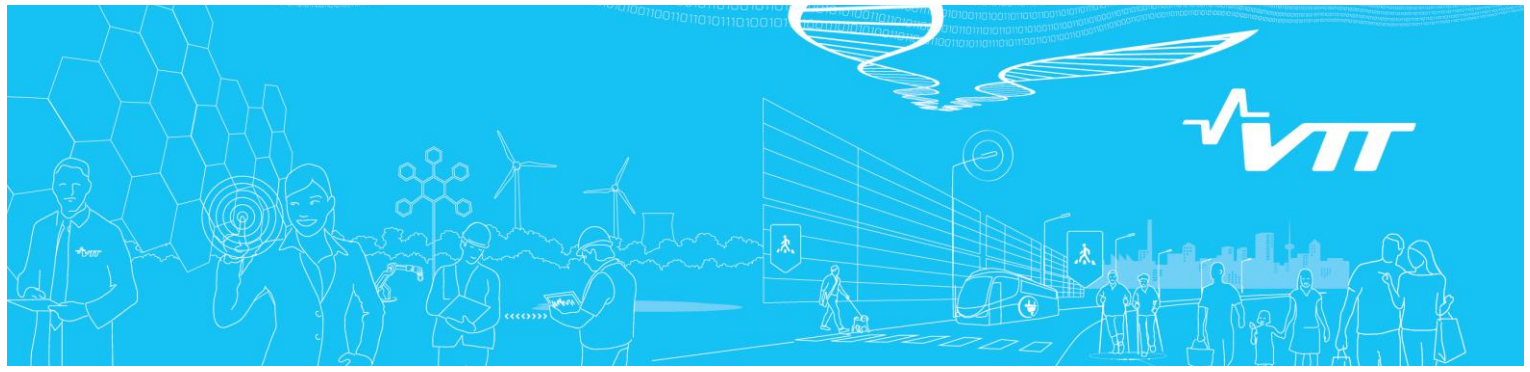




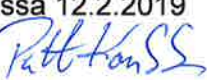
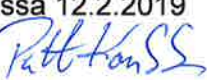
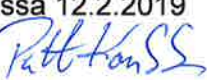
Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen

- metsäteollisuuden sivuvirtojen jatkojalostus ja hyödyntäminen ei-energiakäyttöön

Co-Carbon-loppuraportti

Kirjoittajat: Virpi Siipola, Anssi Källi, Laura Wendling, Markku Karlsson,
Martin Björnström, Pertti Koukkari

Luottamuksellisuus: Julkinen

Raportin nimi Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen				
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Maa- ja metsätalousministeriö (MMM) Liisa Saarenmaa PL 30, 00023 Valtioneuvosto	Asiakkaan viite 754/03.02.06.00/2018 44003401			
Projektin nimi METSÄTEOLLISUUDEN SIVUVIRTOJEN JATKOJALOSTUS JA HYÖDYNTÄMINEN EI-ENERGIÄKÄYTTÖÖN	Projektin numero/lyhytnimi COCARBON			
Raportin laatija(t) Virpi Siipola, Anssi Källi, Laura Wendling, Markku Karlsson, Martin Björnström, Pertti Koukkari	Sivujen lukumäärä 36			
Avainsanat Aktivoitu biohiili, aktiivihiili, jäteveden puhdistus, sahanpuru, kuori, ligniini, metsähake	Raportin numero VTT-R-05608-18			
Tiivistelmä Tutkimuksessa on tehty esiselvitys puunjalostusteollisuuden sivuvirtojen hyödyntämiseksi erityisesti jäte- ja valumavesien käsittelyyn aktivoituna biohiilituotteena. Työ toteutettiin sekä konseptitason arviointina lähtien käytettävissä olevista raaka-ainevirroista sekä kokeellisena esitutkimuksena. Kokeellinen työ rajattiin sellutehtailta saatavissa olevien männyn- ja kuusenkuorinäytteiden valmistamiseen fysikaalisesti aktivoituksi biohiileksi ja edelleen näin saadun materiaalin soveltuvuustesteihin laboratoriomittakaavassa. Metsäteollisuuden sivutuotteet soveltuvat hyvin biohiilen valmistukseen. Puunkuoresta on siten mahdollista valmistaa suuria määriä aktivoitua biohiiltä. Alustavissa kokeissa erityisesti männyn kuoresta valmistettu biohiili vähensi merkittävästi sekä orgaanisten haitta-aineiden (fenolin) määrää että kemiallista hapenkulutusta tertiärisestä jätevesifraktiosta. Biohiilen tuottaminen ja käyttö voidaan integroida esim. osaksi selluloosaa päätuotteena valmistavaa biojalostamoa, jolloin sen loppukäyttö voi olla tehtaan omassa energiantuotannossa. Vaihtoehtoisesti esim. kuoresta valmistetusta biohiilestä saadaan tehtaalte uusi lisäarvotuote. Edelleen biohiiltä voidaan valmistaa siten, että biomassaa käyttävä voimala muunnetaan pienimuotoiseksi biojalostamoksi, jonka tuotteita ovat aktivoitu biohiili ja energiakäyttöön soveltuva pyrolyysineste. Kausittain vaihtuva tuotanto voi tasoittaa biovoimalan vuodenaika-vaihteluista aiheutuvia käyttöasteen muutoksia ja luo mahdollisuuden raaka-ainevirran jatkuvaan hyväksikäyttöön lisäarvotuotteiden avulla nostaen näin voimalan kannattavuutta. Biohiilen valmistus ja soveltaminen ei-energiakohteisiin (muuhun kuin suoraan polttoon) mahdollistaa osaltaan myös metsien kasvusta seuraavan hiilidioksidin sidonnan ylläpitämisen teollisen puunkäytön yhteydessä. Puutuoteteollisuudessa väistämättä syntyvien sivuvirtojen hyödyntämisellä voidaan siten edistää hiilensidontaa pitkäkestoisiin käyttökohteisiin ja myös suoraan korvata teollista fossiilisen hiilen käyttöä.				
Luottamuksellisuus	Julkinen			
Espoossa 12.2.2019 <table border="0"> <tr> <td> Laatija  Pertti Koukkari, Tutkimusprofessori </td> <td> Tarkastaja  Tuulamari Helaja Tutkimusalueen johtaja </td> <td> Hyväksyjä  Tiina Nakari-Setälä Tieteellinen johtaja </td> </tr> </table>		Laatija  Pertti Koukkari, Tutkimusprofessori	Tarkastaja  Tuulamari Helaja Tutkimusalueen johtaja	Hyväksyjä  Tiina Nakari-Setälä Tieteellinen johtaja
Laatija  Pertti Koukkari, Tutkimusprofessori	Tarkastaja  Tuulamari Helaja Tutkimusalueen johtaja	Hyväksyjä  Tiina Nakari-Setälä Tieteellinen johtaja		
VTT:n yhteystiedot Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, PL 1000, 02044 VTT				
Jakelu: Maa- ja Metsätalousministeriö, VTT				

Alkusanat

Tässä raportissa on tarkasteltu metsäteollisuuden sivuvirroista saatavan funktionaalisen biohiilen valmistusta ja käyttöä vedenpuhdistukseen pitäen silmällä erityisesti teollisuuden jätevesiä ja yhdyskuntien valumavesiä. Esiselvitys toteutettiin vuoden 2018 helmikuun ja marraskuun välisenä ajanjaksona. Työn toimeksiantajana oli Maa- ja Metsätalousministeriö.

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

Esiselvityksen tavoitteena oli luoda tilannekuva siitä, mitkä olisivat mahdollisuudet hyödyntää metsäteollisuuden kasvavia sivuvirtoja (puuainesta, purua, kuorta ja ligniiniä) biohiilen kaltaisen tunnetun, mutta uusia käyttömahdollisuuksia omaavan bulkkituotteen valmistukseen. Lämpökäsittelyn avulla tuotettujen biomassapohjaisten hiilituotteiden teollisia käyttökohteita ovat erityisesti fossiilisen hiilen korvaaminen metallien ja lejeerinkien valmistuksessa sekä aktivoidun biohiilen käyttö vedenpuhdistuksessa. Metsäteollisuuden sivuvirtojen hiilisisällön hyödyntämistä teräksen valmistuksen pelkistyshiihenä tutkitaan maassamme parhaillaan Business Finlandin rahoituksella menossa olevassa kotimaisen teollisuuden ja tutkimuslaitosten yhteishankkeessa (Challenge Finland 2016-2018). Siten tämän selvityksen tarkastelu rajattiin funktionaalisesti aktivoidun biohiilen valmistukseen ja hyödyntämiseen vedenpuhdistuksessa. Kohteita ovat erityisesti yhteiskuntien ja teollisuuskeskittymien valumavedet, erilaiset jätevedet sekä kaivostoiminnan vesienkäsittely.

Hankkeella on ollut liitännäispinta biotalouden kärkihankkeeseen "Puuta liikkeelle", jossa keskitytään lisäarvon tuottamiseen puunjalostusteollisuuden sivutuotteille, jolloin myös parannetaan saha- ja selluteollisuuden toimintaedellytyksiä ja lisätään kestävää puun käyttöä uusissa teollisissa sovelluksissa.

Esiselvityksen aihepiiri on osoittautunut varsin ajankohtaiseksi. Biohiilen uusilla käytöillä voidaan hyödyntää metsien kasvuun perustuvaa biologista hiilikiertoa ja samalla tukea kestävään tekniikkaan perustuvan prosessiteollisuuden kehitystä. Valmistamalla biohiiltä puutuoteteollisuudessa väistämättä syntyvistä sivuvirroista voidaan osa metsäkasvun sitomasta hiilidioksidista varastoida pitkäkestoisin käyttökohteisiin tai soveltaa fossiilisen hiilen korvaamiseen teollisuudessa. Biohiilen teolliseen käyttöön perustuvia hankkeita on menossa mm. Ruotsissa, Norjassa ja Kanadassa. Erilaisia pilot-sovelluksia biohiilen soveltamiselle kaupunkiympäristöjen maanrakennuksessa ja suoja-aluekoreissa on käynnistetty sekä EU:n piirissä että esim. Pohjois-Amerikassa. Tunnistamalla biohiilituotannon synnyttämät liiketoimintamahdollisuudet ja kehittämällä kotimaisia referenssejä luodaan edellytykset suomalaisille yrityksille myös alan potentiaalisilla vientimarkkinoilla.

