissa, joista hemiselluloosa hajoaa noin 200-375 °C lämpötilassa, selluloosa välillä 250 – 380 °C ja ligniini lämpötilassa 180 – 550 °C. Lämpötilan ja biomassan koostumuksen lisäksi vaikutusta kaasun määrään ja koostumukseen on hiillossa käytettävällä lämmitysnopeudella sekä biomassan partikkelikoolla (Crombie & Mašek, 2014).

Tässä työssä kokonaishiilivetyjen määrä suhteutettuna hiilletyn kuorimassan määrään oli korkeampi männynkuorella kuin sekakuorella (kuva 15). Tämä johtuu todennäköisesti materiaalien koostumuseroista. Männynkuoriraaka-aine on homogeenisempää sisältäen puhtaasti kuorta, kun taas sekakuori sisälsi männyn- ja kuusenkuorta, mutta myös muita puunosia. Sekakuori oli myös männynkuoreen nähden tuoreempaa ja sisälsi pienempää partikkelia kuin männynkuori. Pienemmän partikkelikoon pitäisi nopeuttaa ja lisätä kaasuntuotantoa, johtuen nopeammasta lämmönsiirrosta partikkelin läpi, mutta sitä ei tässä työssä voitu havaita.



Kuva 15 Kokonaishiilivetyjen määrä hiillon eri vaiheissa

Kummallakin raaka-aineella suurimmat hiilivetypitoisuudet antoivat metaani, etaani, eteeni, propaani ja propeeni (taulukko 8). Raskaampia hiilivetyjä syntyi myös, mutta vähemmissä määrissä. Hiilivetyjen koostumuksissa ei muutenkaan havaittu suuria eroja, koska sekakuori ja männynkuori ovat kuitenkin hyvin samantyyppisiä materiaaleja. Työssä ei kuitenkaan analysoitu kuorimateriaalien selluloosa- eikä ligniinipitoisuuksia, joten tarkempaa analyysia kaasuanalyysien tuloksista ei voida tehdä. Analyysit osoittivat kuitenkin, että erilaisten kuorimateriaalien välillä voi olla eroja syntyvän kaasunmäärään liittyen ja aihe edellyttää tarkempaa jatkotutkimusta.

Taulukko 8. Hiilivetyjen koostumus seka- ja männynkuorilla hidas pyrolyysissa eri hiiltoajankohtina. Pitoisuudet per kg biomassassa.

Yhdiste	Sekakuori 0 min ppm	Sekakuori 60 min ppm	Sekakuori 150 min ppm	Männynkuori 45 min ppm	Männynkuori 105 min ppm
Metaani (CH <sub>4</sub> )	5036	3667	2674	15920	5771
Etaani (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	631	335	96	1690	229
Eteeni (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	440	62	18	255	26
Propaani (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	334	47	5	232	13
Propeeni (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	415	35	5	130	0
Syklopropaani (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0	0	0	0	6
Iso-Butaani (Iso C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	12	2	1	9	0
N-butaani (N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	59	9	1	34	1
Propadieeni (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	0	0	0	0	0
Asetyleeni (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0	0	0	0	0
Trans-2-Buteeni (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	33	4	0	14	1
1-Buteeni (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	106	6	1	12	1
Isobuteeni (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	91	6	1	18	1
Iso-Pentaani (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	7	1	1	3	0
Pentaani (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	23	5	1	14	1
1.3-Butadieeni (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	17	1	0	1	0
1-Penteeni (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	25	3	0	6	1
Sykloheksaani (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0	0	0	1	0
Metyylisykloheksaani (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )	95	4	1	4	1
Bentseeni (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	137	4	1	71	24
Tolueeni (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	4	9	11	51	31
C-4 *	20	3	0	10	0
C-5 *	50	6	1	16	1
C-6 *	84	20	3	69	10
C-7 *	39	16	9	46	16
tunnistamattomat	13	13	13	8	8
C4-C7	13	0	0	8	8
	14	0	0	8	8
	14	0	0	0	0
Summa	7713	4257	2844	18631	6160

## 5.4.2 Terva-analyysien tulokset

Terva-analyyseilla pyrittiin vertailemaan perinteisillä menetelmillä valmistettujen tervojen koostumusta hidaspyrolyysillä syntyvän tervan koostumukseen käyttäen kaasukromatografia-analyysia apuna. Tervaa käytetään edelleen esimerkiksi perinnerakennusten puurakenteiden suojaamisessa. Hidaspyrolyysistä pystytään kondensoituvita kaasuista ottamaan huomattava määrä tervajaetta talteen ja tämän tervajakeen soveltuvuus perinteisten hautatervojen korvaajaksi rakennusten suojaamisessa voi olla yksi kiinnostava hidaspyrolyysitervan käyttökohde.

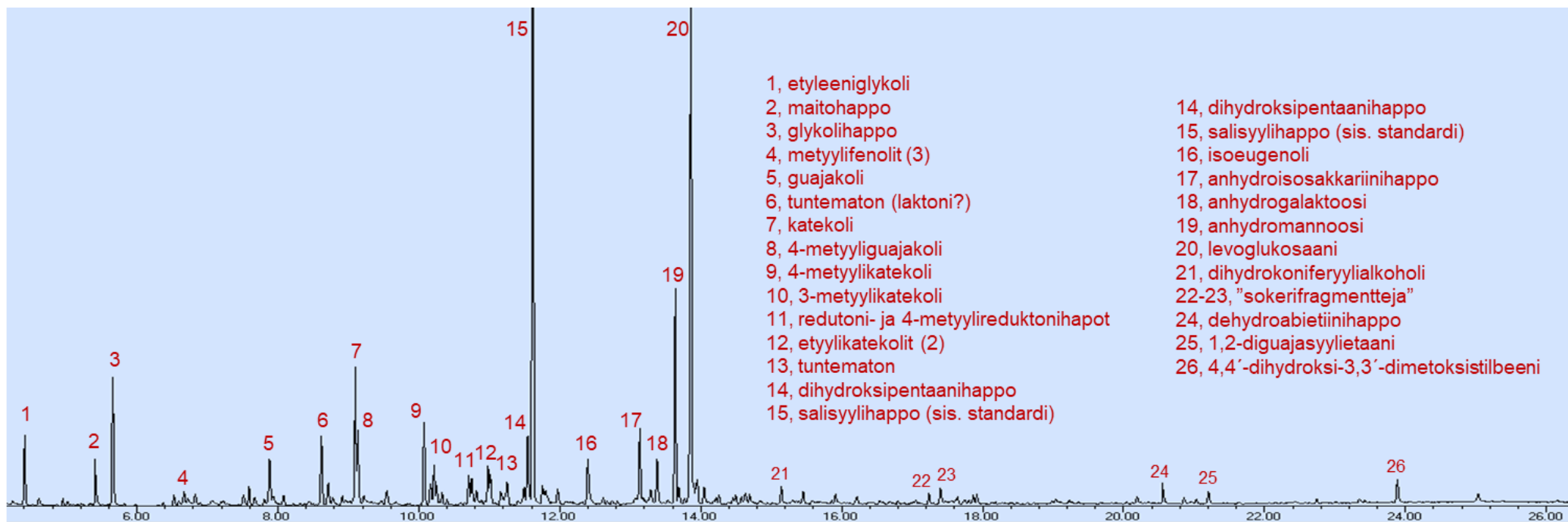
Taulukon 2 mukaisista tervanäytteistä todettiin käytetyllä menetelmällä noin 50 – 100 pienimolekyylistä yhdistettä, joista kunkin näytteen kohdalla pyrittiin kaasukromatografiin liitetyn massaspektrin avulla tunnistamaan 25 runsaimpaa esiintynyttä yhdistettä (taulukko 9). Näiden osuudet vastasivat karkeasti jopa 90 – 85 % kaikkien analyysissä havaittujen yhdisteiden osuuksista. Kuvassa 15 on esimerkkinä esitetty tervanäytteen 7 (kuusiterva) analyysistä saatu kromatogrammi keskeisine tunnistuksineen.

Taulukosta 9 havaitaan, esiintyy eri tervanäytteiden koostumuksissa hyvinkin huomattavaa vaihtelua, mitä tulee GC–MS-tekniikalla (trimetyylisilyloinnin jälkeen) havaittaviin yhdisteisiin. On syytä huomata, että tällä tavoin analyysien ulkopuolelle jäävät kuitenkin sekä kaikkein haihtuvimmat yhdisteet (kuten metanoli, etikkahappo, furfuraali, ym), samoin kuin hartsihappoja tai triterpeenejä raskaammat ja vähemmän haihtuvat yhdisteet, samoin kaikki oligomeerinen ja polymerisoitunut materiaali. Nyt seurattujen yhdisteiden osuus vaihteli 8 – 33 %:n välillä, ollen pienimmillään kiinalaisen tervanäytteen kohdalla.

Pyrolyysitervat 1 ja 2 sisälsivät runsaasti pienimolekyylisiä fenolisia yhdisteitä (vrt. Hagner et al. 2018), mutta jonkin verran myös havupuille tyypillisiä hartsi- ja rasvahappoja. Tervanäytteille 3 – 6 tunnusomaista oli hartsihappojen huomattava määrä, minkä lisäksi näissä oli todettavissa myös lukuisia neutraaleja diterpeenejä, lähinnä hartsihappojen dekarboksyloitumisen seurauksena. Kuusitervassa 6 oli muista näytteistä poiketen todettavissa hyvin paljon polaarimpia hiilihydraattiperäisiä yhdisteitä, eritoten levoglukosaania (anhydroglukoosia).

Ainoastaan kiinalaisen tervan (nro 6) kohdalla jäi kohtalaisen suuri osuus todetuista yhdisteistä tunnistamatta (n. 21 %). Kyseessä näyttää kuitenkin olevan joko käytetyille puulajille tai prosessiolosuhteille mahdollisesti tyypillisiä yhdisteitä (todennäköisesti erilaisia diterpeenejä tai niiden reaktiotuotteita) joita ei muista näytteistä todettu. Tässä oli myös lukuisia seskviterpeenejä, toisin kuin muissa näytteissä.

Kuoritervojen soveltuvuus puunsuoja-aineeksi vaatisi käytännön kokeen suoritusta, mutta analyysien perusteella erot kemiallisen koostumuksen suhteen eivät ole dramaattisen suuret. Tervan kemiallinen koostumus voi vaihdella raaka-aineen lisäksi sen mukaan missä lämpötilassa tervanäyte on kerätty, ja se osaltaan todennäköisesti on aiheuttanut tuloksissa näkyviä koostumuseroja. Jatkotutkimuksissa olisi hyödyllistä kerätä tervanäytteitä useammasta lämpötilasta, jolloin saataisiin tarkempi kuva tervan kemiallisen koostumuksen vaihteluista pyrolyysiprosessin aikana.



Kuva 15. Kromatogrammi tervanäytteen 7 GC-MS-analysistä.



*Taulukko 9. Tutkituista tervanäytteistä GC–MS-menetelmällä tunnistetut runsaimmat pienimolekyyliset yhdisteet ja niiden keskinäiset suhteelliset osuudet (%), sekä kyseisten yhdisteiden osuudet koko tervanäytteistä (%). 1: Männynkuoriterva, 2: Sekakuoriterva, 3: Männynkantoterva, retortti-tai tynnyripoltettu 4: Männynkantohautaterva, 5: Männynkantohautaterva, bunkkeripoltettu, 6: Sekapuuterva, Kiina, 7: Kuusiterva*

Yhdisteryhmä/yhdiste	1	2	3	4	5	6	7
<b>Alifaattiset polaariset yhdisteet</b>							
Etyleeniglykoli							2,7
Glykolihapo							6,5
Glykolaldehydi							4,8
Reduktonihappo							1,7
4-Metyylireduktonihappo							1,6
Dihydroksipentaanihapo	2,9	3,5					3,0
Anhydroisosakkariinihapo	0,6						4,4
Anhydrogalaktoosi							2,5
Anhydromannoosi			1,6				9,8
Levoglukosaani	2,4	1,6	4,8				26,9
<b>Fenoliset yhdisteet</b>							
Fenoli	6,1	5,2					2,5
2-Metyylifenoli	2,5	2,8					
3-Metyylifenoli	2,9	2,6					
4-Metyylifenoli	2,9	3,7					
Dimetyylifenoli	1,2	1,5					
Guajakoli	7,1	8,7		0,8	0,9		2,3
Kreosoli (4-metyyliguajakoli)	3,8	18,1		4,5	4,2		3,4
4-Etyyliguajakoli	2,0	2,9		2,2	1,5	2,5	1,0
Eugenoli		1,8					3,2
Katekoli	15,3	1,2	1,7	1,9	1,4	1,6	6,8
4-Metyylikatekoli	12,2	11,2	1,5	1,5	1,2	1,2	4,2
3-Metyylikatekoli	6,1	5,3		1,5		2,5	1,3
Dimetyylikatekoli	1,2	1,4					
Etyylikatekolit	6,2	3,7					3,8
4-Propyylikatekoli	1,2	2,1					
Hydrokinoni		2,4					
4,4'-Dihydroksi-3,3'-dimetoksisstilbeeni							1,5
<b>Terpeenit ja rasvahapot</b>							
3-Kareeni			1,6				
Monoterpeenialkoholit			3,1	4,2	3,3	2,0	
Seskviterpeenit						11,6	
Neutraalit diterpeenit			10,6	13,9	27,3	4,7	
Sekodehydroabietiinihapo			1,5	1,6	1,9		
Pimaarihapo			5,4	7,4	3,3		
Palustriinihapo			4,5	2,3	1,6		
Dehydrodehydroabietiinihapo	0,9		3,0		2,2		
Dehydroabietiinihapo	9,6	10,7	37,4	29,5	36,0	16,9	1,2
Abietiinihapo			13,7	20,8	8,2	2,2	
Neoabietiinihapo		2,1	2,8	2,5	1,2		
Muut hartsihapot			3,9		4,3		
Palmitiinihapo	1,3	1,6				2,3	
Linolihapo				1,7		9,8	
Öljyhapo	3,4	1,6	1,9	2,5	1,4	15,0	
Elaidiinihapo	1,5						
Steariinihapo						4,4	
Eikosaanihapo	1,0						
Dokosaanihapo	3,5					1,9	
<b>Tuntemattomat</b>	1,9	4,3	1,2	1,1		21,3	5,0
<b>Yhdisteiden osuus koko näytteestä, %</b>	<b>14</b>	<b>17</b>	<b>28</b>	<b>25</b>	<b>33</b>	<b>8</b>	<b>27</b>



## 5.6 Elintarviketeollisuuden ja biokaasun tuotannon jätevirtojen kompaktointi

Työssä testattiin märkähiiltomenetelmää myös elintarvikesivuvirran sekä biokaasun tuotannon mädätejäännöksen käsittelyyn. Elintarviketeollisuuden sivuvirraksi valikoitui tärkkelyksen valmistuksessa syntyvä väkevöity solumassa (biokali) ja rehujae. Märkähiiltokokeet suoritettiin samoissa olosuhteissa kuin biolietehiillot. Märkähiilto suoritettiin erikseen solumassalle ja mädätejäännökselle sekä solumassan ja rehujakeen sekoitukselle (1:1 kuiva-ainetta kohden) ja mädätejäännöksen ja sekakuoren sekoitukselle (1:1 kuiva-ainetta kohden), kuva 16.