Espoossa 15.2.2019

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat	3
Sisällysluettelo	4
1. Johdanto	5
2. Projektin tausta	8
2.1 Biohiilen valmistus ja funktionalisointi	8
2.2 Biohiilen teollinen käyttö	9
2.3 Biohiilen potentiaali jätevesien käsittelyssä	11
3. Projektin tavoitteet - Projektin tehtävät	15
4. Biohiilen valmistus	15
4.1 Koelaitteiston kuvaus	15
4.2 Hiilto- ja aktivointikokeet	16
4.3 Biohiilianalyysit	17
4.4 Vedenpuhdistuskokeet	17
5. Tulokset	18
5.1 Aktivointitestien tulokset	18
5.1.1 Pinta-ala ja huokoisuus	18
5.1.2 Alkuaineanalyysit ja tuhkapitoisuus	20
5.2 Adsorptiokokeiden tulokset	21
5.2.1 Orgaanisten haitta-aineiden poistaminen	21
5.2.2 Kationinvaihtokapasiteetti ja adsorboituneiden kationien määrä	25
5.2.3 Mikromuovien poistaminen aktivoiduilla biohiilillä	27
6. Biohiilen valmistuksen skaalaus	28
6.1 Valmistukseen saatavilla olevat raaka-aineet	28
6.2 Mahdollisuudet teolliseen käyttöön	29
6.3 Biohiilen rinnakkaisvalmistus biovoimalassa	30
6.4 Teollisten jatkohankkeiden valmistelu	31
7. Liiketoiminnan kehittämisen haasteet	32
7.1.1 Markkinapotentiaali eri loppukäytöissä	32
7.1.2 Kilpailukyky ja valmistuskustannus	32
7.1.3 Vertailu Harads Arctic Heat-hankkeeseen	32
7.2 Investoinnin edellytykset	33
7.3 Jatkokehitystoimenpiteet	33
8. Johtopäätökset	33
Lähdeviitteet	35

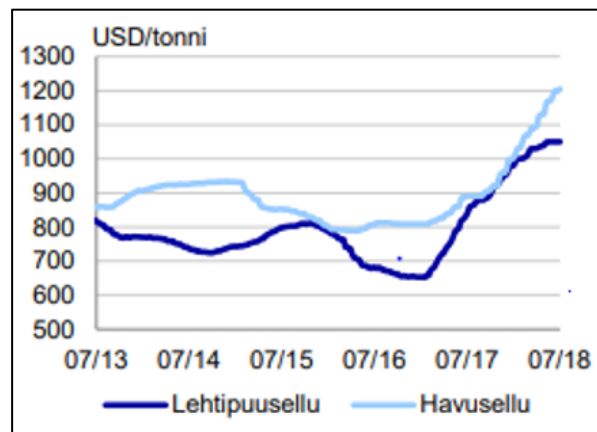
1. Johdanto

Metsäteollisuus on yhä yksi Suomen tärkeimmistä vientialoista vastaten n. viidenneksestä maamme tavaraviennin arvosta. Alan vientituotteista kansainvälisesti kysytyintä on kemiallisen metsäteollisuuden valmistama sellu. Pohjoisen, pitkäkuituisen havusellun hinta ylsi kesäkuussa jo kaikkien aikojen huippuunsa eli 1 200 dollariin tonnilta, kuva 1. Suomen viennin kannalta tärkeimmän selluloosatuotteen, valkaisuamattoman havusulfaattisellun hinta on noussut viidenneksellä viime vuoden marraskuusta lähtien. Selluviennin arvo nousee tänä vuonna noin 2,5 miljardiin euroon, ehkä jopa lähelle kolmea miljardia euroa.

Keskeinen taustatekijä vientinäkymille on se että Aasiassa metsävarat eivät riitä kattamaan kasvavaa kysyntää, joten esim. paikallisen pehmopaperin tuotannossa tarvittava kuitu on tuotava sinne jossakin muodossa. Verkkokaupan yleistyessä myös pakkauskartongin kysyntä kasvaa. Kun lisäksi paperinkulutus länsimaissa on supistunut on vastaavasti kierrätyspaperin tarjonta supistunut. Selluloosa on toiminut korvaavana kuitulähteenä ja sellu on ehdottomasti tehokkaampi tapa liikuttaa kuitua verrattuna puuraaka-aineeseen. Kartongin ja pehmopapereiden kysyntä jatkuu maailmalla varsinkin Aasian keskiluokkien vaurastuessa.

Fossiilisista raaka-aineista valmistetun muovin korvaaminen lisää myös havupuusta valmistetun sellun kysyntää. Tekstiiliteollisuudessa puupohjaisten kuitujen uskotaan syrjäyttävän aikaa myöten ympäristöhaittoja aiheuttavaa puuvillaa, koska puuvillan valmistuksessa veden käyttö on runsasta ja maa-ala tarvitaan elintarvikkeiden tuotantoon.

Suomessa keitettiin sellua viime vuonna kahdeksan miljoonaa tonnia. Pellervon taloustutkimus, PTT arvioi, että Suomen sellun vienti kasvaa tänä vuonna noin 15 prosenttia viime vuoteen verrattuna. Tuotanto- ja vientiluvuissa rikotaan kaikkien aikojen ennätykset. Tämä kehitys lisää kasvavasta tuotannosta syntyviä sivuvirtoja, mikä synnyttää myös uusia liiketoimintamahdollisuuksia.

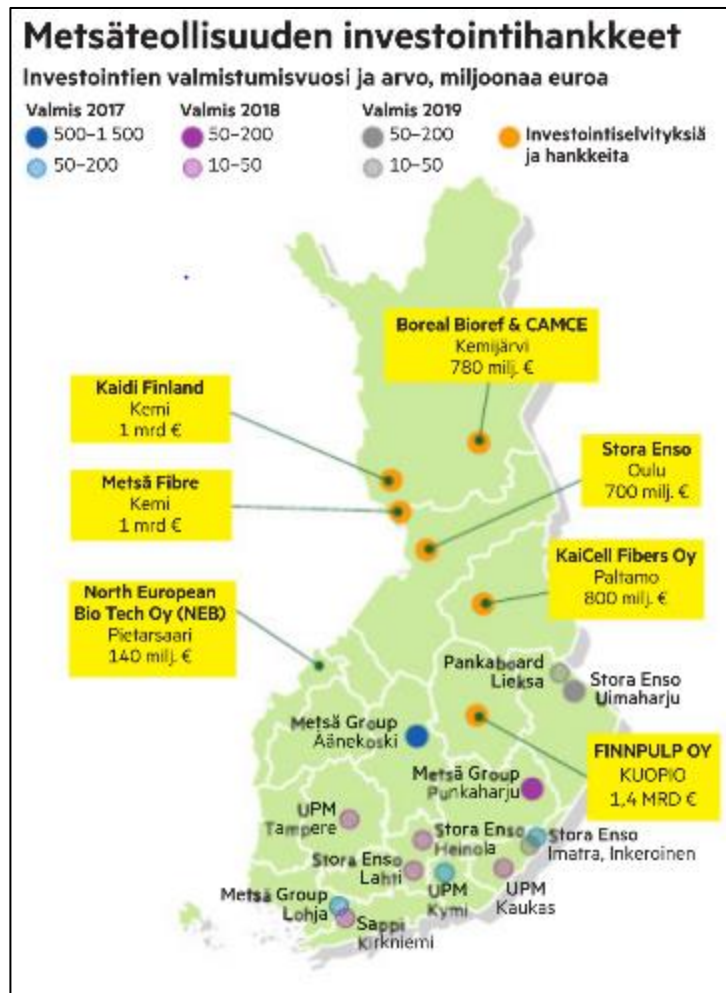


Kuva 1. Sellun hintakehitys

Hyvät kysyntänäkymät ovat johtaneet myös siihen, että Suomessa selvitetään nyt uusia tehdasinvestointeja. Esimerkiksi Äänekosken uuden tehtaan jo käynnistänyt Metsä Group on ilmoittanut selvittävänsä myös yhtiön Kemian tuotantolaitoksen modernisointia vastaavasti suurempaan tuotantomittakaavaan.

Muuallekin Suomeen, muun muassa Kuopioon, Kemijärvelle ja Paltamoon on suunnitteilla rakentaa sellutehtaat, kuva 2. Stora Enso selvittää puolestaan Oulun paperitehtaan muuttamista pakkauskartonkitehtaan.

Puunkäyttö Suomessa tulee vientibuumin oloissa lisääntymään oleellisesti seuraavan 20 vuoden aikana, kun em. suunnitellut ja jo päätetyt biotalousinvestoinnit toteutuvat. Sivuvirtojen kasvua on arvioitu useissa aiemmissa tutkimuksissa /Kurkela ym. 2016, Koukkari ym. 2017/. Odotettavissa olevia volyymejä on koottu taulukoihin 1-2.



Kuva 2: Metsäteollisuuden ilmoittamat uudet hankkeet Suomeen, tilanne 10_2018.

Taulukko 1. Ilmoitetuttujen uusien biotuoteprojektien kuidunkäyttö (YVA), 1 000 m³/

Projekti	Havukuitu	Koivukuitu	Tuonti	Sahanhake	Energiapuu
Finnpulp	5 000		900	800	
Boreal Biorefinery	2 300			600	
Kaidi					2 800
Kaicell	2 500			500	
Äänekoski	3 110	2 100		1 330	
Yhteensä	12 910	2100	900	3 230	2 800

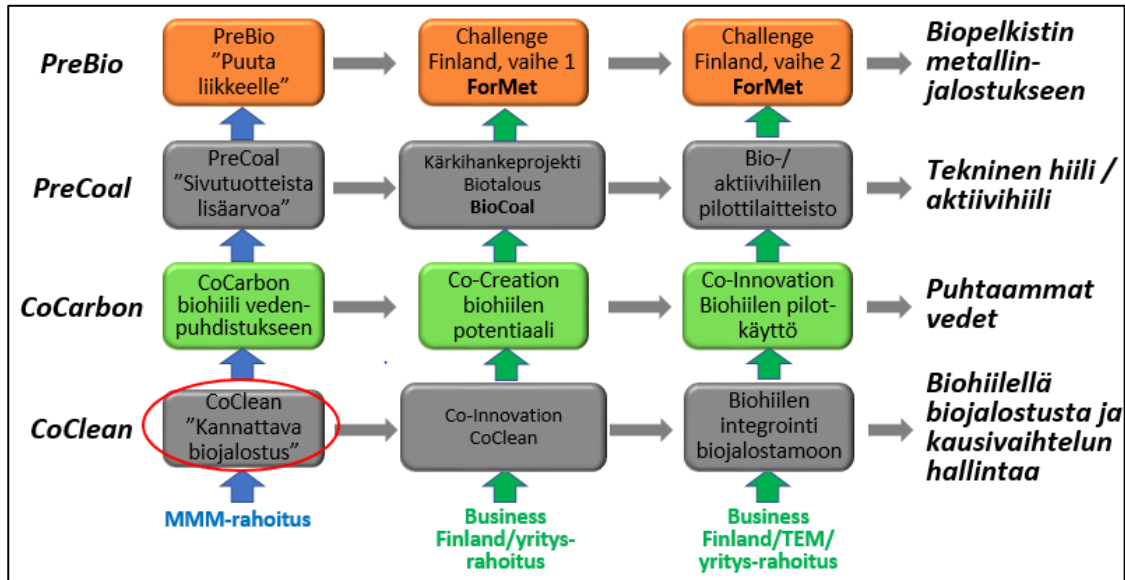
Taulukko 2. Arvio uusien projektien synnyttämästä havukuitusivuvirtavolyymistä, 1 000 m³ ja siitä valmistettavan biohiilen potentiaali. Havutukkipuun kasvusta 12 Mm³ syntyy 5,4 Mm³ sahatavaraa.

	Mm ³	Osuus tehtaan/laitoksen omaan käyttöön tai sellunvalmistukseen	Potentiaali biohiileen Mm ³	Aktivoitu tekninen biohiili kton/v
<i>Sahahakkeen kasvu</i>	4,0	100%	0	
<i>Sahanpurun kasvu</i>	1,1	30%	0,8	74
<i>Kuorta sahoilta</i>	1,4	70%	0,4	39
<i>Kuorta biotuotetehtailta</i>	1,5	50%	0,8	70
Sivutuotteet yhteensä	8,1		2,0	183
<i>Metsähake lisähakkuista</i>	3,0	70%	0,9	98
Yhteensä	11,1		2,9	281

Metsäteollisuuden sivuvirtojen suoraa energiakäyttöä rajoittaa tulevaisuudessa voimistuva pyrkimys vähentää teollisuuden hiilidioksidipäästöjä. Tällöin on etsittävä ratkaisuja, joissa raaka-aineen hiilisisältö sitoutuu pidempiaikaisesti tai joissa ainakin toistuva kaskadikäyttö kahdessa tai useammassa sovelluksessa on mahdollista.

Eräs mahdollisuus on hyödyntää pyrolyysikäsiteltyä purua, kuorta tai haketta teknisenä biohiilenä erilaisissa käyttökohteissa. Käsitteellä 'biohiili' (biochar) tarkoitetaan silloin pulverimaisesta tai haketetusta biomassasta saatua tuotetta, joka on saatu hiiltämällä lämpökäsittelyssä ja jota mahdollisesti on tämän jälkeen vielä modifioitu käyttösovelluksen vaatimien ominaisuuksien parantamiseksi. Raaka-aineesta saatavan biohiilen määrään vaikuttaa siten onko kysymyksessä tekninen biohiili, jonka saanto on n. 35-40% tai aktivoitu biohiili jonka saanto on n. 25% (Taulukko 2).

Tässä tutkimuksessa on keskitytty selvittämään aktivoitun biohiilen soveltuvuutta ja mahdollista käyttöä jäte- ja valumavesien puhdistamisessa osana metsäteollisuuden sivuvirtojen hyödyntämistä koskevia biotalousselvityksiä, jotka on toteutettu vv. 2015-2018 (kuva 3). Työ on toteutettu VTT:n ja sen alihankkijoiden toimesta tukeutumalla myös teollisuusyritysten asiantuntemukseen. Kokeellinen teknologiakehitys perustuu pääosin VTT:n biomassan hyödyntämistä koskevaan kehitysportfolioon ja sen soveltamiseen. Teknis-taloudellinen laskenta perustuu MMM:n PreBio- ja PreCoal- projektissa kehitettyyn laskentamenetelmään. Eri yritysten asiantuntijoita haastatteleamalla on lisäksi saatu teknologian teollisuusmittakaavaiseen integraatioon liittyviä näkemyksiä tukemaan laskentapohjaisia teknis-taloudellista arvioita.



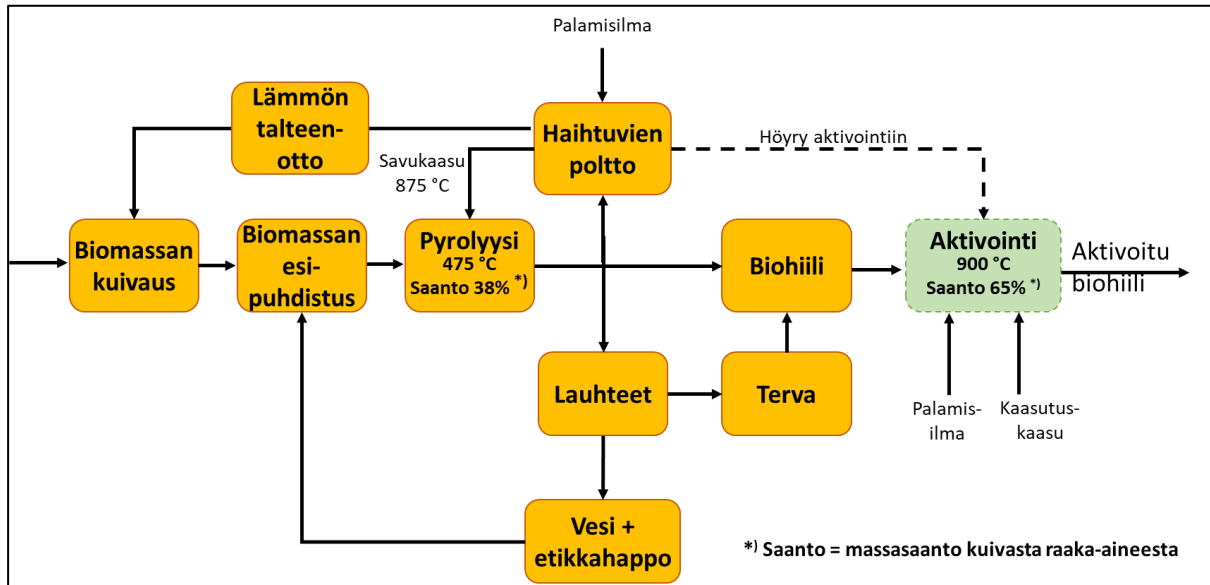
Kuva 3. Metsäteollisuuden sivuvirtojen hyödyntämistä koskevat biotaloushankkeet

2. Projektin tausta

2.1 Biohiilen valmistus ja funktionalisointi

Tutkimuksessa kartoitettiin suomalaisen metsäteollisuuden sivuvirroista saatavan biohiilen merkitystä erityisesti jätevesien ja valumavesien puhdistuksessa. Tutkimuksen lähtökohtana on ollut kasvava tarve löytää uusia tuotesovelluksia Suomen kasvavan puunkäytön tuottamille sivuvirroille kuten sahanpurulle, kuorelle ja metsähakkeelle. Näiden sivuvirtojen hyödyntämistä on aiemmin selvitetty mm. biopolttoaineiden ja synteetikaasun valmistukseen /Kurkela ym. 2016/ sekä parhaillaan menossa olevassa Business Finland -hankkeessa myös metallurgisen hiilen valmistukseen /Hakala ym. 2018/.

Biohiilen valmistuksen prosessi on verrattain yksinkertainen, kuva 4. Kuitenkaan perinteisillä menetelmillä (retorttipyrolyysi) valmistetulla biohiilellä ei ole monien uusien käyttökohteiden vaatimia ominaisuuksia. Biohiilituotteen huokoisuutta ja ominaispinta-alaa voidaan kuitenkin muokata pyrolyysin yhteyteen sijoitetulla tai sitä seuraavalla aktivoivalla jälkikäsittelyllä



Kuva 4. Aktivoidun biohiilen valmistusprosessin kuvaus.

Aktivointimenetelmät

Biohiilen huokoskoko vaihtelee runsaasti ja sen ominaispinta-ala on tyypillisesti 10 - 100 m²/g. Tuhkapitoisuus on samoin vaihteleva ja biohiilessä happi-hiili ja vety-hiilisuhteet ovat korkeammat kuin kaupallisessa aktiivihielessä. Perinteisen biohiilen suorituskykyä adsorptiosovelluksissa voidaan parantaa liittämällä valmistusprosessiin aktivointivaihe, jolla nostetaan materiaalin huokoisuutta ja ominaispinta-alaa esim. välille 400 - 500 m²/g. Aktivointi tapahtuu fysikaalisesti tai kemiallisesti.

Fysikaaliseen aktivointiin perustuva prosessi voi tyypillisesti käynnistyä raakabiomassasta, jonka kosteus voi ylittää 50 %. Tällöin prosessissa syntyvä lämpö hyödynnetään kuivaamalla syöttömassa mielellään n. 30 % vesipitoisuuteen. Vesihöyryn tai hiilidioksidin käyttöön perustuva aktivointi voidaan suorittaa hiiltämisen yhteydessä. Vaihtoehtoisesti fysikaalinen aktivointi voidaan tehdä myös erillisessä osaprosessissa aiemmin valmistettua biohiiltä raaka-aineena käyttäen /Koukkari ym. 2017/.

Kemiallinen aktivointi suoritetaan hiilletyn biomassan happo-emäskäsittelyllä, joka edellyttää käytettyjen kemikaalien käsittelyn ja kierrätyksen. Kemiallisella aktivoinnilla saavutetaan aktiivihieiden tuotannossa korkeimmat ominaispinta-alat ja tarkasti määritelty huokoisuusaste. Kemikaalikäsittelyn avulla voidaan myös vähentää aktivoidun lopputuotteen mineraalipitoisuutta. Kemiallinen prosessi kuitenkin nostaa kustannuksia sekä edellyttää prosessissa käytettyjen kemikaalien talteenottoa ja/tai kierrätystä.

Sekä raaka-aine että käytettävä aktivointiprosessi vaikuttavat syntyvän aktivoidun hiilen pintaominaisuuksiin ja huokosrakenteeseen. Biomassan yhdisteet (hemiselluloosa, selluloosa ja ligniini) hajoavat jo 250-500 °C:ssa siten että hemiselluloosayhdisteet jakautuvat ensin ja niitä seuraa selluloosan ja lopulta ligniinin pyrolysoituminen. Fysikaalinen aktivointi suoritetaan tyypillisesti n. 800 °C:ssa.

2.2 Biohiilen teollinen käyttö

Biopohjainen hiilituote soveltuu metallien tuotannossa sekä energialähteeksi että metallien valmistuksessa välttämättömäksi pelkistinaineeksi. Käytön motiivina on fossiilisen pelkistinhiilen korvaaminen eloperäisestä materiaalista peräisin olevalla hiilellä jolloin teollisuus voi välttää tulevaisuudessa todennäköisesti kasvavat hiilidioksidipäästöjen kustannukset. Metallurgiset käytöt vaativat suuria volyymejä hiiltä joko jauhemaisena tai

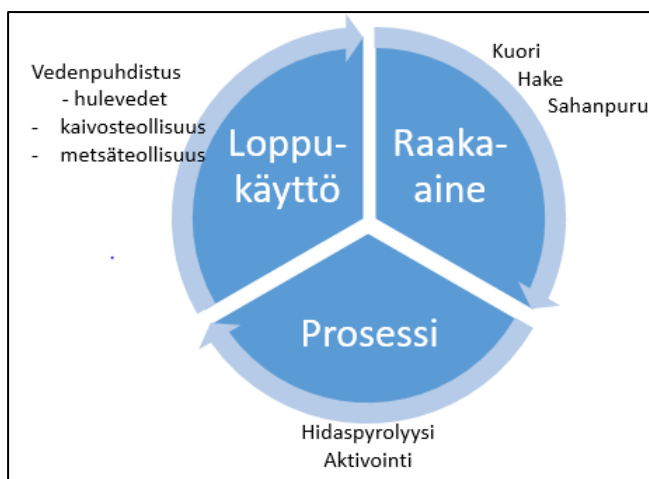
palasyötteenä. Siten käytettävän biohiiliraaka-aineen hinta esim. teräksenvalmistuksessa ei voi muodostua kovin korkeaksi. Näin ollen on ollut perusteltua selvittää myös uusia mahdollisuuksia metsäteollisuuden sivuvirroista saatavan biohiilen jalostamiselle teollisille sovelluksille.

Yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesien käsittelyvaatimusten noustessa on lisääntynyt kiinnostus hiilisuodatuksen käyttöön ns. tertiäärisenä puhdistusvaiheena. Biologisen ja kemiallisen puhdistuksen lisäksi tai niiden korvaajana voidaan hyödyntää aktiivihilisuodatusta esimerkiksi kemiallista hapenkulutusta aiheuttavien orgaanisten jakeiden poistoon, jolloin menetelmällisesti lähestytään puhtaiden juoma- ja teollisuusvesien valmistustekniikoita. On todennäköistä, että myös biohiilellä voidaan kustannustehokkaasti saavuttaa riittävä ominaispinta-ala ja sopivat huokosominaisuudet monentyyppisten jätevesien vaatimaan tertiääripuhdistustehoon nähden, kohteina esim. kemiallisen hapenkulutuksen vähentäminen (teollisuusjätevedet) ja erilaisten orgaanisten haitta-aineiden kuten lääkeaineiden ja fenolien jäämät, jotka ovat tyypillisiä yhdyskuntajätevesissä /Mohan ym. 2014, Calisto ym. 2015, Huggins ym. 2016/.