*Kuva 16 Perunan solumassan ja rehujakeen sekoituksesta valmistettu märkähiili vasemmalla ja mädätejäännöksestä valmistettu märkähiili oikealla. Elintarvikenäytteiden toimitus: Satafood kehittämissyhdystys ry, mädätejäännös: Gasum Oy.*

Mädätejäännöksen hydrohiilisaanto sellaisenaan sekä kuoren sekoitettuna oli korkea, mutta tuhkapitoisuudet olivat suuria (taulukko 10). Kuoren sekoitus mädätteeseen pienensi tuhkan määrää ja kasvatti hiilipitoisuutta, mutta tuhkapitoisuus jäi edelleen melko korkeaksi. Myös perunan solunesteen tuhkapitoisuus oli hyvin korkea. Rehujakeen sekoitus solunesteen kanssa laski tuhkapitoisuuden kuitenkin hyvin alas, mutta myös hiilisaanto laski alle puoleen. Rehujakeen lisäys solumassaan kasvatti kuitenkin tuotetun märkähiilen hiilipitoisuutta huomattavasti.

Solunesteen ja rehujakeen sekoitusta lukuun ottamatta märkähiiltoon testatuista raaka-aineista saatiin siis tuotettua kohtalaisen hyvillä saantoarvoilla typpipitoista biohiiltä (esim kuva 16). Hydrohiilet voisivat mahdollisesti toimia kasvien typenlähteinä maaperässä samalla kun lisäävät maa-aineksen hiilivarastoja. Suuret tuhkapitoisuudet aiheuttavat kuitenkin varauksen niiden käytölle. Tuhkan sisältämät metallipitoisuudet voivat ylittää lannoitteille annetut raja-arvot, mikä voisi estää niiden käytön. Tämän lisäksi syntyvän nestejakeen kemiallinen koostumus ja sen käyttö- tai hävittämismahdollisuudet tulisi selvittää. Joka tapauksessa märkähiiltomenetelmä on testatuille jäte- ja sivuvirroille sopiva käsittelymenetelmä, jolla hiili saadaan sidottua kiinteään muotoon, jolla voi olla potentiaalisia käyttökohteita esimerkiksi maataloudessa tai vaikkapa aktiivihiihen valmistusmateriaalina.

Taulukko 10 Elintavikesivuvirralla ja mädätejäännöksellä suoritettujen märkähiiltokokeiden tulokset.

	saanto	C	H	N	S	O	tuhka
	%	p-%	p-%	p-%	p-%	p-%	p-%
HTC-hiili mädätejäännös	56,1	36,4	4,2	2,9	3,5	16,4	45,4
HTC hiili mädäte + sekakuori 1:1 kap	41,5	51,9	5,0	3,4	2,9	17,8	24,4
HTC-hiili rehujae + soluneste 1:1 kap	10,1	71,0	6,5	5,4	0,6	12,2	4,0
HTC hiili soluneste, biokali	28,9	36,5*	3,7*	4,1*	5,0	7,7**	43,0*

\* Keskiarvo kahdella eri analysilaitteella saadusta tuloksesta; \*\*happipitoisuus laskettu erotuksena (100%- (C%+H%+N%+S%+tuhka%)); kap = kuiva-ainepitoisuus

### 5.6.1. Raaka-aineet (maatalouden jätevirran haaste ja potentiaali)

Suomessa syntyy vuosittain merkittäviä määriä märkiä raaka-ainesivuvirtoja, kuten lanta- ja jätevesilietteet, biokaasun mädätejäännökset ja elintarviketeollisuuden jätteet, joiden hyödyntäminen on haasteellista. Vuoden 2017 arvion mukaan eläinteollisuudesta syntyviä lantajakeita syntyy jopa 10 miljoonaa tonnia vuosittain (Marttinen ym., 2017). Nämä sivuvirrat sisältävät ravinteita ja hiiltä, jotka oikealla käsittelyllä voitaisiin ottaa hyötykäyttöön esimerkiksi mineraalilannoitteiden korvaajana ja maanparanneaineena. Märkähiiltomenetelmällä pystytään muuttamaan märkien raaka-aineiden sisältämä hiili pysyvämpään muotoon ja samalla sitoa osa ravinteista myös hiileen. Menetelmä voisi siis lisätä merkittävästi maataloudessa tapahtuvaa hiilensidontaa maaperään, mikä puolestaan edistäisi Suomen hiilineutraliustavoitteita. Märkähiillosta muodotuvaa nestejätettä voidaan mahdollisesti myös hyödyntää biokaasun tuotannossa (Seppälä 2018) tai kasviravinteiden lähteenä. Hidaspyrolyysihiiltä on tutkittu maanparannusaineena aktiivisesti viime vuosikymmenen aikana, mutta märkähiilen todellinen potentiaali on vielä tarkemman tutkimuksen kohde tulevina vuosina.

## 6. Biohiilen teollinen potentiaali

Biohiilen teollista potentiaalia on pyritty arvioimaan valmistuskustannuksien perusteella. Sivuja jätevirroista valmistettunakin merkittävimmäksi kustannustekijäksi tulee raaka-aineen hinta, joka määräytyy Suomen oloissa ko. virtojen kysynnästä biopolttoaineina ja/tai niiden raaka-aineina. Hintatasot osoittavat että biohiiltä ei ole kannattavaa valmistaa pelkästään energian tuottamiseksi, koska markkinoilla on runsaasti halvempia polttoaineita. Muissa loppukäytöissä biohiilen funktionaaliset ominaisuudet vaikuttavat biohiilen arvoon ja siitä saatavaan myyntihintaan.

### 6.1 Valmistus HTC:llä

HTC:n käyttö biohiilen valmistuksessa soveltuu parhaiten kosteiden aineiden käsittelyyn. Sellutehtaan biolietteestä voidaan esim. valmistaa HTC:llä biohiiltä. Todettiin kuitenkin, että koska sellutehtaan massataseen perusteella kuorta syntyy, sellutehtaan prosessista riippumatta, huomattavan paljon enemmän kuorta kuin biolietettä näiden sivuvirtojen

yhdistäminen nostaa sekoituksen kuiva-aineen tasolle, josta esikuivatuksen jälkeen voidaan bioliete/kuori-sekoitukselle käyttää pyrolyysiä biohiilen tuottamiseksi. Sellutehtaan arvioitu massatase on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11 Arvio kuoren ja biolietteen suhteesta sellutehtaalla

<i>Biolietettä syntyy sellunvalmistuksessa</i>	<i>10 kg BD/t sellua</i>
<i>Sellutehtaan puunkäyttö</i>	<i>5,6 m<sup>3</sup> puuta/t sellu</i> <i>- josta haketta arvilta 15%</i>
<i>---&gt; kuorellista puuta</i>	<i>4,8 m<sup>3</sup> puuta/t sellu</i>
<i>Kuorta 12% puusta</i>	<i>0,57 m<sup>3</sup> kuorta/t sellu</i>
<i>Männyn kuoren kuivatuoretiheys</i>	<i>300 kg/m<sup>3</sup></i>
<i>&gt; Kuorimäärä sellutehtaalla</i>	<i>171 kg kuorta BD/t sellu</i>
<b>➔ Kuori/biolietesuhde<sup>1)</sup></b>	<b>17 kg kuorta/kg biolietettä</b>

1) Biolietteen määrä sekä sellutehtaan puunkäyttö ja hakeosuus ovat tehdas- ja prosessikohtaisia. Taulukon luvut ovat esimerkkiarvoja.

Jos oletetaan, että sellutehtaan energiataseen ylläpitämiseksi tulisi polttaa noin 50 % kuoresta, kuorta pyrolyysiin käytettäväksi jää edelleen arviolta 7 – 11 kertaa enemmän kuin biolietettä. Kuoren määrään, ja siten kuoren ja biolietteen suhteeseen, vaikuttaa tehtaan tuotevalikoima (tuotetaanko myös koivusellua), hankitun hakkeen määrä sekä tehtaan energiataseen edellyttämä kuorimäärä. Johtopäätöksenä on että HTC ei ole ensisijainen vaihtoehto biohiilen tuottamiseksi, jos valmistukseen on tarjolla huomattavasti suurempi määrä kuorta.

## 6.2 Valmistus hidaspYROLYYSILLÄ

### Raaka-aineet

HidaspYROLYYSI (kuivatislaus), eli raaka-aineen hiilto, suoritetaan hapettomassa tilassa korkeassa n. 400 – 500 °C lämpötilassa. Valmistettaessa laboratoriossa biohiiltä hidaspYROLYYSILLÄ raaka-aineena käytettiin männynkuorta ja kuori/biolieteseosta. Balas<sup>®</sup>-simuloinnin avulla tutkittiin eri kuori/bioliete-seoksien seossuhteiden vaikutusta sellutehtaan massataseisiin ja energiankulutukseen sellutehtaan koon funktiona.

### Kapasiteetti

Sellutehtaan biolietteen (kuiva-aine 11,5 %) tuotto ei vaihtelee oleellisesti. Tyypillisellä keskikokoisella esimerkisellutehtaalla voidaan arvioida biolietettä kuiva-aineena mitattuna muodostuvan noin 16 tonnia vuorokaudessa. Arvio vastaa kirjallisuudessa (Valmet 2016) esitettyä näkemystä, jonka mukaan biolietteen määrä valmistettua sellutonna kohti riippuu tehtaan jätevesikuormasta ja on valkaistuille ja valkaisuomattomille selluille tyypillisesti 5 – 10 kg ka/ADT. Keskikokoinen sellutehdas, jonka kapasiteetti on n. 700 000 ADT/v, tuottaa biolietettä n. 10 – 20 t ka/pvä. Neljälle erikokoiselle sellutehtaalle tehtiin massa- ja energiataselaskenta pitäen biolietteen määrän vakiona, n. 9,2 kg/t sellu. Kolmelle eri biolietteen ja kuoren sekoitussuhteelle tehtiin myös massa- ja energiataseen simuloinnit, taulukko 12:

Taulukko 12. Massa- ja energiatasesimuloinnissa käytetyt oletusarvot.

<b>Sellun tuotanto, kt/a</b>	<b>650</b>	<b>650</b>	<b>650</b>	<b>450</b>	<b>750</b>	<b>1200</b>
Kuori/biolietesuhde	7	9,2	11	9,2	9,2	9,2
Kuori, km <sup>3</sup> /a	39 200	51 500	61 600	35 654	59 423	95 077

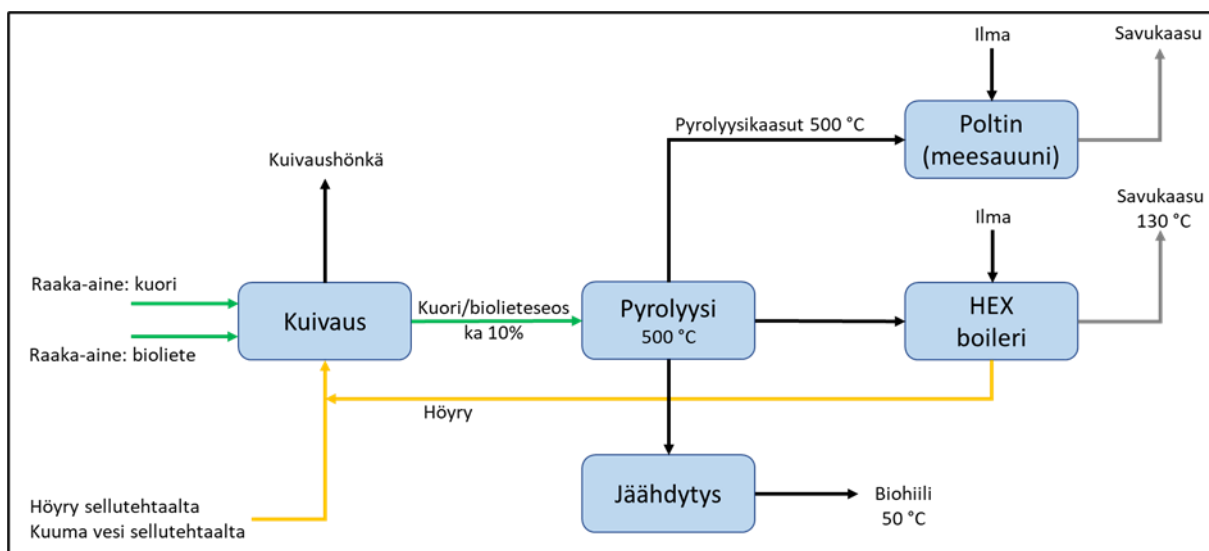
Bioliete, t/a	5 600	5 600	5 600	3 877	6 461	10 338
---------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

### Prosessisimulointi

Pyrolyysin massa- ja energiataseet laadittiin Balas® -simulointityökalulla (balas.vtt.fi). Olemassa oleva mallinnus hidaspYROLYYSILLE modifioitiin tarkasteltaville kuori/bioliete-seokselle. Pyrolyysin kemiallisten reaktioiden mallinnuksessa oletettiin että biolietteen koostumus on sama kuin kuoren.