Kasvava huomio on lisäksi kiinnittynyt yhdyskuntien ja teollisuuden valumavesiin (storm water), jotka joko siirtyvät käsittelemättöminä ympäristöön tai joiden ajoittainen suuri volyymi rasittaa yhdyskuntien jätevesien käsittelyä /esim. Mohanty ym. 2018/. Niissä esiintyy vastaavia orgaanisia jäämiä ja niiden ongelmaksi on lisäksi muodostunut mikromuovi, joka koostuu alle 5 mm kokoisista muovihiukkasista. Ne voivat olla peräisin tarkoituksellisesti eri tuotteisiin lisätyistä mikroskooppisista muovipalloista tai ne syntyvät hajoavista muovi- ja kumituotteista /Bertling ym. 2018, DeMorais Calado, ym.. 2018/. Veteen päätyvä runsas määrä muovihiukkasia voi aiheuttaa suurta vahinkoa vesistöympäristölle ja sen organismeille.

Biohiilen soveltaminen kaivosteollisuuden jäte- ja valumavesien puhdistukseen tehdasalueella on myös potentiaalinen käyttö. Tällöin voidaan hyödyntää biohiilen luontaista ioninvaihtokapasiteettia vedessä olevien metalli-ionien immobilisointiin. Haasteena on kuitenkin tarkoituksenmukaisten teknologioiden kehittäminen rajallisen kapasiteetin hyödyntämiseksi riittävän tehokkaasti.

Edellä sanotun perusteella on mahdollista luoda uusi markkinasegmentti, joka perustuu biohiilen edullisuuteen aktiivihilleen nähden jätevesien tertiäärikäsittelyssä tai valuma- ja hulevesien suodattamisessa ennen niiden pääsyä ympäristöön. Siten jätevesien puhdistus muodostaa korkealämpötilaisten pyrometallurgisten sovellusten ohella potentiaalisen kohteen sivuvirroista saatavan biohiilen kaupalliselle hyödyntämiselle nykyistä suuremmassa mittakaavassa. Molemmat sovellukset edustavat 'uusia' teollisia hyväksikäyttöjä, joilla on sekä vientinäkyviä kansainvälisesti että mahdollisuus kotimaisiin referensseihin. Aktivoidun biohiilen raaka-aineet ja potentiaalisia loppukäyttöjä on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Aktivoidun biohiilen valmistukseen soveltuvat raaka-aineet, prosessi ja loppukäytöt

Taulukossa 3 on esitetty suuruusluokka-arvioita biohiilen potentiaalisista vuotuisista käyttötarpeista eri loppukäytöissä.

Taulukko 3. Biohiilen teollisten käyttöjen potentiaali.

Käyttökohde	Sovellus	Biohiilen tarve / vuosi
Teräksen valmistus	Injektiohiilen korvaus	20 000- 100 000 t
Sinkkijätteen kierrätys	Käyttö pelkistinhiihenä	11 000 - 30 000 t
Ferroseoksen valmistus	Käyttö pelkistinhiihenä	50 000 t (arvio)
Jäteveden tertiääripuhdistus	COD-poisto / suodatus	2000-3000 t

Biohiilen metallurgisissa sovelluksissa hiilen tarve vaihtelee, mutta ne ovat useimmiten verrattain suurivolyymisiä. Jätevedenpuhdistamoilla tarve on huomattavasti pienempi, mutta kuitenkin 'teollista' suuruusluokkaa. Jätevesien puhdistukseen käytetyn biohiilen osittainen palautus puhdistuskiertoon on myös mahdollista ja useimmissa tapauksissa käytöstä poistuva materiaali on mahdollista uudelleen käyttää joko polttamalla energiaksi tai hyödyntämällä maanrakennukseen tai lannoitteeksi.

Suomalaisen metalliteollisuuden tutkimusten lisäksi on biohiilen metallurgiseen käyttöön perustuvia hankkeita käynnistetty samanaikaisesti mm. Norjassa, Kanadassa ja Ruotsissa /Ng ym. 2018, Suopajärvi ym. 2018/. Lisäksi kiinnostus biohiilen soveltamiseen jäte- ja hulevesien puhdistukseen on kasvamassa sekä EU:n piirissä että esim. Pohjois-Amerikassa. Siten biohiilelle voi olla syntymässä kansainvälinen kasvava markkina, johon suomalaiset PK-sektorin yritykset voivat suuntautua hyödyntämällä kotimaassa saatuja kokemuksia.

2.3 Biohiilen potentiaali jätevesien käsittelyssä.

Huokoisen hiilen hyödyntäminen vesienpuhdistuksessa on tunnettua ja mm. juomaveden valmistuksessa yleisesti käytettyä tekniikkaa. Tällöin sovelletaan korkealaatuista aktiivihiihtä, joka valmistetaan usein valikoidusta biomassasta (esim. riisinjyvien tai kookospähkinöiden kuoret) ja jonka pääkäytöt ovat juomaveden puhdistuksen lisäksi mm. elintarvikkeiden ja farmasiatuotteiden valmistuksessa sekä kansainvälisen kemian teollisuuden eri sovelluksissa. Suomessa aktiivihiihi on tuontitavaraa (tuonti 2017 n. 3 900 t keskihinnalla 1300 EUR/t; lähde: Tuontitilasto).

Aktiivihiihen huokoskoko on tyypillisesti 0.2 mL/g tai enemmän ja ominaispinta-ala sijoittuu välille 500-1500 m²/g. Huokosten halkaisija vaihtelee atomaarisesta 0.3 nanometristä ylöspäin useisiin mikrometreihin. Aktivoimattoman biohiilen huokoskoko vaihtelee voimakkaasti raaka-aineesta ja valmistusmenetelmästä riippuen, mutta niiden ominaispinta-ala on harvoin enemmän kuin 350 m²/g. Lignoselluloosaraaka-aineesta valmistetun biohiilen ominaispinta-ala on tyypillisesti välillä 20-50 m²/g, josta yksivaiheisella aktivointikäsittelyllä voidaan päästä arvoon 400-500 m²/g. Biohiilen rakenteessa on edelleen aktiivihiihtä enemmän vetyä ja happea, edelleen epäorgaanisen tuhkan määrä vaihtelee suuresti käytetystä raaka-aineesta.

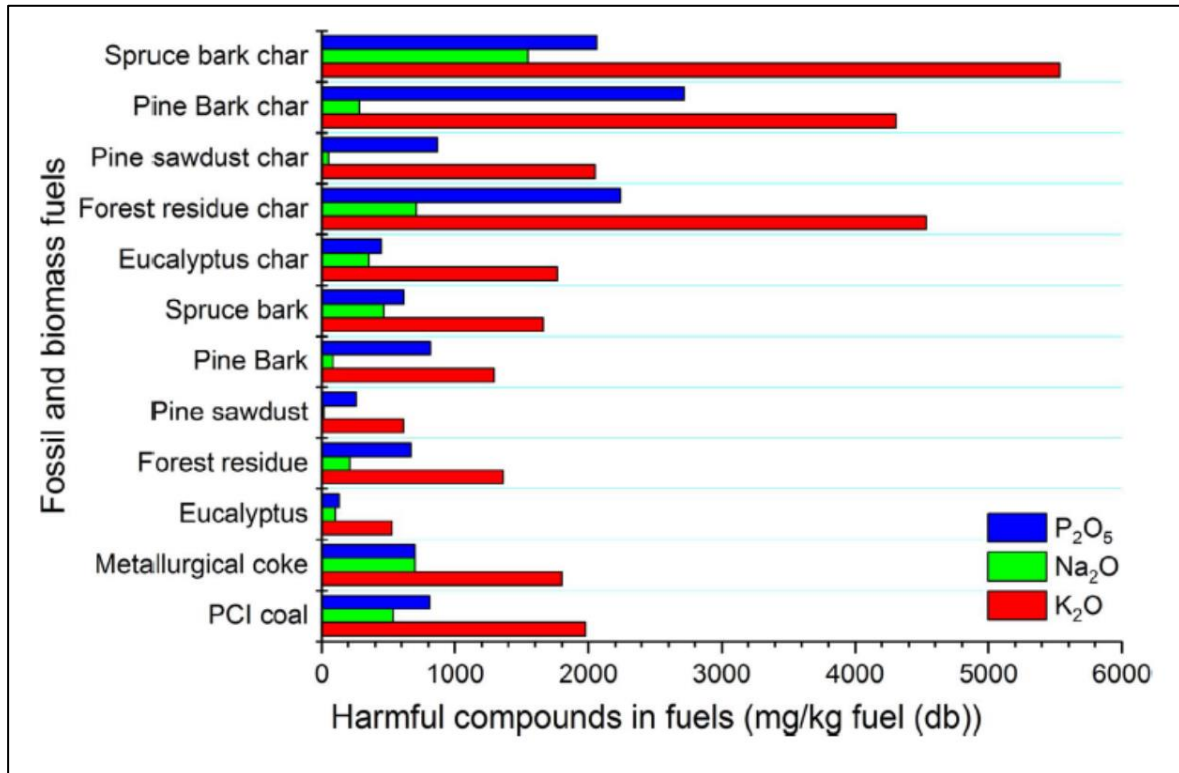


Kuva 6. Männyn kuoresta valmistetun biohiilen huokoisuutta voidaan lisätä aktivoinnilla /Siipola ym., 2018, Mohanty ym. 2018/ ja siten muokata biohiilen fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia käyttöominaisuuksia.

Näin ollen biohiili ja aktivoitu biohiili soveltuvat samanlaiseen käyttöön vedenpuhdistuksessa kuin kaupallisen aktiivihiihi, joskin rajoitetummalla kapasiteetilla varustettuna. Adsorptiokapasiteetti voi kuitenkin osoittautua riittäväksi erityisesti jäteveden tertiäärikäsittelyssä. Biohiilen kilpailukykyä näissä sovelluksissa edesauttaa, jos valmistus on voitu toteuttaa ilman energiantensiivistä aktivointikäsittelyä joko suuren höyrymäärän tai kemikaloinnin avulla /Mohan ym. 2014/.

Biohiilellä on voimakas taipumus adsorboida orgaanisia molekyylejä, joten sitä on pidetty lupaavana materiaalina valumavesien toksisuuden hallinnassa sen immobilisointikyvyn vuoksi /Carrier ym, 2012/. Se voi edelleen sitoa myös varautuneita osaslajeja (eräät metalli-ionit, /Koukkari ym. 2017, Quinn 2015/) ja se voi edelleen poistaa tehokkaasti sekä kiinteää humusta, hiilivetyjä ja edelleen fenolisia orgaanisia yhdisteitä /Quinn, 2015/.

Biohiili voi itsessään sisältää esim. alkalimetalleja (esim. kali) sekä fosfaattia joita voi biohiilipatjoista myös vapautua valumavesiin /Mohan 2014, Wendling ym. 2013/. On kuitenkin todettu myös neutraalivaikutus - ts. niiden oma ravinnesisältö säilyy, mutta ne eivät myöskään pidätä em. yhdisteitä käsiteltävästä vedestä /Wendling 2017, Koukkari ym. 2017/. Kuvassa 7 on esitetty tyypillisiä pitoisuuksia kaliumin, natriumin ja fosforin osalta.



Kuva 7. Kalium ja natriumoksidien sekä P₂O₅ pitoisuuksia biohiilessä ja biohiililähteissä (vertailu metallurgiseen injektiohiileen, /Suopajarvi ym. 2018/)

Biohiilen adsorptiokykyä on kokeiltu sekä laboratorio-osoluhteissa että myös käytännön kokeissa joissa on sovellettu maaperään sijoitettuja suodatuskerroksia. Kolonnikokeissa esim. elinkaariapuusta valmistetulla biohiilellä saavutettiin toksisten metallien (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) väheneminen 17-75 prosenttisesti samalla kun kiintoaineen vähenemä oli 86%, nitraattien 86% ja jopa 100% teho poistettaessa polysyklisiä aromaatteja (PAH-yhdisteet) /Park & Choppala, 2011; Inyang & Gao, 2012; Reddy, ym., 2014/. Metallionien poiston selektiivisyys riippuu kuitenkin sekä metallista että biohiilen tyypistä ja käsittelytavasta, jotka vaikuttavat em. huokoskokoon ja materiaalin muihin ominaisuuksiin /Caporale & Pigna, 2014/. Eräissä kokeissa on kuitenkin saavutettu lupaavia tuloksia kokeiltaessa biohiiltä suodattamaan kaivosalueiden metallipitoista ns. hapenvalumaa ja biohiilen avulla valumavesistä on voitu immobilisoida merkittäviä määriä toksisia metalleja (Cu, Zn, As, Pb) /Seok-Young & Myong-Keun, 2013; Min-Suk & Hyun-Gi, 2014/. Joitakin kokeita on viime vuosina suoritettu myös liuskekaasun talteenotossa käytetyn särötysmenetelmän tuottaman jäteveden käsittelemiseksi /Cooks 2014/. Kokeissa havaittiin puuperäisen (mänty, tammi) biohiilen voivan poistaa vedestä jopa 95 % sen sisältämistä hiilivedyistä ja n. puolet orgaanisista suoloista joita käytetään särötysmenetelmän apuaineina.

Teollisuusalueen ja/tai kaupunkialueen valumavedet sisältävät tyypillisesti liuenneita metallisuoloja, aromaatteja kuten PAH-yhdisteitä, suspendoitunutta kiinteää ainesta ja muoviperäisiä hiukkasia. Biohiiltä pidetään eräänä taloudellisimmista vaihtoehdoista ns. bioretention toteuttamiseksi alueilla, joissa katsotaan valumavesien puhdistamisen olevan välttämätöntä ennen niiden pääsyä maaperään tai vesistöön. USA:ssa Washingtonin osavaltiossa on mm. toteutettu suodatusjärjestelmä, jossa käytetään 30 % biohiiltä ja 70 % soraa Port of Tacoman lastausalueen valumavesien suodattamiseen /Kennedy Jenks Consultants, 2014/.

Ruotsissa Tukholman alueella on päädytty kokeiluun jossa tuotetaan biohiiltä kaupungin puutarhajätteestä (http://www.nordregio.org/sustainable_cities/stockholm-biochar-project/) osana kaupungin jätehuoltoa. Hake kerätään jättepisteisiin joissa tuotetaan biohiiltä ja

pyrolyysikaasua. Kaasu poltetaan kaukolämmöntuotannossa ja biohiiltä käytetään maanparannukseen viheralueilla ja valumavesien suodattimena kaupunkirakentamisessa. Kokeilussa biohiiltä myös kierrätetään kaupunkilaisille jotka tuovat omaa puutarhajätettään pyrolyysiasemille käsittelyyn. Onnistuneen kokeilun tuloksena suunnitellaan rakennettavan neljä uutta biohiiltämöä kaupungin jätehuollon yhteyteen siten, että ne tuottavat jopa 7000 t biohiiltä vuoteen 2020 mennessä. Energiantuotannoksi arvioidaan 25 200 MWh, mikä vastaa n. 400 kaupunkiasunnon lämmitystarvetta. Investoinnin on arvioitu tuottavan yli 850 000 EUR tuloja kahdeksan vuoden kuluttua.

Kuten edellä todettiin raaka-aineen tyyppi ja hiiltämisessä käytetyt olosuhteet vaikuttavat voimakkaasti biohiilen ominaisuuksiin. Biohiilen huokoskoko tyypillisesti noudattaa raaka-aineen ominaisuuksia ja siten esimerkiksi havupuusta valmistetun hiilen huokoskoko ja ominaispinta-ala ovat yleensä suurempia kuin tiivisrakenteisesta lehtipuusta valmistetulla biohiilellä /Mukome et al., 2013/. Hiiltämisessä käytetty pyrolyysilämpötila vaikuttaa samoin sillä korkeammassa lämpötilassa muodostuvat kaasut lisäävät huokoisuutta ja kasvattavat mikrohuokosten ja kanavoitumisen määrää hiilituotteessa. Käyttämällä joko kemiallisia tai fysikaalisia aktivointitekniikoita biohiilestä voidaan myös valmistaa täysin aktiivihiihtä vastaava tuote /Rajapaksha ym., 2016; Xiong ym., 2017, Mohanty ym. 2018/. Taulukkoon 4 on koottu vertailu biohiilen, aktivoidun biohiilen (yksinkertainen autogeeninen vesihöyrykäsittely) ja aktiivihiihtä soveltuvuudesta vesien puhdistuksessa

Taulukko 4. Biohiilen ja aktivoidun biohiilen vertailu aktiivihiihtä(AC) vedenpuhdistuksessa.

Muuttuja	Biohiili	Aktivoidu Biohiili	AC	Ref
Kustannus €/t	500 (?)	800-1300	1300-1500	Moh2018,Kou2017,Tho2016
Energiantarve MJ/kg	0.8	10-15	16-50	Arvio aktivointihöyryn (130-180 C, 2.5 bar) perusteella
Omin.pinta m ² /g	10-50	300-600	>1000	Kou2017
Cd-poisto	++	n.a.	+	Bren2016*
Cr-/Zn-poisto	++	n.a.	+	Alh2017,Par2015*
Hg(II)-poisto	++*	n.a.	++	Moh2018*
Kloorifenolit	-	+	++	Den2013,Kou2017
COD-poisto	++	++	+	Hug2016, Kou2017
DOC-poisto	-	+	++	Ole2017,Veo2018
Trace organics	++	n.a	+	Ulr2017
Mikromuovi**	++ (?)	+	+	Hug2016, Moh2018
P04-poisto***	+	±0	±0	Wen2017,Kuo2016,Yin 2017
NO ₃ -poisto***	+	++	+	Moh2018,Hal2013,Yin2017
NH ₄ -poisto***	++	+	+	Moh2018,Hal2013, , Yin2017

* metallien (kationien) adsorptio biohiileen/aktiivihiihtä vaihtelee riippuen raaka-aineesta ja on yleensä rajallinen johtuen adsorptiopinnan kyllästymisestä

** oletuksena että mikromuovi suodattuu kuten kiinteä COD-kuorma (vaatii lisätutkimusta)

*** P/N-poisto on riippuvainen hiilessä olevista funktionaalisista ryhmistä ja metallikationeista

3. Projektin tavoitteet - Projektin tehtävät

Aiempiin selvityksiin perustuen /Kurkela ym. 2016, Koukkari ym. 2017/ taloudellisesti mielekkäimmät raaka-aineet biohiilelle ovat erilaiset puutuotteiden valmistuksessa syntyvät jäte- ja sivuvirrat. Tässä työssä keskityttiin erityisesti kuoriraaka-aineesta valmistettuun materiaaliin. Hankkeen pääasiallisina tavoitteina olivat:

- biohiilen valmistus ja aktivointi havupuiden kuoresta - kokeellinen proof-of-concept
- todeta tuotetun aktivoidun biohiilen soveltuvuus jäte- ja valumavesien puhdistuksessa
- suorittaa kuoripohjaisen biohiilen teollisen tuotannon skaalaus ja laatia alustava kannattavuusarvio tuotantokonseptille

Hiilinäytteiden valmistus suoritettiin hitaan pyrolyysin avulla n. 500 °C lämpötilassa. Biohiili aktivoidtiin edelleen vesihöyryn avulla n. 800 °C:ssa ja aktivoidulle tuotteelle suoritettiin alkuaine- ja tuhkamääritykset sekä huokoskoko/ominaispinta-ala-karakterisointi. Vedenpuhdistuskokeissa tutkittiin metallien ja fenolien pidätyskapasiteettia sekä edelleen yhteistyössä Helsingin Yliopiston Ympäristökemian laitoksen kanssa mikromuovihiukkasten suodattumista¹. Tämän lisäksi suoritettiin esikokeet aktivoidun kuoribiohiilen soveltumisesta teollisuusjätevesien kemiallisen hapenkulutuksen (COD) vähentämiseen.

Biohiilen teollista valmistusta silmälläpitäen arvioitiin puutuotteiden valmistuksesta saatavilla olevien sivuvirtojen volyymejä nykyisiin ja suunnitteilla oleviin tuotevirtoihin perustuen ja kehitettiin raaka-ainekäytön vuodenaikavaihteluun perustuva yhdistetty bioenergian ja biohiilen tuotantokonsepti.

4. Biohiilen valmistus

4.1 Koelaitteiston kuvaus

Hiilto- ja aktivointikokeet suoritettiin VTT:n panostoimisella hidaspyrolyysi-uunilla (kuvat 8 ja 9), joka voidaan tarvittaessa lämmittää 900 °C lämpötilaan. Sylinterimallinen uuni on tilavuudeltaan 115 dm³, jonka sisälle asetetaan nelitasoinen näytteenpidike. Uunilla on mahdollista käsitellä enimmillään noin 5 kg materiaalia kerralla. Hiillettävä tai aktivoitava materiaali voidaan asettaa partikkelikoosta riippuen joko suoraan näytteenpitimen verkkotasolle tai tasolle asetettaviin teräsastioihin. Vesihöyryn muodostamiseen käytettiin DI-vettä, joka johdettiin erillistä linjaa pitkin uuniin vesipumppua käyttäen. Vesilinja kiertää uunin sisäpuolella, jolloin vesi kuumenee ja höyrystyy ennen uuniin joutumista. Vesivirtaus kytkettiin päälle vasta uunin saavutettua aktivointilämpötilan (800 °C). Typpi johdetaan uuniin omaa kaasulinjaa pitkin. Kaasut sekoittuvat uunin alaosaan ja kaasunvirtaus kulkee uunin alaosaan yläosaan, josta kaasu poistuu uunista.

¹ Stephan Pflugmacher interim report, University of Helsinki, 15.12.2018



Kuva 8. VTT:n hidaspyrolyysiuuni Bioruukissa.



Kuva 9. VTT:n hidaspyrolyysiuuni: vasemman puoleisissa kuvissa uunin sisälle asetettava näytteenpidike, oikean puoleisessa kuvassa jäähtymään avattu uuni aktivointikäsittelyn jälkeen.