Kuvassa 17, on esitetty Balas® -simulointiohjelmistolla tehty pyrolyysin prosessikuvaus kuoren ja biolietteen sekoitukselle. Prosessi alkaa raaka-aineen esikuivatuksella sellutehtaan ylijäämähöyryllä ja kuumalla vedellä. Tämän jälkeen seos syötetään hiiltoon, jonka lämpötila on 500 °C. Pyrolyysikaasut johdetaan meesauuniin poltettavaksi ja ne korvaavat siellä kuoren käyttämisen energialähteenä.. Hakala ym. (2020) ovat esittäneet arvion että biojalostamon (so. sellutehtaan) yhteyteen integroitu hidas pyrolyysi tuottaa pyrolyysikaasujen muodossa riittävästi energiaa sekä biohiilen omaan valmistusprosessiin että tehtaan meesauunin tarpeisiin. Biohiili on tällöin oletettu valmistettavaksi tehtaalla muodostuvasta sekakuoresta, jolla on 60 % kosteus. (Hakala ym. 2020). Pyrolysoitavaan kuorimassaan voidaan siten sekoittaa n. 80 % vesipitoista lietettä esim. suhteessa 10:1, jolloin ylimääräenergia pysyy riittävän suurena molempiin tarkoituksiin.

Tuotettu biohiili edelleen jäähdytetään ja pelletöidään.



Kuva 17. HidaspYROLYYSI-prosessin prosessikuvaus kuoren ja biolietteen sekoituksen simuloinnille. Koska hidaspYROLYYSI on eksotermisen, syntyy hiiltoimissa ylijäämäenergiaa.

### Oletukset mallissa

Massa- ja energiataseita laskettaessa oletettiin, että syötettävän biolietteen kuiva-aine oli 11,5 % ja kuoren 40 %. Mäntykuoren tuhka oli 4,6 % ja biolietteen 5,0 %. Pyrolyysin lämpötila oli 500 °C. Tarkempi listaus käytetyistä oletuksista on esitetty liitteessä 1. Laboratoriokokeissa biolietteen saannoksi saatiin n. 40 %.

Sähkönkulutus pyrolyysissä arvioitiin kirjallisuustietoihin perustuen. Simuloinnissa arvioitiin, että sähkönkulutus hiiltoimissa ja pelletöinnissä oli n. 200 kWh/t biohiiltä ja aktivoinnissa 170 kWh/t.

### Simuloinnin tulokset

Esimerkki simuloinnin tuloksista on esitetty kuvassa 18 vaihtoehdolle, jossa sellutehtaan tuotanto on 650 kt/v ja jossa hakeisuus hankitusta puuraaka-aineesta on n. 35%. Prosessikaaviot virtaustietoineen kaikille kuudelle vaihtoehdolle (kapasiteetti/kuori-

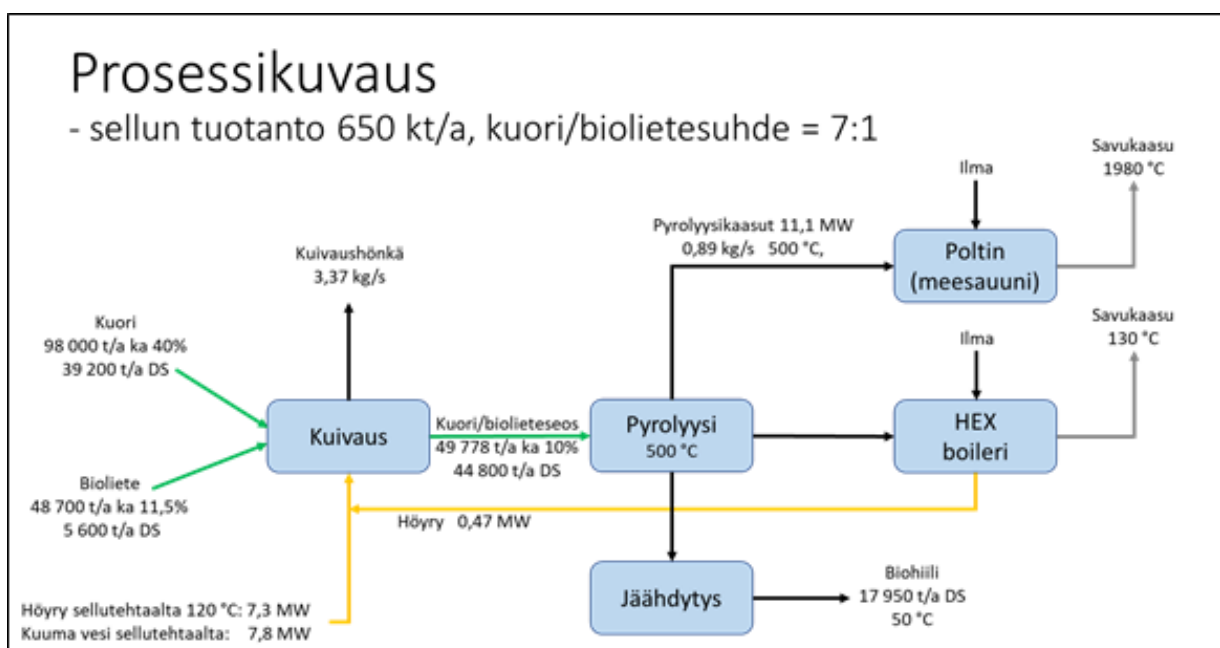
biolietesuhde 650 kt / 7 t/t, 650 kt / 9,2 t/t, 650 kt / 11 t/t, 450 kt / 9,2 t/t, 750 kt / 9,2 t/t, 1200 kt / 9,2 t/t) sekä energiankulutuksen simuloinnissa käytetyt oletukset on esitetty liitteissä 1 ja 3. Pyrolyysin biohiilen saanto kuivasta kuori/biolieteseoksesta eri seossuhteilla oli n. 40 % ja muuttui hyvin vähän eri tutkituissa vaihtoehdoissa. Biolietteen taselaskelmasta saatuja massa- ja energiataseita käytettiin pyrolyysiprosessin teknistaloudellisen tarkastelun suorittamiseen.

### Valmistuskustannus

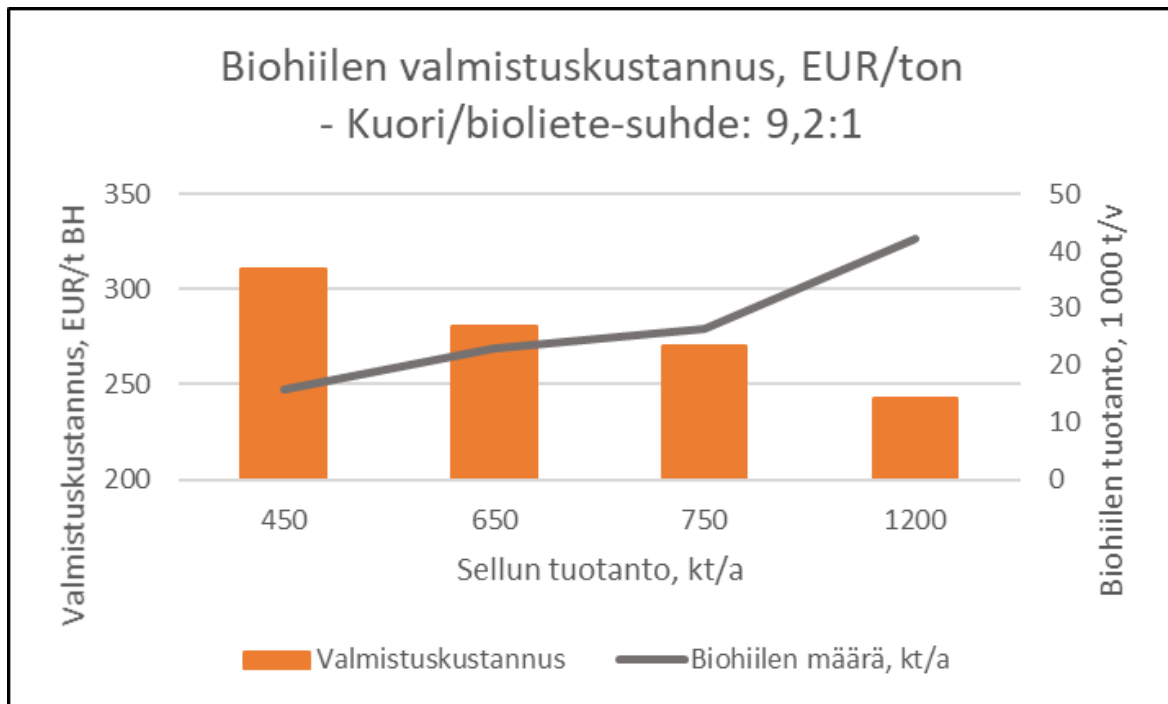
Biohiilen valmistuskustannus edellä kuvatuilla oletuksilla integroituna sellutehtaaseen, jonka ylimääräistä alipainehöyryä ja kuumaa vettä voidaan hyödyntää kuori-biolieteseoksen esikuivatuksessa, on n. 300 EUR/t biohiiltä, taulukko 13. Kustannuslaskelmissa arvioitiin kuori/bioliete-suhteen sekä sellun tuotannon, ja näin volyymin, vaikutusta valmistuskustannukseen, kuva 19 ja liite 2. Molempien muuttujien vaikutukset olivat luokkaa muutamia kymmeniä euroja, eli keskiarvoa 300 EUR/t voidaan pitää edustavana valmistuskustannustasona jatkotarkasteluissa.

Taulukko 13. Biohiilen valmistuskustannus, sellutehtaan tuotanto 650 kt/a jamäntykuori/biolieteseos 7:1. Merkittävämmät kustannustekijät ovat raaka-aine- ja investointikustannukset sekä ylimääräisestä energiasta saatava myyntituotto.

Mäntykuori-biolieteseikoitus	EUR/t biohiiltä	% kustannuksista
Raaka-aine	159	44
Sähkönkulutus	17	5
Työvoima	39	11
Kunnossapito	19	5
Muut	36	10
<b>Valmistuskustannus</b>	<b>269</b>	<b>75</b>
Capex	89	25
<b>Yhteensä</b>	<b>359</b>	<b>100</b>
Energian myynti ja hyvitys	-82	-23
Menetetty sähköntuotanto	21	6
<b>Kokonaiskustannus</b>	<b>298</b>	<b>83</b>



Kuva 18. Simuloinnin tulos. Sellutehtaan tuotanto 650 kt/a ja kuori/bioliete-suhde 7:1.



Kuva 19. Biohiilen valmistuskustannus tuotantomäärän funktiona.



## 6.3 Teknitaloudellinen tarkastelu

Biohiilen teknitaloudelliseen arviointiin tulee huomioida biohiilen valmistuksen laajemmat vaikutukset ja haasteet mukaan lukien myynti ja markkinointi. Edellä kuvattujen esimerkkien perusteella biohiilen valmistuksen arvioitu kustannus tuotettuna suuressa mittakaavassa ison sellutehtaan mäntykuoresta on n. 300 EUR/t biohiiltä ilman aktivointia ja n. 470 EUR/t aktivoituna. Energiantuotantoon valmistuksen hinnat biohiilen lämpöarvoon perustuen ovat ei-aktivoitulle biohiilelle n. 45 EUR/MWh ja aktivoitulle biohiilelle n. 70 EUR/MWh. Kustannustasot ovat indikatiivisia. Biohiilen myyntiarvoon vaikuttaa kuitenkin myös sen funktionaalisten ominaisuuksien arvo eri loppukäytöissä, ts. miten biohiilen valmistus ja käyttö esim. hyödyttävät tuottavuutta vaihtoehtoisissa sovelluksissa tai miten ne edesauttavat prosessien ympäristövaikutusten vähentämisessä.

Biohiilen valmistus uutena teknologiana sellutehtaalle voi olla haaste, koska päähuomio on usein sellun valmistuksessa. Uuden teknologian hallinta vaatii uuden osaamisen omaksumista ja prosessin integrointia olemassa olevan tehtaan massa- ja energiavirtoihin. Lisäksi uuden prosessin suunnittelussa tulisi huomioida mahdollisten prosessihäiriöiden vaikutukset toiseen prosessiin, esim. jos biohiilen tuotannossa on prosessihäiriö tai seisokki, niin miten tämä vaikuttaa kuoren käsittelyyn, sellunvalmistukseen ja meesauunin toimintaan.