4.2 Hiilto- ja aktivointikokeet

Aktivointikokeet suoritettiin kahdelle raaka-aineelle, männyn- ja kuusenkuorelle. Kuorimassat hiillettiin aluksi hidasta pyrolyysia käyttäen biohiiliksi (475 °C, 3 h). Aktivointikokeissa testattiin kahta eri vesihöyrypitoisuutta (30 % ja 40 % kokonaiskaasunvirtauksesta) ja kahta eri kaasunvirtausnopeutta. Kokonaiskaasuvirtaus koostui vesihöyrystä ja tuesta (N₂). Ensimmäinen koe toteutettiin käyttäen 30 %:n vesihöyrypitoisuutta ja alhaista kokonaiskaasunvirtausta (93 l/h). Toisessa kokeessa kaasujen kokonaisvirtausta kasvatettiin 470 l/h pitäen vesihöyryn osuus 30 %:ssa. Kolmannessa kokeessa vesihöyryn osuus kasvatettiin 40 %:iin käyttäen vastaavaa kaasunvirtausnopeutta kuin toisessa kokeessa (n. 500 l/h). Kaikissa aktivoinneissa käytettiin aktivointilämpötilaa 800 °C ja 3.5 h aikaa. Uuni huuhdottiin ennen jokaista käsittelyä typen avulla hapettomien olosuhteiden aikaansaamiseksi. Aktivointikäsittelyissä biohiilet asetettiin näytteenpitimen teräsastioihin, näytemäärä astiaa kohden noin 60 g. Aktivointikäsittelyn jälkeen aktiivihiilituotteen määrä punnittiin ja tuloksesta laskettiin massahäviö-% (eli ns. burn-off). Edellä mainitut kolme aktivointikokeetta suoritettiin kahden askeleen aktivointikäsittelyinä, jolloin hidas pyrolyysi ja aktivointi suoritettiin erikseen. Neljäntenä kokeena testattiin kuusenkuoren aktivointikäsittely yhdessä askeleessa, jolloin biohiiltä ei hidaspyrolyysin jälkeen poisteta uunista vaan välittömästi suoritetaan aktivointikäsittely muodostuneelle biohiilelle.

Biohiilillä tutkittiin myös partikkelikoon vaikutusta tuloksiin suorittamalla aktivointikäsittely sekä murskaamattomille että pienemmiksi partikkeleiksi murskatulle biohiilelle. Kokeiden tarkoituksena oli saada karkeasti selville aktivointikäsittelyn herkkyys erikokoisille

biohiilipartikkeleille, koska kuorimassa voi koostua hyvin erikokoisista kappaleista. Murskaamaton biohiili koostui suurista hiilikappaleista, joiden läpimitta oli maksimissaan noin 10 cm. Murskatun biohiilen partikkelikoko oli noin $<0.5 - 2$ cm, osa oli hienoa jauhetta (Kuva 10). Yhden askeleen kokeessa ei ollut mahdollista tutkia partikkelikoon vaikutusta.



Kuva 10. Vasemmassa kuvassa suuremman partikkelikokoon biohiili, oikealla murskattu biohiili.

4.3 Biohiilianalyysit

Kaikista tuotetuista hiilistä sekä raaka-aineina toimineista männyn- ja kuusenkuoresta analysoitiin niiden alkuainekoostumus (C,H,N,S ja O) ja tuhkapitoisuus. Valmistetuista bio- ja aktiivihiihdistä analysoitiin tämän lisäksi niiden (Brunauer-Emmet-Teller- menetelmän mukaiset) BET-ominaispinta-alat ja huokoiskokojakaumat Ulla Lassin työryhmässä Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa.

4.4 Vedenpuhdistuskokeet

Vedenpuhdistuskapasiteettia testattiin kemiallisen hapenkulutuksen (COD, chemical oxygen demand), fenolin adsorption ja kationinvaihtokapasiteetin avulla. COD-puhdistuksessa testattu vesi oli tertiääristä jätevettä, jonka COD-pitoisuus oli 70 mg/l. Fenolin adsorptiokokeet suoritettiin sekoittamalla tunnettua hiilimäärää erivahvuisten fenoliliuosten kanssa 24 h ajan, jonka jälkeen liuosten fenolipitoisuudet määritettiin spektrofotometrisesti. Kationinvaihtokapasiteetin testauksessa käytettiin ammoniumasetaattiin perustuvaa standarditekniikkaa Sumnerin ja Millerin mukaan /Sumner & Miller, 1996/, joka mittaa vaihtuvien kationien (tässä tutkimuksessa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} , Na^{+} ja Al^{3+} -ionit) määrän aktiivihiihen pintaan sidotun ammonium-ionin (NH_4^{+}) avulla (yksikkönä senttimooli varausta kilogrammaa kohti (cmol/kg)). Lisäksi on mitattu irtoavan kokonaisfosforin määrä. Aktiivihiihen mikromuovien poistotehokkuutta tutkittiin kolmen eri kokoluokan muovikappaleilla: 10 μm PE mikrohelmillä, sylinterimallisilla 2-3 mm PE kappaleilla ja vaatefleecemateriaaleilla. Testatut biohiilet olivat 30 ja 40% vesihöyryllä aktivoidut männynkuorihiihet sekä 40% vesihöyryllä aktivoitu kuusenkuorihiihi.

5. Tulokset

5.1 Aktivointitestien tulokset

5.1.1 Pinta-ala ja huokoisuus

Tulokset osoittavat kaikkien tutkittujen parametrien vaikuttavan aktiivihiilituotteen laatuun (taulukko 5 ja Kuva 11.). Suuremmalla kaasunvirtauksella uunin läpi saatiin aktiivihiilen ominaispinta-alaa kasvatettua yli 100 m²/g käytettäessä 30 %:n vesihöyryn määrää. Vesihöyrymäärän kasvattaminen 30 %:sta 40 %:iin pidettäessä kaasunvirtaus samansuuruisena kasvatti kuusenkuorihiilien ominaispinta-alaa, mutta männynkuorihiilillä parannusta ei enää tapahtunut huolimatta suuremmasta massahäviöstä. Männynkuorihiilillä kaasuvirtauksen kasvattamisella oli siis suurempi vaikutus huokoisuuden ja ominaispinta-alan kehitykseen, kun taas kuusenkuorihiilillä suurempi vaikutus oli vesihöyryn määrällä.

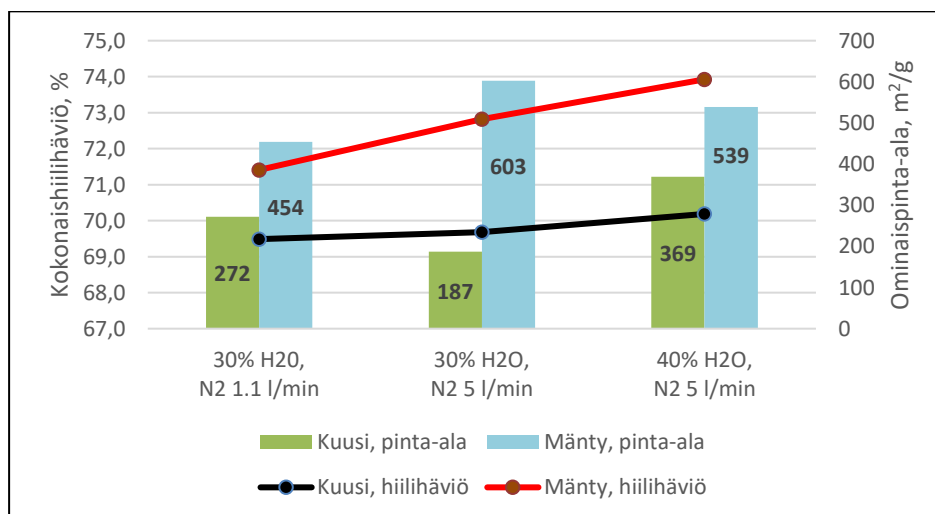
Aktiivihiilien ominaispinta-alat kasvoivat pääpiirteittäin massahäviön funktiona, mikä oli odotettavaa, mutta tuloksiin vaikuttivat myös aktiivihiilinäytteisiin syntyneet huokoskokojakaumat. Suurempi mikrohuokosmäärä esimerkiksi 30 % vesihöyryllä aktivoidulla männynkuorihiilellä tuotti suuremman pinta-alan huolimatta pienemmästä massahäviöstä. Partikkelikoon vaikutus massahäviöön on selkeämpi männynkuorella kuin kuusen kuorella, mutta samansuuntainen eli pienemmällä partikkelikoolla hiilihäviö on suurempi. Tämä on myös odotettu tulos, koska pienempi partikkelikoko luo enemmän reaktiopinta-alaa vesihöyrylle. Suoraan biomassalle tehty aktivointikäsittely, jossa yhdistettiin biohiilen ja aktiivihiilen valmistusvaiheet ei tuottanut suuria ominaispinta-aloja kummallekaan raaka-aineelle.

Tuloksiin vaikuttavat tutkittujen parametrien lisäksi myös hiilletävän biomassan epähomogeenisuus. Kuoribiomassat voivat sisältää esimerkiksi erinäisiä määriä runkopuuta, joka on rakenteeltaan erilaista kuin kuori ja jonka määrä voi vaikuttaa syntyvään ominaispinta-alaan, huokoisuuteen ja saantoon.

Aktivoidun männynkuorihiilen massahäviö kasvoi lineaarisemmin kuin kuusenkuorihiilen, jolla massahäviö pysyi lähestulkoon samana kaikissa aktivointikäsittelyissä (kuva 11.). Kuusenkuorihiilien ominaispinta-alat olivat selkeästi pienemmät kuin männynkuorihiilien, johon mahdollinen syy on kuusenkuoren suurempi tuhkapitoisuus (taulukko 6), jolloin osa huokosista on mahdollisesti tukkeutunut ja ominaispinta-ala tästä johtuen liian alhainen. Molemmat raaka-aineet tuottivat kuitenkin huokoisuudeltaan samanlaatuista eli hyvin mikrohuokoista hiiltä. Aktivointiaikaa pidentämällä suurempien huokosten osuutta olisi mahdollista kasvattaa.

Taulukko 5. Bio- ja aktiivihiiilen kokonaishiilihäviöt, ominaispinta-alat ja huokoskokojakaumat

Biohiili								
	Höyryn- Määrä %	Partikkeli- koko	Kaasun virtaus l/h	Burn-off %	Ominais- pinta-ala m ² /g	Mikro- huokokset < 2 nm %	Meso- huokokset 2-50 nm %	Makro- huokokset > 2 nm %
Männynkuori	-	suuri	300	61.1	2.2	8.9 %	68.9 %	22.2 %
Kuusenkuori	-	suuri	300	63.1	12	18.8%	81.3%	0.0%
Biohiilen aktivointi								
	Höyryn- Määrä %	Partikkeli- koko	Kaasun virtaus l/h	Aktivointi- burn-off %	Ominais- pinta-ala m ² /g	Mikro- huokokset < 2 nm %	Meso- huokokset 2-50 nm %	Makro- huokokset > 2 nm %
Männynkuori biohiili	30	pieni	93	25.0	454	92.7	6.7	0.6
	30	pieni	470	28.7	603	79.6	20.4	0.0
	30	suuri	470	24.5	615	86.1	13.9	0.0
	40	pieni	500	31.6	539	86.5	13.5	0.0
	40	suuri	500	27.4	556	86.9	13.1	0.0
Kuusenkuori biohiili	30	pieni	93	21.5	272	91.3	5.8	2.9
	30	suuri	93	22.3	233	89.3	8.9	2.4
	30	pieni	470	22.0	187	85.4	10.4	4.2
	30	suuri	470	20.0	185	84.5	9.9	5.6
	40	pieni	500	23.3	369	90.0	7.7	2.3
	40	suuri	500	21.6	222	86.5	9.9	3.6
Aktivointi suoraan biomassalle – yhdistetty hiilto ja aktivointi								
	Höyryn- määrä %	Partikkeli- koko	Kaasun virtaus l/h	Kokonais- burn-off %	Ominais- pinta-ala m ² /g	Mikro- huokokset < 2 nm %	Meso- huokokset 2-50 nm %	Makro- huokokset > 2 nm %
Männynkuori	40	suuri	500	67.6	24	88.9	15.2	3.5
Kuusenkuori	40	suuri	500	67.9	119	81.3	11.1	0.0



Kuva 11. Pienen partikkelikoon aktiivihiiilen kokonaismassahäviö ja ominaispinta-ala.

5.1.2 Alkuaineanalyysit ja tuhkapitoisuus

Kummastakin raaka-aineesta analysoitiin alkuainekoostumus ja tuhkapitoisuus koko käsittelyketjun osalta (taulukko 6). Biomassojen osalta männynkuori sisälsi suuremman hiilipitoisuuden, kun taas kuusenkuorella typpi ja happipitoisuudet olivat suurempia. Vetypitoisuuksissa ei ollut suurta eroa eikä kummastakaan raaka-aineesta löytynyt rikkiä.

Biohiilien ja aktiivihiihiin alkuainekoostumukset osoittavat kuusenkuorihiilien hiilipitoisuuden olevat huomattavasti alhaisempia kuin männynkuoresta valmistetuilla aktiivihiihillä. Tämä voi indikoida, että kuusenkuoren aktivoituaika on ollut liian lyhyt ja hiiltymisaste tästä syystä männynkuorta alhaisempi. Kuusenkuorihiillä oli puolestaan suurempi typpi ja happipitoisuus sekä huomattavasti suurempi tuhkapitoisuus kuin männynkuorihiilellä, joka näkyi erityisesti suurempina partikkeleina aktivoituilla hiillä. Muutoin partikkelikoon vaikutus näkyi kasvaneena hiilipitoisuutena suurempina partikkeleina aktivoituilla hiillä.

Taulukko 6. Männyn- ja kuusenkuoren sekä siitä valmistettujen hiilien alkuainekoostumus.

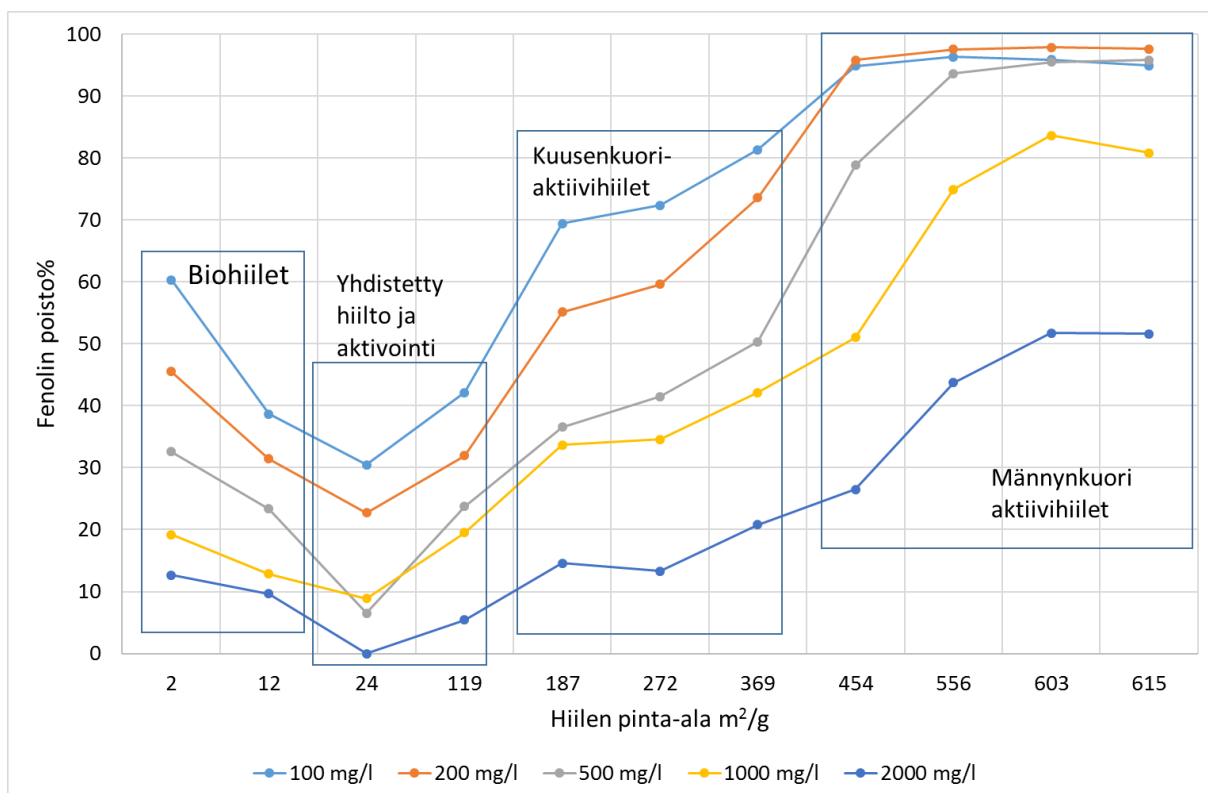
	Männyn- kuori biomassa	Männynkuori biohiili	Männynkuori, aktivoitu 30 % H ₂ O		Männynkuori, aktivoitu 30 % H ₂ O		Männynkuori, aktivoitu 40 % H ₂ O	
Aktivoinnin kaasunvirtaus, l/h	-	-	93		470		500	
Partikkelikoko	suuri	suuri	pieni		pieni	suuri	pieni	suuri
Hiilipitoisuus, p-%	52.9	77	81.4		84.1	89.8	84.9	90.9
Typpipitoisuus, p-%	0.13	0.43	0.14		0.11	0.21	0.17	0.11
Vetypitoisuus, p-%	5.78	3.07	0.69		0.67	0.70	0.67	0.74
Rikkipitoisuus, p-%	0	0	0		0	0	0	0
Happipitoisuus, p-%	40.7	13.4	2.37		3.55	3.47	2.95	2.76
Tuhkapitoisuus, p-%	1.38	4.7	5.84		5.71	5.57	6.16	6.05
	Kuusen- kuori biomassa	Kuusenkuori biohiili	Kuusenkuori, aktivoitu 30 % H ₂ O		Kuusenkuori, aktivoitu 30 % H ₂ O		Kuusenkuori, aktivoitu 40 % H ₂ O	
Aktivoinnin kaasunvirtaus, l/h	-	-	93		470		500	
Partikkelikoko	suuri	suuri	Pieni	suuri	pieni	suuri	pieni	suuri
Hiilipitoisuus, p-%	47.4	68.2	64.7	67.5	62.7	65.0	56.6	68.7
Typpipitoisuus, p-%	0.42	0.62	0.53	0.45	0.40	0.42	0.46	0.43
Vetypitoisuus, p-%	5.65	2.54	0.70	0.60	0.60	0.65	0.61	0.60
Rikkipitoisuus, p-%	0	0	0	0	0	0	0	0
Happipitoisuus, p-%	41.5	11.9	4.70	3.90	5.26	5.05	5.19	4.86
Tuhkapitoisuus, p-%	5.4	10.8	14.7	23.8	13.2	15.1	12.4	17.7

5.2 Adsorptiokokeiden tulokset

5.2.1 Orgaanisten haitta-aineiden poistaminen

Tulokset osoittavat männynkuoresta valmistetun aktiivihiilen soveltuvan fenolin adsorptioon kuusenkuorihiiltä paremmin. Ero johtuu pääasiassa aktivoitujen männynkuorihiilien suuremmasta ominaispinta-alasta. Adsorboituneen fenolin määrä kasvaa pinta-alan kasvaessa kummallakin raaka-aineella (kuva 12 ja taulukko 7). Alhaisemilla 100 ja 200 mg/l fenolipitoisuuksilla poisto-% on lähes 100 alhaisimmankin kaikilla männynkuorihiilillä ja ominaispinta-alan kasvaessa 540 m²/g:ssa myös 500 mg/l fenolipitoisuus saadaan liuoksesta lähes 100%:sti poistettua. Maksimiadsorptiokapasitetti aktivoituilla männynkuorihiilillä on noin 1000 mg/l suurimmalla 2000 mg/l fenolipitoisuudella suurimman ominaispinta-alan omaavilla hiilillä (603 ja 615 m²/g).

Kuusenkuorihiilistä 40 % vesihöyrymäärällä aktivoitu hiili oli tehokkain johtuen suurimmasta ominaispinta-alastaan. Alhaisimmasta 100 mg/l fenolipitoisuudesta se poisti noin 80 % ja suurimmasta 2000 mg/l pitoisuudesta 20% eli noin 400 mg/l.



Kuva 12. Aktiivihiilien fenolin poistoprosentti ominaispinta-alan funktiona pienemmän partikkelikoon hiilillä

Fenolin adsorptiotehokkuuteen vaikuttavia asioita ovat mm:

- Liuoksen pH
- Adsorbentin (hiilen) pintakemia
- Adsorbentin (hiilen) pinta-ala ja huokoisuus

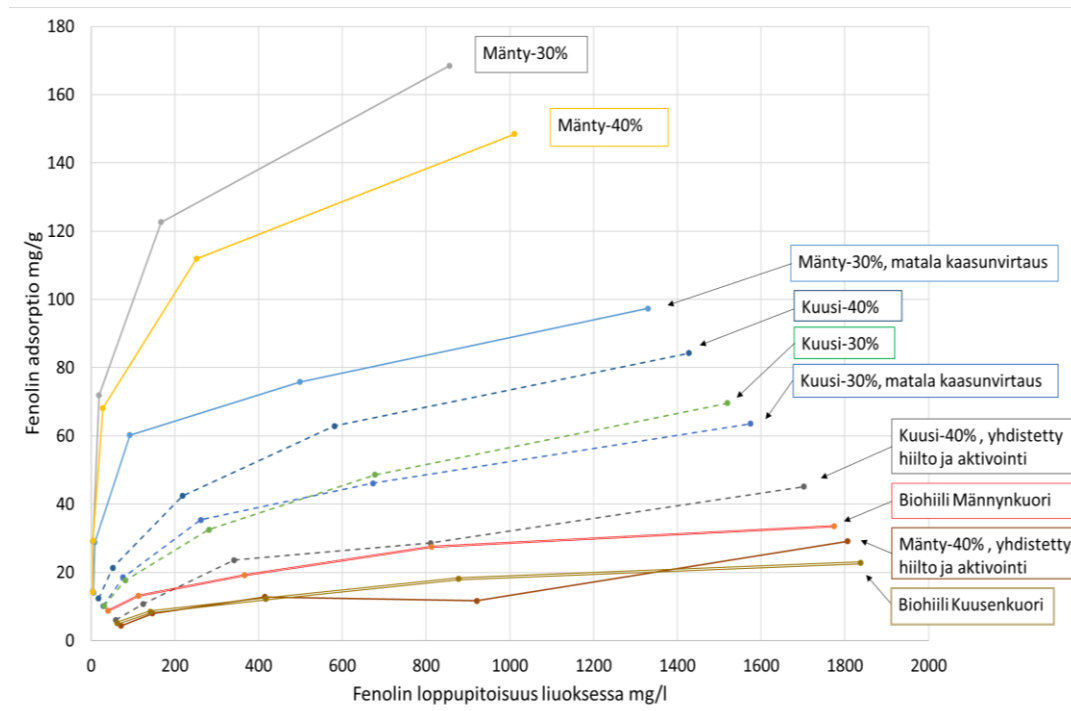
Kuusenkuorihiihlien alhaisempaan adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa alhaisemman ominaispinta-alan lisäksi myös niiden korkea tuhkapitoisuus. Korkea tuhkapitoisuus nostaa liuoksen pH-arvoa ja pienentää fenolin adsorptiotehokkuutta lisäämällä kilpailevia hydroksidi-ioneja liuokseen. Myös korkeassa pH-arvossa tapahtuva negatiivisesti varautuneiden fenoli-ionien ja negatiivisesti varautuneen hiilen pinnan välinen repulsio vaikuttaa tuloksiin. Myös fenoli-ionien ja vapaiden hydroksidi-ionien välillä tapahtuu repulsiota, mikä estää fenolia adsorboitumasta. Liuoksen pH-arvon alentaminen parantaa fenolin adsorptiotehokkuutta /Beker ym. 2010/.