Toisaalta voidaan olettaa että jos sellutehdas integroi biohiilen valmistuksen toimintakokonaisuuteensa, niin silloin tehdas myös ratkaisee samanaikaisesti muita prosessihaasteita, esim. jätevedenpuhdistuksessa syntyvän biolietteen käsittelyn ja vähentää haitta-aineiden kuormaa sellun valmistusprosessissa.

Hidaspyrolyysilla kuori/bioliete-seoksesta valmistettu biohiili edelleen pidättää haitta-aineita, jotka kertyvät biohiileen. Toisaalta korkeampi haitta-ainepitoisuus biohiilessä voi rajoittaa biohiilen käyttöä eri loppukäytöissä. Ideaalinen loppukäyttö muodostuu sovelluksesta, jossa haitta-aineet pysyvät biohiilessä eivätkä siirry loppukäyttöprosessiin tai ympäristöön.

## 6.4 Potentiaali eri käyttökohteissa

Biohiilen soveltuvuus eri loppukäyttöihin riippuu biohiilen ominaisuuksista, joihin voidaan vaikuttaa sekä käytetyllä raaka-aineella että biohiilen valmistuksen prosessiolosuhteilla.

### Maanparannus

Biohiilen käyttö maanparannuksessa muodostaa potentiaalisen kohteen bulkkipohjaiselle edulliselle biohiilelle sen hyväksi todetun ravinnetehokkuuden johdosta.

Biohiilen käytöllä maanparannuksessa saavutetaan mm. seuraavat hyödyt:

- parantaa juuriston kasvua ja toimintakykyä,
- edistää kasvien tasapainoista kasvua,
- varastoi ja luovuttaa vettä kasville,
- ehkäisee maan liettymistä ja tiivistymistä,
- aktivoi pieneliöstöä ja parantaa kasvualustan rakennetta,
- säilyttää rakenteensa maassa satoja vuosia, eli toimii hiilinieluna.
- biohiileen on myös mahdollista integroida lannoitteita.

Biohiilen käytölle lannoitteena on määritetty haitallisten metallien enimmäismäärät. Kuori/bioliete-seoksesta tehtyjen haitta-aineiden määrät on esitetty taulukossa 14. Haitallisten metallien määrät ylittyivät vain kadmiumin osalta. Kuori/bioliete-seoksen pitoisuudet on laskettu sekakuoren ja kuori/biolietteen, jonka suhde 1:1, perusteella. Biohiilen arvioitu valmistuskustannus on loppukäyttöön kilpailukykyinen.

Taulukko 14. Biohiilinäytteiden haitallisten metallien pitoisuudet ja lannoitteisiin ja lannoitevalmisteiden sallitut enimmäismäärät Suomessa (Lähde: Elintarvikevirasto)

Haitta-aine	Enimmäismäärä, mg/kg	Mäntykuori Biohiili, mg/kg	Sekakuori Biohiili, mg/kg	Bioliete + sekakuori + mäntykuori 1:9 BH, mg/kg	Bioliete + sekakuori HTC, mg/kg
Arseeni (As)	25	< 0,5	< 0,5	0,65	3,4
Elohopea (Hg)	1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,14
Kadmium (Cd)	1,5 <sup>1)</sup>	0,17	0,15	2,0	9,6
Kromi (Cr)	300	2,5	5,6	11	52
Kupari (Cu)	600 <sup>2)</sup>	3,7	6	7,6	38
Lyijy (Pb)	100	0,58	0,83	3,2	14
Nikkeli (Ni)	100	4	3,8	4,8	74
Sinkki (Zn)	1500 <sup>2)</sup>	70	400	184	780

<sup>1)</sup>Maa- ja puutarhataloudessa käytettävässä tuhkalannoitteessa kadmiumin enimmäispitoisuus on 2,5 mg/kg kuiva-ainetta. <sup>2)</sup>Kuparin ja sinkin enimmäispitoisuuden ylitys peltokäytössä voidaan sallia, kun maaperäanalyysin perusteella on todettu niiden puutetta.

### Kaupunkirakentaminen

Biohiiltä voidaan hyödyntää kaupunki- ja viherrakentamisessa. Maanparannuksen tapaan biohiiltä voidaan kaupungeissa käyttää mm. katu- ja puistopuiden kasvualustana. Tukholman kaupunki käyttää vuosittain n. 1 500 tonnia biohiiltä kasvualustana. Stockholms Vatten och Avfall ja Tukholman kaupungin liikennekonttori yhdessä Exergin kanssa ovat rakentaneet biohiilen pilottilaitoksen Högdaleniin, jossa jalostetaan Tukholman alueella syntyvästä puutarhajätteestä biohiiltä sekä kaasua Tukholman kaukolämpöverkkoon. Biohiiltä käytetään maanparannusaineena ja kasvualustana puistoissa ja viheralueilla ja näin vähennetään kaupungin hiilidioksidipäästöjä.

### Maatalous

Biohiiltä voidaan myös lisätä rehuun ja sen on todettu lisäävän karjan hyvinvointia. Biohiili voidaan myös lisätä lantaan ja näin vähentää hajuhaittoja ja tehostaa kompostointia.

### Hiilensidonta ja varastointi

Biohiilen valmistus, sen sijaan että biomassa poltetaan tai käytetään teollisiin lyhytaikaisiin prosesseihin, mahdollistaa hiilen sidonnan pitkäksi aikaa ja poistaa näin hiiltä luonnonkierrosta ja myötävaikuttaa ilmakehän CO<sub>2</sub>-pitoisuuden vähentämiseen.

### Vedenkäsittely

Biopohjaisilla vedenpuhdistusratkaisuilla voidaan suodattaa hulevesiä ja maatalouden ravinnepitoisia vesiä. Hulevesien puhdistukseen voidaan käyttää biohiilisuodatusta. Suomessa testejä on esimerkiksi tehty pienimuotoisesti Vantaalla Tikkurilantien katuvesien puhdistamiseksi ja hieman suuremmassa mittakaavassa Espoon Tapiolassa olevalla Otsolahden biosuodatuskentällä (Kirjokivi 2018). Kummassakin tapauksessa hulevesien laatua pystyttiin parantamaan biohiilisuodatuksen lisäyksen jälkeen. Testeissä käytettiin koivubiohiiltä (Vantaa) ja kuusibiohiiltä (Espoo), myös kuoribiohiili voisi täten sopia hulevesien suodattamiseen sellaisenaan tai aktivoinnin/impregnoinnin jälkeen, mikäli tarvitaan suurempaa pidätyskykyä. Biohiilisuodatuksella voidaan siis poistaa vedestä niin kiintoainesta, raskasmetalleja, josaain määrin typpeä ja fosforia sekä mikromuoveja.

Kaupunkien jätevesien puhdistuksessa käytetään aktivoitua hiiltä, joka mahdollisesti olisi korvattavissa metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla aktivoitulla biohiilellä. Arvio biohiilen potentiaalisesta tarpeesta kunnallisessa jätevesien käsittelyssä on n. 8-10 ton/v/100 000 asukasta. Koska taajamat, joissa Suomessa v. 2017 asui 4,7 miljoonaa henkilöä, ovat yhdyskuntadirektiivien edellyttämässä laajuudessa viemäroity, Suomen biohiilen tarve

taajamien jätevesienpuhdistuksessa on arviolta 350-400 tonnia vuodessa. Aktivoidun biohiilen käytön esteeksi jätevedenpuhdistuksessa saattaa muodostua vaadittava suuri huokospinta-ala n. 1000 m<sup>2</sup>/g biohiiltä, joka on vaikea saavuttaa aktivoidulla kuoripohjaisella biohiilellä, jonka BET-arvo testeissä on ollut n. 600 m<sup>2</sup>/g.

Tässä työssä on myös hyvin tuloksin käytetty biohiiltä metsäteollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Tulokset osoittavat, että on mahdollista kehittää uudenlainen prosessikonsepti yhdistämällä sellutehtaan sivu- ja jätevirtoja ja näin vähentää haitta-aineiden kertymistä tuotantoprosessiin ja vähentää haitta-aineista johtuvia tuotannollisia häiriöitä.

Selluteollisuuden jäteveden puhdistuskonsepteissa ei tänä päivänä käytetä biohiiltä jäteveden puhdistukseen vaan puhdistusprosessi on yleensä kolmivaiheinen (mekaaninen, kemiallinen ja biologinen vaihe). Tulevaisuudessa on mahdollisesti tarve alentaa jäteveden haitta-ainepitoisuutta ja COD-päästöjä edelleen lisäämällä ns. kvartääripuhdistus nykyiseen kolmivaiheiseen puhdistussekvenssiin. Tämä neljäs yksikköprosessi on mahdollista korvata käyttämällä aktivoitua biohiiltä. Jäteveden puhdistus biohiilellä kvartääripuhdistuksessa voidaan toteuttaa myös vain osalle jätevirtaamasta. Sovellutuksessa aktivoidun biohiilen tarve on vähäinen n. 100 mg/l jätevettä, eli n 2 kg/tuotettu sellutonni. Aktiivihiihen tarve kasvaa todennäköisesti vähitellen uusien ympäristömääräyksien ja sellutehtaiden kapasiteettien kasvun myötä. Biohiilen valmistus hidasyrolyysilla osana sellun valmistusta mahdollistaa sekä suurimittakaavaisen biohiilen tuotannon että jatkojalostuksen eri käyttökohteisiin. Syntyvät pyrolyysikaasut voidaan käyttää meesauunissa.

### Mikromuovit

Muovien tuotantomäärät ovat kasvaneet viimeisten vuosikymmenien aikana jopa satoihin miljooniin tonneihin vuodessa. Muovien valtavasta määrästä johtuen ympäristöön kulkeutuva muovijätteen määrä on myös kasvanut. Jopa 80-85 % kaikesta merissä olevasta jätteestä on muovia. Mikromuovien määrän on myös huomattu lisääntyneen vesistöissä. Mikromuovit, jotka luokitellaan kooltaan alle 5 mm muovikappaleiksi, syntyvät vesistöihin jätetystä tai kulkeutuneesta muovijätteestä suurempien muovikappaleiden hajotessa auringon UV-säteilyn hajottaessa polymeerien sidoksia, jolloin niistä tulee hauraita ja helposti pieniksi kappaleiksi murtuvia. Vesistöön päätyy myös suuria määriä mikromuoveja erilaisista hygieniatuotteista, kuten erilaisista ihonkuorintavoiteista, joihin on lisätty mikrohelmiä (Chang 2015). Muita lähteitä ovat vaatteista irtoavat kuidut (Ahlmroth ym. 2018), auton renkaista irtoavat partikkelit, tiemerkintöjen kulumisen sekä muoviteollisuudesta syntyvät päästöt. Mikromuovit voivat siis kulkeutua vesistöihin suurempien muovikappaleiden hajoamisen kautta, suorina päästöinä teollisuudesta tai kaupunkien jäte- ja hulevesien mukana. Niiden pienestä koosta johtuen ne päätyvät herkästi vesistöjen eliöiden elimistöön, jolloin niillä voi olla huomattavia vaikutuksia vesielöstön terveyteen.

Hule- ja jätevesien mukana kulkevat mikromuovit päätyvät ennen pitkään vesienpuhdistuslaitokselle, jossa niitä pystytään jossain määrin poistamaan ennen veden päästämistä takaisin kierto. Kaikkein pienimpien mikromuovipartikkeleiden poistaminen on kuitenkin vaikeaa ja jätevesienpuhdistuslaitokset voivatkin olla yksi mikromuovikuormituksen lähde. Fossiilista aktiivihiiiltä on pitkään käytetty vesienpuhdistuslaitoksissa pienien haitta-ainepitoisuuksien poistamiseen. Vasta viime vuosina huomio on keskittynyt niiden toimivuuteen mikromuovien poistamisessa. Aktiivihiihiin suodattamisesta on kuitenkin saatu hyviä tuloksia mikromuovien suhteen. Lisäetuna hiilen käytölle on, että se pystyy myös samanaikaisesti poistamaan myös muita haitta-aineita kuten lääkeainejäämiä (Baresel ym. 2019). Biopohjaisia bio- ja aktiivihiihiä on vasta aloitettu tutkimaan mikromuovien puhdistuksessa. Tulokset ovat olleet hyvin lupaavia, kuten tässäkin tutkimuksessa on todettu. Biohiilien kyky suodattaa ja pidättää mikromuoveja voi olla hyvin varteenotettava keino vesienpuhdistuksessa, koska se on yhtäaikaista tehokas ja myös edullinen mikäli biohiilen

raaka-aineena voidaan käyttää halpoja sivuvirtalähteitä. Jopa vain 0,5-5 % biohiilen lisäyksen hiekkapetiin on esimerkiksi todettu parantavan hiekkapetisuodatuksen mikromuovien pidätyskykyä (Abit ym. 2014; Tong ym. 2020). Siten mikromuovien poisto ja hulevesien passiivinen käsittely, joissa voidaan soveltaa myös aktivoimatonta biohiiltä saattavat muodostaa kuoripohjaiselle biohiilelle merkittävän käyttökohteen.

### Kaasunpuhdistus

Aktiivihiiiltä on vuosikymmenten ajan käytetty kaasunpuhdistuksessa haitallisten yhdisteiden ja hajujen poistossa (esimerkiksi dioksiinit ja rikkiyhdisteet) johtuen niiden korkeasta pinta-alasta ja huokoisuudesta. Vuoden 2018 markkinaraportin mukaan (BCC 2018) aktiivihiiilen käyttömäärä vuonna 2017 oli 434,6 kt ja ennuste vuodelle 2023 730,4 kt. Vuoden 2013 ennusteen globaali markkina-arvo on arvioitu olevan 12,5 M\$. Aktivoidun biohiilen käyttö on kaasunpuhdistuksessa vielä tutkimusvaiheessa, mutta pyrkimys korvata fossiilinen hiili ympäristön kannalta kestävämmillä ratkaisuilla sekä kasvava puhdistushiilen tarve luo pohjaa myös biohiilen puhdistuskäytölle tulevaisuudessa. Lupaavia tuloksia on jo saatu, joissa aktivoitu biohiili on osoittautunut lähes yhtä tehokkaaksi kuin kaupallinen aktiivihiihi (esim. MMM-raportti Siipola ym 2019). Lisätutkimukselle on kuitenkin tarvetta, jotta eri biomassoista valmistettujen aktiivihiiilen soveltuvuus erilaisten kaasuyhdisteiden puhdistamiseen saadaan varmistettua.

### Käyttö biopolttoaineena

Fossiilisten energialähteiden (öljy, kivihiili, maakaasu ja turve) osuus sekä maamme kokonaisenergiankulutuksesta että esim. kaukolämmön tuotannosta on viime vuosien laskutendenssistä huolimatta edelleen huomattava - 34% ja n. 40 % vastaavasti (Wahlström, J. ym. 2017). Fossiilisen hiilen ja turpeen käytöstä ollaan luopumassa nopealla aikataululla siten että hiilen käyttö loppuu ja turpeen energiakäyttö vähintään puolittuu vuoteen 2030 mennessä. Fossiilisista polttoaineista luovuttaessa biohiili on mahdollinen vaihtoehto haettaessa hiilen ja turpeen korvaamista sekä biopolttoaineiden laatuvaihteluita tasaavana hyvän polttoarvon omaavana tukipolttoaineena että pitkäaikaisempaan huoltovarmuusvarastointiin soveltuvana energialähteenä.

### Fossiilisen hiilen korvaaminen metalliteollisuudessa

Metallinvalmistuksessa käytetään fossiilista hiiltä metalliraaka-aineiden pelkistämiseen, terästuotannon ollessa maamme suurin yksittäinen CO<sub>2</sub>-päästöjen lähde (Tekniikka&Talous 2020). Volyymien tasolla tarkasteltaessa metallinjalostus olisi sopiva loppukäyttö metsäteollisuuden sivuvirroista tuotetulle biohiilelle, koska molemmat teollisuudet käyvät 24/7 ja niiden tuotannon kapasiteetti on huomattavan suuri. Esim. terästeollisuus Suomessa käyttää yhteensä n. 1,7 miljoona tonnia fossiilista hiiltä vuodessa, josta jauhemaisen injektiohiilen osuus on n. 400 000 t/v. Biohiilellä voidaan injektiohiili korvata ja injektiohiilen käyttöä on jo kokeiltu teollisessa mittakaavassa ja todettu toimivaksi (Hakala 2020). Vaikka alan pitkän tähtäimen suunnitelmissa valtaosa hiilessä korvattaisiinkin vaihtoehtoisilla menetelmillä (kuten esim. vetypelkistyksellä), myös hiilen tarve säilyy merkittävänä. Haasteena on riittävän biohiilimäärän tuottaminen laadullisesti korkeatasoisena ja hinnaltaan kohtuullisena. (Hakala ym. 2020).

### Korkean lisäarvon omaavat loppukäytöt

Muita tulevia potentiaalisia käyttökohteita ovat mm. terveys- ja kosmetiikkatuotteet, sähkökemian sovellukset: superkondensaattorit, akut, patterit hiilikatalyytit ja katalyytinkantajat. Nämä ovat korkean jalostusarvon tuotteita ja edustavat merkittävää volyymia, mutta vaativat tasalaatuista raaka-ainetta. Biohiilen käyttö näissä loppukäytöissä on vielä kehitysvaiheessa. Erityisesti sähkökemian sovellusten tutkimus on hyvin aktiivista tällä hetkellä ja tulee luomaan uusia markkinoita biohiilille, esimerkiksi Stora Enso on jo investoinut pilottilaitokseen ligniinigrafiitin valmistukselle

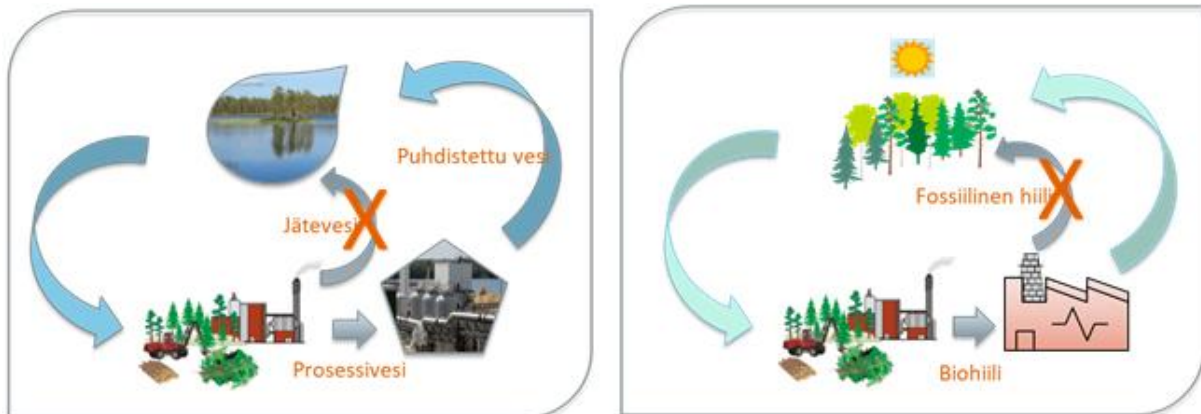
(<https://www.storaenso.com/en/newsroom/news/2020/6/trees-can-become-batteries-for-electric-cars---unique-pilot-plant-in-sunila-mill>).

Lisäksi biohiiltä voidaan tulevaisuudessa käyttää myöskin rakennusteollisuudessa. Biohiilen käyttö rakennusmateriaaleissa, esimerkiksi betonissa (Cuthbertson ym. 2019) tai biohiilimuovikomposiiteissa (Bartoli ym. 2019) ovat nousevia tutkimusalueita, joista voi nousta uusia lupaavia biohiilen käyttökohteita.

Edellä mainittujen lisäksi biohiille tunnetaan useita mahdollisia loppukäyttöjä. Schmidt ja Wilson luettelevat jopa yli 50 muuta loppukäyttöä (The 55 uses of biochar, H-P.Schmidt, K.Wilson, The Biochar Journal, 2014)

### Biohiili teollisena käyttöhyödykkeenä

Metsien uusiutuva hiilivaranto muodostaa keskeisen voimavaran kestävän kiertotalouden kehittämisessä. Metsäteollisuuden sivuvirroista voidaan valmistaa biohiiltä n. 5 % käytetystä puuraaka-aineesta, mikä vastaa tähän tarpeeseen hakatun puuston vuosittaista hiilensidontaa (puiden vuosikasvu 4 – 5 %/v , Hakala ym. 2019). Biohiili voi toimia joko pitkäaikaisena hiilivarastona (maaperäkäytöt) tai fossiilista hiiltä suoraan korvaavana teollisena hyödykkeenä. Kestävä hiilen käyttö voidaan rinnastaa viime vuosikymmenien teknologisten ratkaisujen avulla toteutettuun ympäristöystävälliseen vesikiertoon prosessiteollisuudessa (kuva 20). Uusiutuvan biohiilen soveltaminen teollisena käyttöhyödykkeenä edellyttää kuitenkin nykyisten toimialarajojen ylittämistä.



*Kuva 20. Veden ja biohiilen rooli teollisina käyttöhyödykkeinä. Metsäteollisuuden veden käyttö (yksikkökulutus) on n. kolmen vuosikymmenen aikana puolittunut samalla kun puhdistusmenetelmät ovat kehittyneet (Metsäteollisuuden ympäristötilasto 2016). Veden kestävä käyttö toteutuu yleensä yksittäisen teollisuuslaitoksen puitteissa, hiilen osalta tarvitaan toimialarajojen ylittäminen.*

## 7. Liiketoiminnan kehittämisen potentiaali ja haasteet - hidaspyrolyysi ja HTC

---

### 7.1 Sellutehtaan toiminnan tehostaminen (uudet innovaatiot)

Sellutehtaan ympäristöllisenä haasteena on hankalasti käsiteltävien jätevirtojen/lietteiden vähentäminen ja poistaminen. Nykyinen vallitseva käytäntö on biolietteen polttaminen kuorikattilassa ja soodakattilassa. Koska bioliete on märkää, poltto edellyttää lietteen sekoittamista kuoren kanssa. Tämä ohjaa osan kuoresta ei-tuottavaan käyttötarkoitukseen. Poltettaessa biolietettä soodakattilassa taas haittana on ns. harmiaineiden rikastuminen lipeäkiertoon. Uutena vaihtoehtona biolietteen käsittelyssä on biolietteen sekoittaminen kuoren kanssa ja sekoituksen johtaminen autogeeniseen pyrolyysikäsitelyyn (kuva 21). Eksotermisen pyrolyysin ylimääräenergia voidaan hyödyntää meesauunin polttoaineena. Toinen hyöty biolietteen ja kuoren ohjaamisessa pyrolyysiin on että epäorgaaniset vierasaineet voidaan sitoa pyrolyysin tuotteena syntyvään biohiileen ja näin johtaa pois tehtaan prosesseista sekä edelleen kierrättää esim. biopolttoaineiden tuhkasta metsälannoitteeksi. Sitomalla vierasaineet biohiileen voidaan myös alentaa em. epäorgaanisten vieras- tai haitta-aineiden pitoisuuksia sellun valmistuksen prosesseissa ja näin vähentää mahdollisia tuotantohäiriöitä. Ratkaisulla on näin ollen potentiaali parantaa sellutehtaan materiaali- ja energiatehokkuutta ja tuottavuutta.

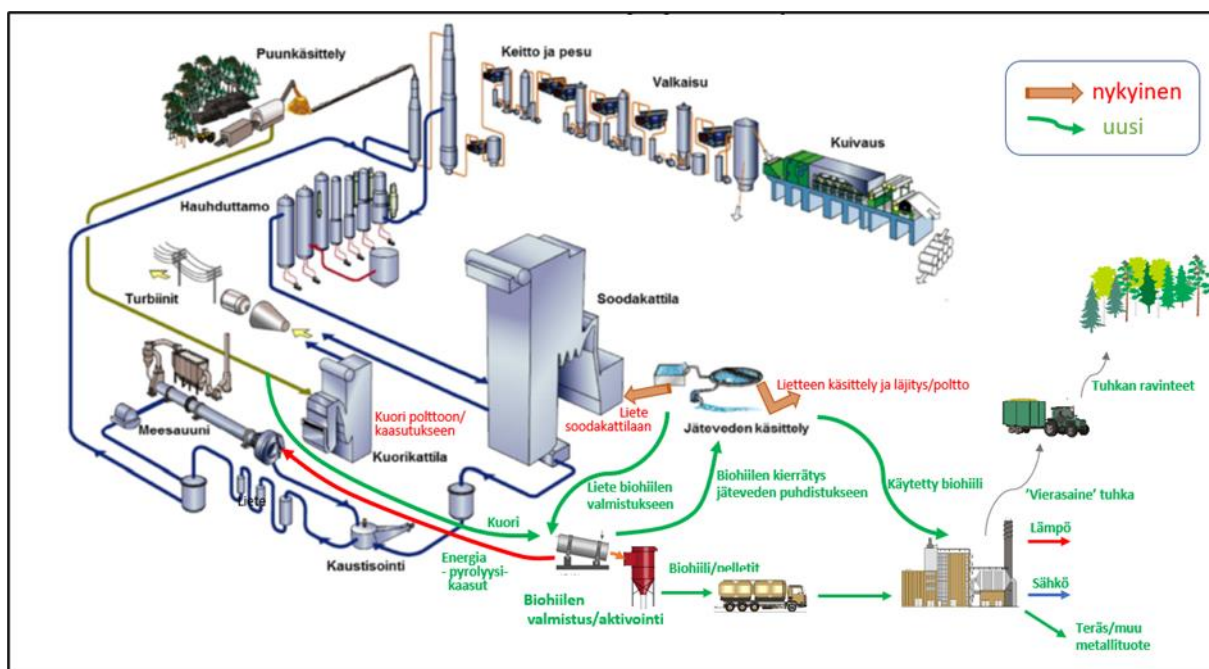
### 7.2 Biohiilen valmistuksen integrointi sellutehtaaseen

Biohiilen valmistus, käyttämällä sellutehtaalle tulevan puun kuoresta osan ja tehtaan jätevedenpuhdistuksessa syntyvä bioliete, voidaan integroida joko olemassa olevaan sellutehtaaseen tai huomioida jo uuden sellutehtaan suunnitteluvaiheessa (kuva 21). Yksi prosessisuunnittelun haasteista on varmistaa että mahdolliset häiriöt sellutehtaan tai biohiilitehtaan prosesseissa eivät vaikuta keskenään häiritsevästi jolloin eri prosessivasteet poikkeustilanteita varten on suunniteltava huolella. Erityisesti on varmistettava, että biohiilituotanto tukiprosessina ei vaikuta selluntuotantoon.

Toisena haasteena päätöksenteossa on varmistaa biohiilelle hyvä ja kannattava loppukäyttö niin että biohiileen pidättämät haitta-aineet ja hiili voidaan sitoa pitkäksi aikaa. Vaihtoehtoina on kohdassa edellä kohdassa 6.4 mainitut loppukäytöt. Viimeisenä vaihtoehtona tulisi olla tuotetun biohiilen käyttö energiana, eli polttamalla. Poltto voidaan suorittaa myös sellutehtaalla, esimerkiksi hiiltämiseen kelpaamattomien lietejakeiden tuhkittamiseksi.

Hyvin suunniteltuna ja implementoituna biohiilen käytön tulisi parantaa sellutehtaan tuottavuutta (vähemmän prosessihäiriöitä alentamalla haitallisten (raskas)metallien pitoisuuksia), vähentää tehtaan ympäristövaikutusta, parantaa tehtaan mainetta ”vihreänä”, kehityshakuisena ja vastuullisena teollisena toimijana sekä ennen kaikkea parantaa tehtaan kannattavuutta luomalla lisäarvoa tehtaan sivu- ja jätevirroista.





Kuva 21. Biohiilen valmistuksen integrointi sellutehtaaseen ja kuoren ja biolietteen käyttö biohiilen valmistuksen raaka-aineina.

### 7.3 Jatkokehitystoimenpiteet

Mielenkiintoisimmat kehitystoimenpiteet biohiilen käytön edistämiseksi liittyvät maanparannukseen, viherrakentamiseen (aktivoimaton hiili), veden- ja kaasunpuhdistukseen, maatalouden sovelluksiin sekä tulevaisuudessa mm. metallienvalmistukseen.

Biohiilen käytön kehittämiseksi ja edistämiseksi maanparannuksessa tarvitaan kokeellista näyttöä sen toimivuudesta sekä yhteistyötä maanomistajien kanssa. Hidaspyrolyysihiilen käytöstä löytyy tutkimusta ja näyttöä sen toimivuudesta erilaisissa maalajeissa, mutta märkähiilen tutkimusta maaperäkäytössä ei ole vielä yhtäläisesti tutkittu.

Kunnallisessa vesienpuhdistuksessa tarvitaan yhteistyötä kaupunkirakentamisen kehittäjien kanssa tavoitteena vähentää N- ja P-päästöt sekä mikromuovipitoisuutta jätevedessä.

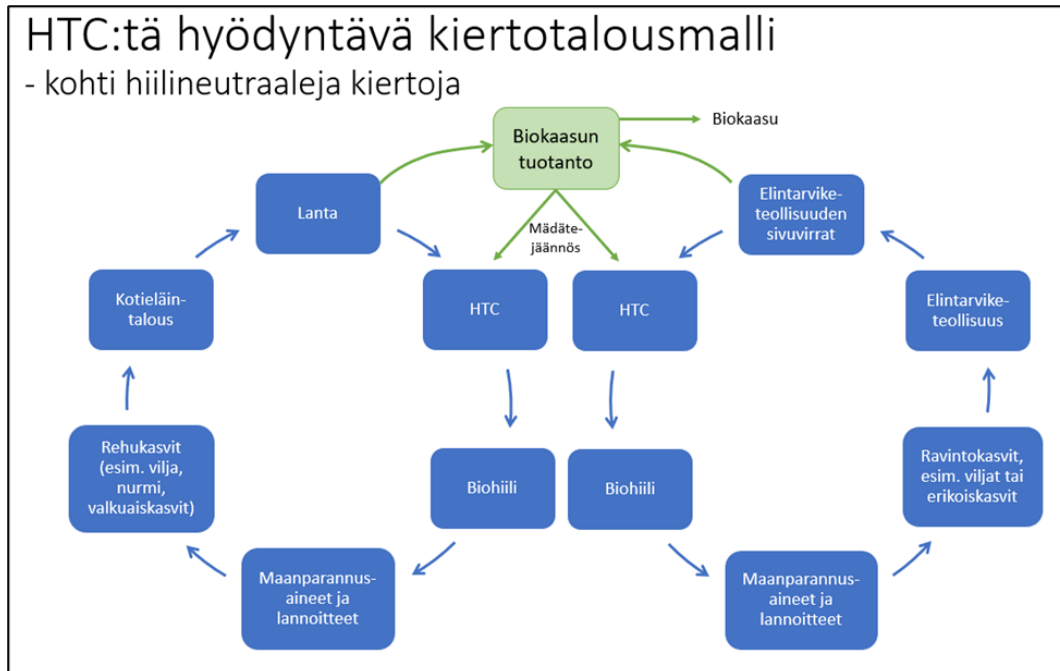
Kaasunpuhdistuksessa biohiilellä on myös saatu hyviä tuloksia. Tarvitaan lisää käytännön kokeita osoittamaan sen toimivuutta ja kilpailukyky verrattuna nykyratkaisuihin.

Biohiilen käyttö maataloudessa olisi oiva tapa hyödyntää biotalouden sivu- ja jätevirrat tuottavaan käyttöön. Kuvassa 22 on esitetty malli, miten biohiilen valmistus HTC:llä maataloudessa voisi luoda mielenkiintoisen kiertotalouden osaksi nykyistä maataloutta.

Biohiilen käytölle metallinjalostuksessa on saatu mm. tehdaskokeissa näyttöä sen toimivuudesta. Biohiilellä voi siten olla merkittävä rooli ryhdyttäessä uudistamaan metallien tuotantoa hiilineutraalien ratkaisujen avulla. Metallien tuotannossa tyypillinen suurivolyyminen hiilen käyttö sopii myös hyvin yhteen metsäteollisuuden sivuvirtavolyymien ja 24/7-toimintatavan kanssa.

Liiketoiminnan keittämisen kannalta suurimpana haasteena on biohiilen nykyinen pieni ja pirstaloitunut käyttö eri loppukäytöissä, mikä vaikeuttaa uuden liiketoiminnan kehittämistä. Tilanne vaikuttaa todennäköisesti myös haastavalta uusille yrittäjille, edelleen hidastaen biohiilen perustuvien arvoketjujen synnyttämistä. Uusiin volyymikohteisiin kohdistunut

tutkimus- ja kehitystyö madaltaa tätä kynnystä samalla kun se pyrkii kasvattamaan myös metsäteollisuusyritysten piirissä kiinnostusta niiden nyt vajaassa käytössä olevien sivuvirtojen teknologiseen hyödyntämiseen.



*Kuva 22. Kiertotalouskonsepti biohiilen valmistukselle ja käytölle maatalouden ja elintarviketeollisuuden jäte- ja sivuvirroista.*

## 8. Johtopäätökset

Puunjalostuksessa syntyvät sivuvirrat muodostavat merkittävän uusiutuvaa hiiltä sisältävän raaka-ainelähteen ja tarjoavat mahdollisuuksia uusien tuotteiden valmistamiseen. Biojalostamoilla tuotetaan vuosittain n. 2,5 milj. m<sup>3</sup> mänty- ja sekakuorta samalla kun maamme sahoilla muodostuu vuosittain yhteensä n 7 milj. m<sup>3</sup> purua ja kuorta. Metsäteollisuudessa muodostuu lisäksi jätelietteitä kuiva-aineena yli 100 000 t/v. Vain vajaa puolet näistä jakeista käytetään laitosten omaan energiantuotantoon, jolloin suuri osa näistä uusiutuvasta biomassasta koostuvista sivuvirroista jää vaille jalostuskäyttöä (Siipola ym. 2018b). Kaikkien sivuvirtojen hiilisisältö on huomattava ja riittää yli 1.5 milj. t fossiilista raaka-ainetta korvaavan biohiilimateriaalin tuottamiseen vuosittain.

Yhdistämällä jätevesien käsittelyssä syntyvät lietteet ja kuori ja valmistamalla niistä biohiiltä voidaan biojalostamossa korvata nykyinen haastava lietteen käsittely ja erillinen kuoripolttolty yhdellä pyrolyysiyksiköllä. Biohiili sitoo itseensä tehokkaasti kuoren ja lietteen sisältämät epäorgaaniset ainekset, joten ratkaisu on omiaan myös vähentämään biojalostamon prosesseihin näistä haitta-aineista syntyviä korroosio-ongelmien ja ns. kuolleen kuorman aiheuttajia. Biohiilen valmistuksen yhteydessä syntyy edelleen riittävä määrä ylimääräenergiaa, jolla esim. kuorikattilasta saatava lämpöteho voidaan korvata.

Sivuvirroista valmistettu biohiili muodostaa potentiaalisen uusien hiilituotteiden ja/tai -käyttöhyödykkeiden raaka-aineen ja voidaan sellaisenaan hyödyntää maanparannuksen ja maatalouden eri käyttökohteissa, metallurgisena pulverihiilenä tai biopolttoaineena. Se voidaan myös jatkokäsittellä tarpeen mukaan esim. em. sovelluksissa haitallisten tuhkakertymien poistamiseksi tai prosessoida edelleen huokoiseksi aktiivihieksi, jolloin se soveltuu mm. poistokaasujen ja jätevesien puhdistukseen.

Biohiilestä valmistetut korkean jalostusarvon tuotteet (aktiivihielet, grafiittihielet) ovat osoittautuneet soveltuviksi fossiilisen hiilen korvaajiksi monissa eri sovelluksissa. Tässä työssä tutkittujen puhdistussovellusten lisäksi aktivoitua biohiiltä pystytään käyttämään esimerkiksi superkondensaattoreiden ja Li/Na-akkujen elektrodeissa sekä metallikatalyyttien korvaajina.

Sivuvirtojen ja lietteiden käyttö biohiilen valmistukseen antaa mahdollisuuden kehittää teollisen volyymin omaavaa hiilineutraalia kiertotaloutta. Toteutus edellyttää riittävää tuotantokapasiteettia sekä tuotannon tehokasta integrointia biojalostamon sisäisiin energia- ja materiaalivirtoihin. Haasteena on myös synnyttää teolliselle biohiilelle toimivat markkinat. Niiden aikaansaaminen edellyttää kehitystyötä jossa tarkastelun kohteina ovat biohiilituotteen laadulliset vaatimukset eri käyttökohteissa sekä tuotteiden valmistushinnan pitäminen kilpailukykyisenä.

## 9. Yhteenveto

Tutkimuksen tavoitteena on ollut uusien teollisten ja infrastruktuurisovellusten konseptointi metsäteollisuuden sivu- ja jätevirroista valmistetulle biohiilelle. Tässä työssä keskityttiin erityisesti selvittämään mahdollisuuksia käyttää jätevesilietteiden ja kuoren seosta yhdistettynä biohiilen raaka-aineena sekä kartoittamaan näin saadun hiilituotteen käyttömahdollisuuksia ja teollista sovellettavuutta. Tutkimuksessa tarkasteltiin biohiilen potentiaalisia volyymikäyttökohteita ja suoritettiin käytännön kokeiluja biohiilen hyödyntämiseksi suodatinmateriaalina jäte- ja hulevesien puhdistuksessa.

Biohiiltä voidaan valmistaa joko perinteisellä hidaspYROLYYSIMENETELMÄLLÄ tai käyttäen paineistettua märkähiiltoa. Jälkimmäinen tekniikka soveltuu lähinnä hyvin kosteille raaka-aineille (pelkät lietteet) eikä tuota ylijäämäenergiaa kuten PYROLYYSI. HidasPYROLYYSISSA syntyviä kaasuja voidaan sekä polttaa energiaksi että taltioida mahdollisesti jatkojalostettaviksi esim. tervoina.

Vesien käsittelyyn soveltuu joko aktivoimaton tai aktivoitu biohiili kohteesta riippuen. Työssä selvitettiin aktivoimattoman biohiilen käyttöä mikromuovipartikkelien poistamiseen valumavesistä laboratorioskokeiden avulla. Tulosten perusteella kuorimateriaalista valmistettu biohiili on tehokas mikromuovien pidättäjä erikokoisille muovipartikkeleille välillä 10- 500 µm. Biohiili toimii kulkeutumisen esteenä hiilirakeiden pidättäessä veden mukana tulevat isokokoiset partikkelit (400 – 500 µm), tätä pienemmät partikkelit jäävät edelleen kiinni hiilipatjan huokosiin. Erityisesti pienikokoinen alle 20 µm mikromuovi kiinnittyy biohiileen myös pinta-adheesioita kautta.

Aktivoidun biohiilen tehokkuutta veteen liukoisten (väriä aiheuttavien) yhdisteiden sekä hienojakoisina kolloideina tai humuksen kaltaisina kiintopartikkeleina esiintyvien orgaanisten epäpuhtauksien poistamista tutkittiin tarkastelemalla sellutehtaan jätevesinäytteiden kemiallista hapenkulutusta (COD). Puunkuoresta ja tehtaan puhdistamolietteistä valmistettu aktivoitu biohiili osoittautui COD-kokeissa yhtä tehokkaaksi kuin kaupallinen aktiivihiihi kun kokeita tehtiin tertiäärikäsittelyn jälkeisellä jätevedellä. Aiheesta on jätetty patenttihakemus: Method for recycling side products and/or waste for wastewater purification (hakemusno: 20215496).

Kuoresta ja lietteestä valmistettu biohiili myös pidättää tehokkaasti raaka-aineiden sisältämät epäorgaaniset yhdisteet kuten alkaliset hivenaineet ja fosforin, joiden poistaminen sellutehtaan prosessikiirroista vähentää toimintahäiriöitä ja parantaa laitoksen materiaalitehokkuutta. Suoritetuissa analyyseissä ei myöskään havaittu merkittävää näiden ravinteiden tai muiden vesistöille haitallisten yhdisteiden vapautumista aktiivihiihkäsittelyn yhteydessä. Konsepti tarjoaa siten mahdollisuuden hankalasti käsiteltävien lietteiden poistamiseen yhdistettynä sellutehtaan sisäiseen sivuvirtojen hyväksikäyttöön sen oman jätevesikäsittelyn tehostamisen yhteydessä. Teknologisista ratkaisuista riippuen COD-poistossa käytetty biohiili soveltuu vielä edelleen termiseksi energialähteeksi joko teollisuudessa tai esim. lämpövoimalaitoksissa hyödynnettynä.

## Lähdeviitteet

- Abit, S. M., Bolster, C. H., Cantrell, K. B., Flores, J. Q., & Walker, S. L. (2014). Transport of *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, and Microspheres in Biochar-Amended Soils with Different Textures. *Journal of Environmental Quality*, 43(1), 371–388. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.06.0236>
- Alakangas, E. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Espoo 2000. Valtion teknillinen tutkimuslaitos VTT-Tiedotteita 2045. 172 s + liitteet 17s. ISBN 951-38-5740-9. <http://www.motiva.fi/files/685/t2045.pdf>
- Bartoli, M., Giorcelli, M., Rosso, C., Rovere, M., Jagdale, P., & Tagliaferro, A. (2019). Influence of Commercial Biochar Fillers on Brittleness/Ductility of Epoxy Resin Composites. In *Applied Sciences* (Vol. 9, Issue 15). <https://doi.org/10.3390/app9153109>
- BCC Research LCC 2018. Activated carbon: Types and global markets. Report Code: AVM171A. <https://corporate.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/activated-carbon-types-and-global-markets-report.html>
- Carney Almroth, B. M., Åström, L., Roslund, S., Petersson, H., Johansson, M., & Persson, N.-K. (2018). Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1191–1199. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0528-7>
- Chang, M. (2015). Reducing microplastics from facial exfoliating cleansers in wastewater through treatment versus consumer product decisions. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1), 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.074>
- Child, M., Industrial-scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production, Master Thesis, Lappeenranta University of Technology, 2014. <https://www.researchgate.net/publication/264197007>
- Cuthbertson, D., Berardi, U., Briens, C., & Berruti, F. (2019). Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties. *Biomass and Bioenergy*, 120, 77–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.007>
- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. In S. Lehmann, J., Joseph (Ed.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 13–32). Earthscan, London.
- Hagner, M., Tiilikkala, K., Lindqvist, I., Niemelä, K., Wikberg, H., Källi, A., & Rasa, K. (2020). Performance of liquids from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization in plant protection. *Waste and Biomass Valorization*, 11(3), 1005–1016.
- Hakala, J., Kangas, P., Penttilä, K., Alarotu, M., Björnström, M., Koukkari, P., 2019. Replacing Coal Used in Steelmaking with Biocarbon from Forest Industry Side Streams. VTT Technology 351. VTT Technical Research Centre of Finland Ltd
- Hakala, J., Kangas, P., Rintala, L., Fabritius, T., & Koukkari, P. (2020). Biocarbon from bark or black pellets as an alternative for coal in steelmaking – techno-economic evaluation. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 35(8), 532–546. <https://doi.org/10.1080/02827581.2020.1843704>
- Ilvesniemi H., Tikkanen, T., Häyrynen, M., Kilpeläinen, P., Kiviranta, H. (2013) Lietteen ja lannan jalostaminen lannoitteiksi ja energiatuotteiksi sekä näiden lannoitteiden hyötykäyttö metsien lannoituksessa, <https://www.ym.fi/download/noname/%7B5D20C16B-6671-4D21-875B-E65799D6BE7E%7D/106123>
- Keskinen, R., Hyväluoma, J., Wikberg, H., Källi, A., Salo, T., & Rasa, K. (2017). Possibilities of Using Liquids from Slow Pyrolysis and Hydrothermal Carbonization in Acidification of Animal Slurry. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9910-4>

- Kirjokivi, T. (2018) Biohiilisuodatin hulevesien käsittelyssä-Case Espoo Otsolahti. Opinnäytetyö, Lahden ammattikorkeakoulu.  
[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/146053/Kirjokivi\\_Tomi.pdf?sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/146053/Kirjokivi_Tomi.pdf?sequence=1)
- Luostarinen ym (2019) Keinoja orgaanisten lannoitevalmisteiden käytön edistämiseen, Maa- ja metsätalousministeriön julkaisuja 2019:5
- Marttinen ym. (2017). Kohti ravinteiden kierrätyksen läpimurtoa. Nykytila ja suositukset ohjauskeinojen kehittämiseksi Suomessa. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 45/2017
- Ojanen, P. Sellu- ja paperitehtaiden lietteiden käsittely ja hyötykäyttö sekä niitä rajoittavat tekijät, Kaakkois-suomen ympäristökeskus 2001, Alueelliset ympäristöjulkaisut 223. ISBN 952-11-0922-X ISBN 952-11-2153-X (PDF) ISSN 1238-8610, Aalef Online Kirjapaino Lappeenranta, 2001
- Mäkelä ym. (2018) Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill. Bioresource Technology 263, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.044
- Nyström, M., Mobile biomass HTC-processing unit, Master Thesis, Aalto University, 2016.  
[https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/23643/master\\_Nystr%c3%b6m\\_Max\\_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/23643/master_Nystr%c3%b6m_Max_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Siipola, V., Tamminen, T., Källi, A., Lahti, R., Romar, H., Rasa, K., Keskinen, R., Hyväluoma, J., Hannula, M., & Wikberg, H. (2018a). Effects of biomass type, carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons. Bioresource, 13(3), 5976–6002.
- Siipola, V., Källi, A., Wendling, L., Karlsson, M., Björnström M., Koukkari, P. (2018b). Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen- metsäteollisuuden sivuvirtojen jatkojalostus ja hyödyntäminen ei-energiakäyttöön. VTT-R-05608-18
- Siipola, V.; Sorsamäki, L.; Koukkari, P.; Karlsson, M.; Björnström, M. (2019). Metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetun biohiilen lisäarvo ja liiketoimintapotentiaali-BioCar. VTT research report: VTT-R-01290-19.
- Siipola, V., Pflugmacher, S., Romar, H., Wendling, L., & Koukkari, P. (2020). Low-Cost Biochar Adsorbents for Water Purification Including Microplastics Removal. Applied Sciences, 10(3), 788. <https://doi.org/10.3390/app10030788>
- Seppälä P, (2018) Effect of filtrate from hydrothermal carbonization of sludge on biomethane potential, MSc thesis, Aalto University, <http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201812146546>
- Schmidt HP, Wilson K.: The 55 uses of biochar. The Biochar Journal 2014, Arbaz, Switzerland. ISSN 2297-1114. [www.biochar-journal.org/en/ct/2](http://www.biochar-journal.org/en/ct/2), Version of 12<sup>th</sup> May 2014  
 Accessed: 19.03.2021
- Tekniikka&Talous 2020, Terästehtaat ja sementtiteollisuus ovat isoja päästöjen lähteitä, mutta miksi juuri yksityisautoilun päästöistä puhutaan niin paljon?, <https://tekniikanmaailma.fi/terastehtaat-ja-sementtiteollisuus-ovat-isoja-paastojen-lahteita-mutta-miksi-juuri-yksityisautoilun-paastoista-puhutaan-niin-paljon/>. Lähde haettu 29.3.2021
- Tong, M., He, L., Rong, H., Li, M., & Kim, H. (2020a). Transport behaviors of plastic particles in saturated quartz sand without and with biochar/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-biochar amendment. Water Research, 169, 115284. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115284>
- Wahlström, J. ym.: Energiaverotuet ja kustannustehokas huoltovarmuus. VN Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 2017:56 ISSN 2342-6799 ISBN PDF 978-952-287-785-7 ss. 27-28.



## Liite 1

### Massataseet

Prosessikaaviot virtaustietoineen kaikille kuudelle vaihtoehdoille (kapasiteetti/kuori-biolietesuhde 650 kt / 7 t/t, 650 kt / 9,2 t/t, 650 kt / 11 t/t, 450 kt / 9,2 t/t, 750 kt / 9,2 t/t, 1200 kt / 9,2 t/t) liitteessä 3.

Pyrolyysin biohiilen saanto kuivasta kuori/biolieteseoksesta eri seossuhteilla oli n. 40 % ja muuttui hyvin vähän eri tutkituissa vaihtoehdoissa.

### Energiankulutukset

Biohiilen esikuivatus vaatii 1100 kWh/t H<sub>2</sub>O ja arvioitiin että käytännössä tarvitaan noin 75 % lisää lämpöä verrattuna teoreettiseen arvoon. Sähkönkulutus arvioitiin olevan n. 370 kWh/t biohiiltä. Simuloinnissa huomioitiin pyrolyysikaasun käyttö kuoren korvikkeena meesauunissa. Pyrolyysikaasun lämpöarvo on 17,9 MJ/kg.

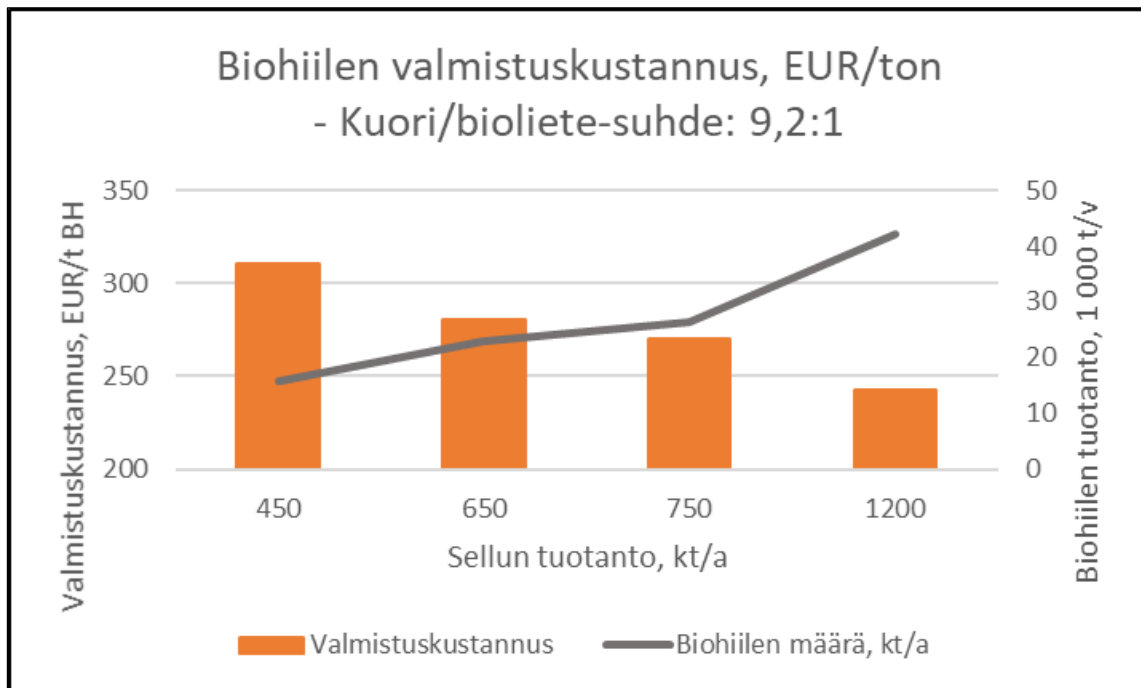
Biolietteen taselaskelmasta saatuja massa- ja energiataseita käytettiin pyrolyysiprosessin teknistaloudellisen tarkastelun suorittamiseen.

### **Balas<sup>®</sup>-simuloinnin oletukset**

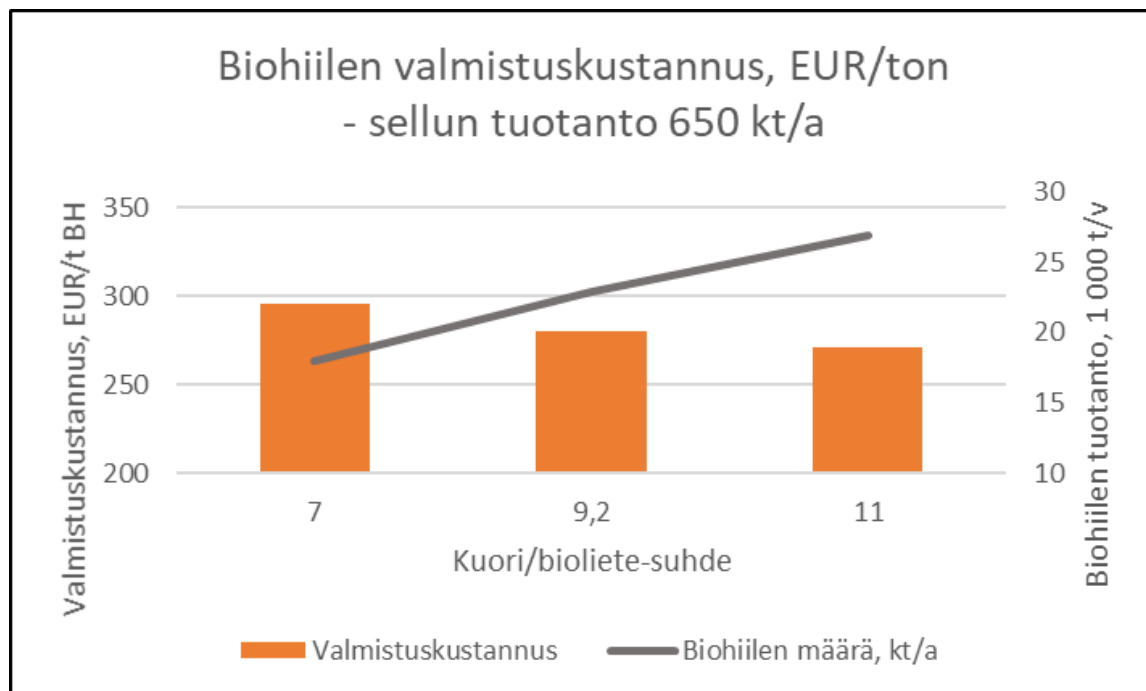
Kuoren kosteuspitoisuus	60%	
Biolietteen kuiva-ainepitoisuus	11,5%	
Raaka-aineen kuiva-ainepitoisuus esikuivatuksen jälkeen		10%
Raaka-aineen tuhkapitoisuus	4,6%	
Biohiilen tuhkapitoisuus	11,6%	
Raaka-aineen lämpöarvo, LHV	19,65 MJ/kg BD	
Biohiilen lämpöarvo, LHV	29,0 MJ/kg	
Biohiilen saanto pyrolyysissä	40%	
Vuotuinen käyttöaika	8 000 t/v	
Pyrolyysin lämpötila	500 °C	
Biohiilen lämpötila jäähdytyksen jälkeen	50 °C	
Pyrolyysin ja polton häviöt	2%	
Kuivauksen energiantarve	1 100 kWh/ton H <sub>2</sub> O	
Esikuivatuksen höyryn lämpötila	120 °C	
Polton jälkeisen savukaasun lämpötila	130 °C	
Kuoren hinta	16,5 EUR/MWh	
Sähkön hinta	35 EUR/MWh	
Tuntipalkka	20 EUR/tunti	
Kunnossapitokustannus	3% capexista	
Vakuutus	2,5% capexista	
Muut kustannukset	3% myynnistä	
Biohiilen myyntihinta	400 EUR/ton	

## Liite 2

### Biohiilen valmistuskustannus tuotantomäärän ja kuori/biolietesuhteen funktiona



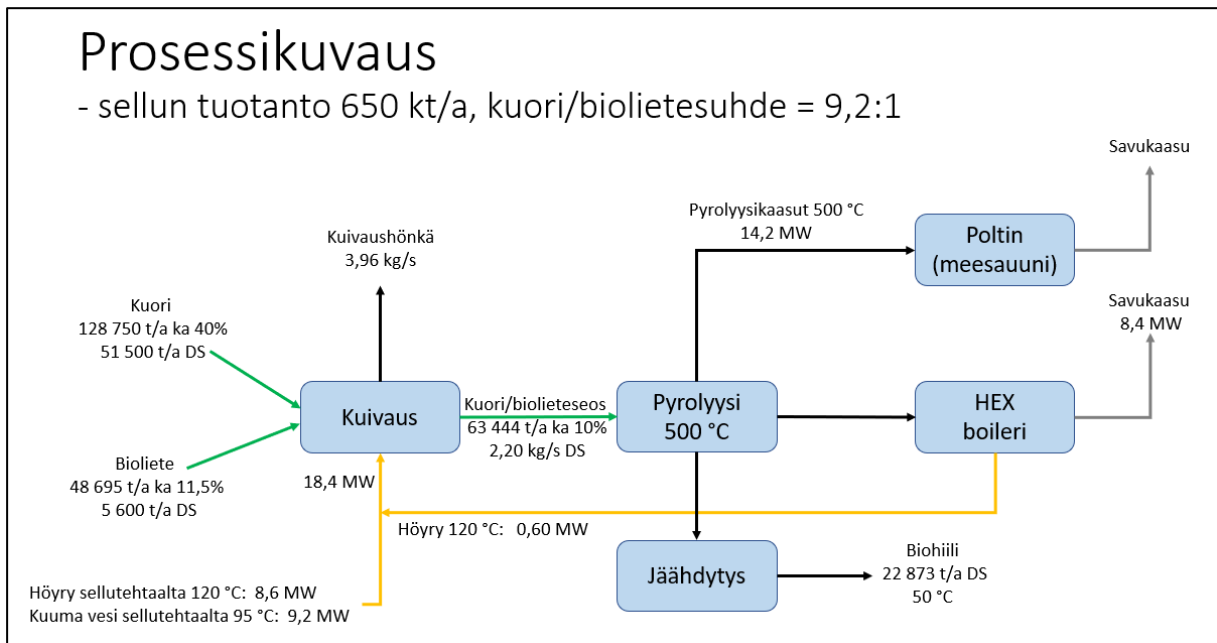
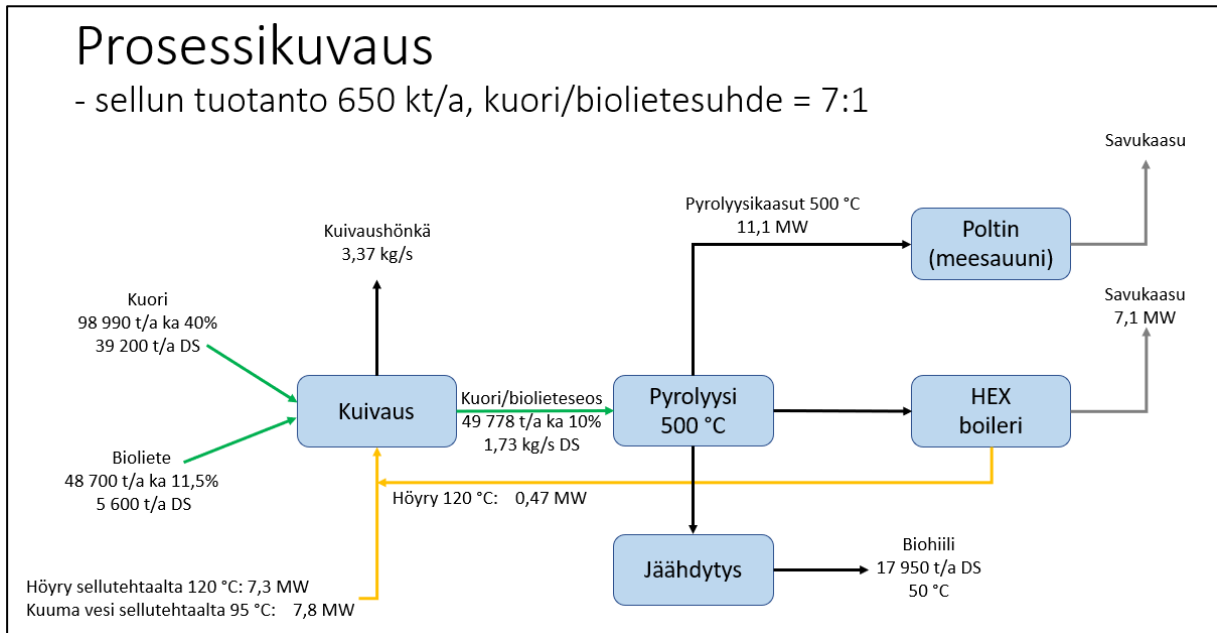
Biohiilen valmistuskustannus tuotantomäärän funktiona. Sellutehtaan koon kasvaessa biohiilen valmistukseen käytettävissä oleva kuorimäärä kasvaa kuori/bioliete-suhteen pysyessä muuttumattomana. Tässä oletuksena että biohiilen valmistus tapahtuu selluintegraatissa.



Biohiilen valmistuskustannus kuori/biolietteen suhteen muuttuessa hakemäärän muuttuessa. Aleneva hinta johtuu siitä että hakemäärän pienentyessä kuorellisen puun osuus kasvaa ja biohiilen tuotantomäärä kasvaa vastaavasti. Biolietteen määrä pysyy muuttumattomana.

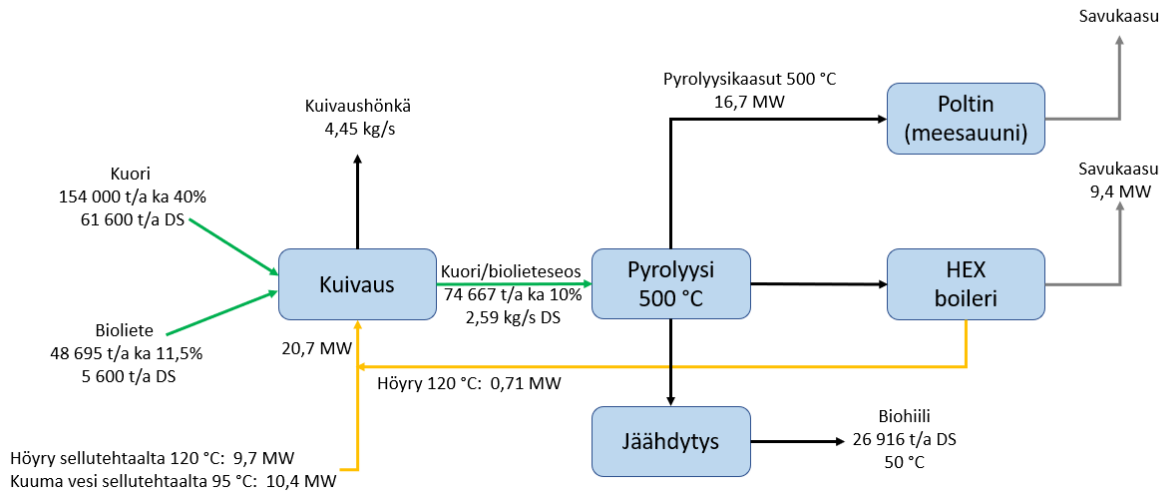
### Liite 3

### Simuloinnin prosessi- ja tasekuvaukset eri tutkituille vaihtoehdoille.



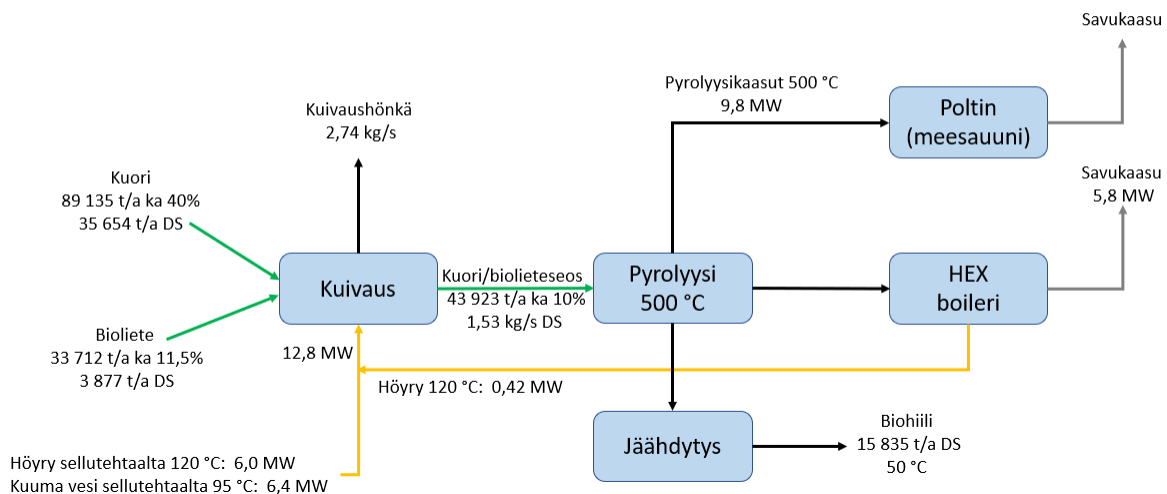
# Prosessikuvaus

- sellun tuotanto 650 kt/a, kuori/biolietesuhde = 11:1



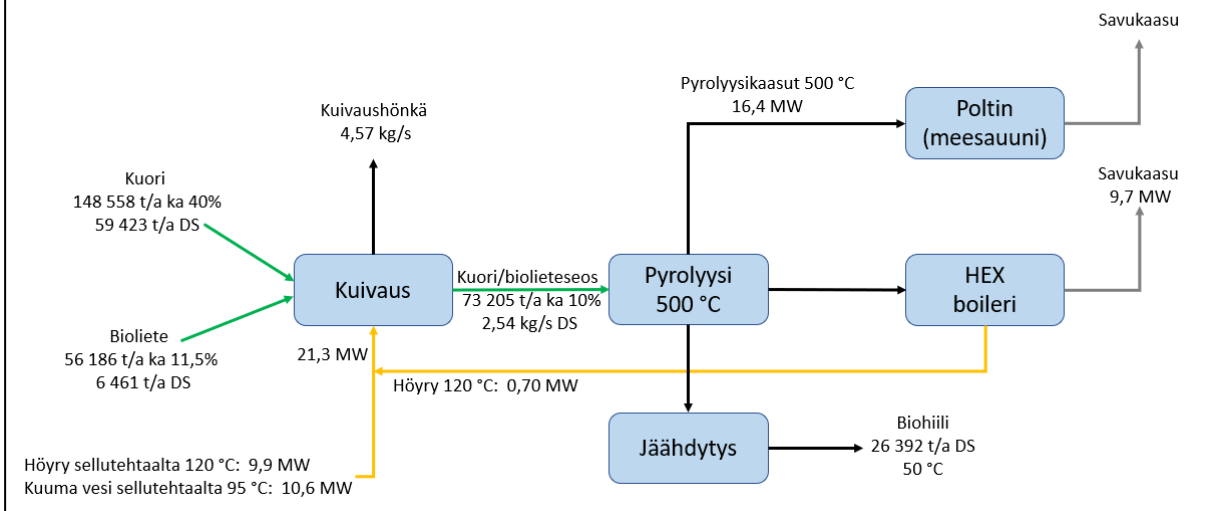
# Prosessikuvaus

- sellun tuotanto 450 kt/a, kuori/biolietesuhde = 9,2:1



# Prosessikuvaus

- sellun tuotanto 750 kt/a, kuori/biolietesuhde = 9,2:1



# Prosessikuvaus

- sellun tuotanto 1200 kt/a, kuori/biolietesuhde = 9,2:1