Kuusenkuorihiihliä liuoksen loppu-pH vaihteli välillä 9.5-11.68, männynkuorihiihliä välillä 9.1-10.8. Aktivoitujen männynkuorihiihlien tuhkapitoisuus oli alhainen, joten pH:n ja kilpailevien ionien vaikutus ei ollut sillä niin suuri. Biohiilien pH-arvot kokeen aikana olivat huomattavasti aktiivihiihiä alhaisemmat (loppu-pH alle 8.7 kaikilla hiihliä), mikä selittää niiden kohtalaista adsorptiotehokkuutta verrattuna aktiivihiihiin, vaikka niiden ominaispinta-alat olivat hyvin pienet (Kuva 12 ja taulukko 7.).

Kuusenkuorihiihliä oli suurempi happipitoisuus kuin männynkuorihiihliä, joka viittaa suurempaan määrään happamia happiryhmiä kuusenkuorihiihlien pinnoilla. Pinnan happamien happiryhmien, kuten karboksyyli-ryhmien, on havaittu pienentävän fenolin adsorptiota, koska vesimolekyylit adsorboituvat pinnan happiryhmiin ja estävät fenolin adsorptiota. Typpiryhmät sen sijaan lisäävät pinnan emäksisyyttä ja parantavat fenolin adsorptiota /Nevskaia ym 1999/. Kuusenkuorilla oli suurempi typpipitoisuus kuin männynkuorilla, mutta sen vaikutus todennäköisesti peittyi pH:n ja suurien happipitoisuuksien vaikutuksen alle.

Kolmas merkittävä tekijä fenolin adsorptiossa on hiilien huokoskokojakaumat. Fenolin on todettu adsorboituvan mieluiten mikrohuokosiin eli alle 2 nm huokosiin /Lorenc-Grabowska 2016/. Kaikki tämän tutkimuksen hiilet olivat hyvin mikrohuukoisia, jolloin erottava tekijä oli niiden tilavuus. Kuusenkuorihiihliä oli alhaisin mikrohuokostilavuus, mikä heijastuu myös niiden alhaisena ominaispinta-alana.

Adsorptioisotermi kuvassa 13 osoittaa hiilien adsorptiokyvyn kasvavan liuoskonsentraation kasvaessa. Erityisesti 30 % ja 40 % vesihöyrymäärällä aktivoidut männynkuorihiihliet ovat tehokkaita fenoliadsorbentteja koko testatulla pitoisuusalueella. Kuusenkuorihiihlien adsorptiotehokkuus ei kasva yhtä jyrkästi liuoskonsentraation kasvaessa kuin männynkuorihiihlien. Adsorptio-isotermien jyrkkä nousu mäntyhihliä kertoo myös niillä olevan vähemmän kilpailua ionien välillä adsorptiopaidoista kuin kuusihiihliä.



Kuva 13. Fenolin adsorptio männyn- ja kuusenkuoriaktiivihieleen liuoksen loppupitoisuuden funktiona. Prosenttiluku kertoo käytetyn vesihöyryn määrän. Testatut aktiivihielet olivat pieninä partikkeleina aktivoituja, lukuunottamatta yhdistetyllä hiilto- ja aktivointikäsitellyllä aktivoituja hiliä.

Taulukko 7. Fenolin maksimiadsorptiokapasiteetti vesihyryaktivoituun mänty- ja kuusibiohiileen (800 °C). Käytetty fenolin alkukonsentraatio oli 2030 mg/l.

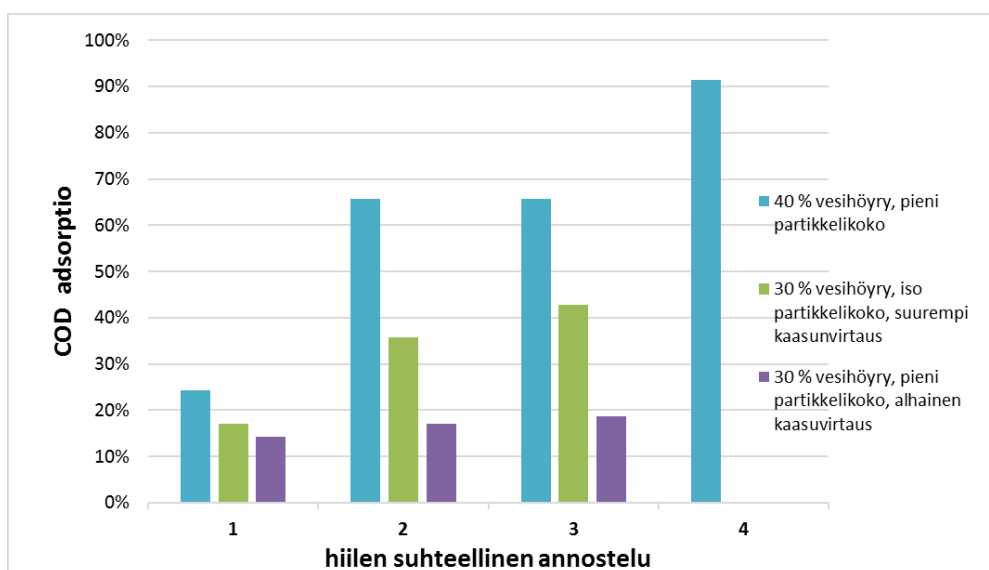
	Höyryn-Määrä	Kaasun virtaus	Partikkeli-koko	Ominais-pinta-ala	Maksimi adsorptio-kapasiteetti
	%	l/h		m ² /g	mg/g
Biohiilet					
Männynkuori	-	300	suuri	2.3	33
Kuusenkuori	-	300	suuri	12	23
Aktiivihielet					
Männynkuori	30	93	pieni	454	97
	30	470	pieni	603	169
	40	500	pieni	539	149
Kuusenkuori	30	93	pieni	272	64
	30	470	pieni	187	70
	40	500	pieni	369	84
Yhdistetty hiilto ja aktivointi					
Männynkuori	40	500	suuri	24	29
Kuusenkuori	40	500	suuri	119	45

5.2.2 Kemiallisen hapenkulutuskokeen (COD) tulokset

Kemiallisella hapenkulutuksella (COD, chemical oxygen demand) tarkoitetaan orgaanisen aineksen aiheuttamaa hapenkulutusta kemiallisissa reaktioissa. COD:n avulla voidaan arvioida esimerkiksi jätevedessä olevaa orgaanisen aineksen määrää. Biohiiltä tarvitaan jäteveden COD-puhdistukseen metsäteollisuudessa arviolta n. 0,01% puhdistettavasta jätevesimäärästä. Esim. uuden 1,2 miljoonan tonnin sellutehtaan, jonka vedenkäyttö on 10 m³/t, jätevesimäärän puhdistamiseksi tarvitaan arviolta 1200 tonnia biohiiltä vuodessa, jonka valmistamiseksi tarvitaan 4800 tonnia kuivaa kuorta tai n. 15000 m³ kuorta hankintakosteudessa. Näin ollen uuden sellutehtaan puuvirrasta riittäisi kuorta jätevesien puhdistamiseksi huomioiden että tehtaan energiataseen vuoksi meesauuniin syötettäisiin puolet kuorimäärästä.

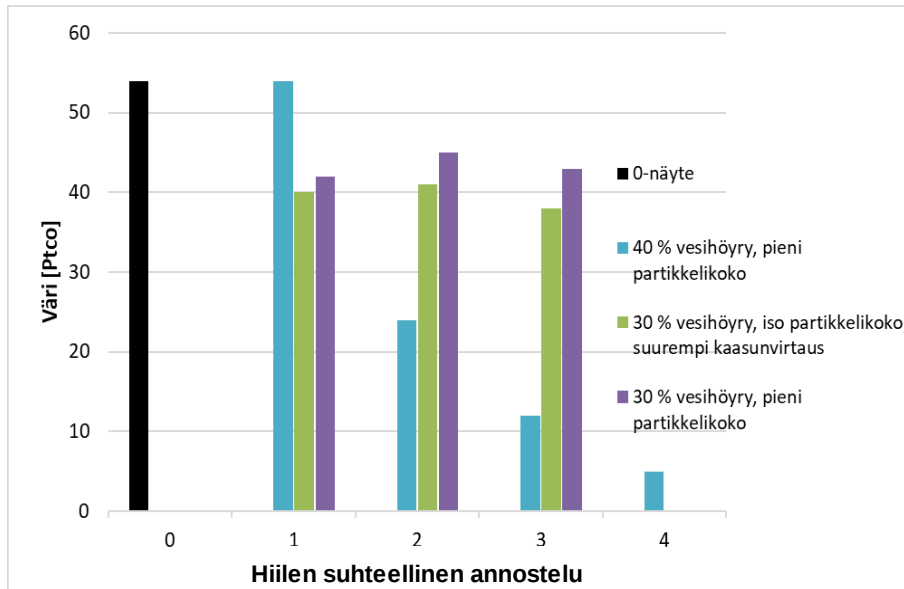
Valikoitujen aktiivihiilien COD poistotehokkuus testattiin käyttäen 3-4 eri hiilimäärää ja 70 mg/l COD pitoisuutta. Kokeessa huumareissa hienonnettu hiilinäyte sekoitettiin vesinäytteen ja pienen hiekkamäärän kanssa. Näyteliuoksia sekoitettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen näytteen annettiin laskeutua mittauksia varten.

Paras COD-poistotehokkuus todettiin 40 % vesihöyrymäärällä aktivoidulla männynkuorella (kuva 14.). COD-poistotehokkuus riippuu hiilen ominaispinta-alasta, mutta myös hiilen huokosrakenteella on merkitystä. Alhaisen pinta-alan omaavien biohiilien on todettu kirjallisuudessa olevan tehokkaita COD-adsorbentteja johtuen niiden suuremmasta makrohuokosten määrästä /Huggins ym 2016/. Orgaanisen aineksen saostuminen huokosten seinämille voi tukkia pienet huokokset, jolloin niiden käyttökelpoisuus COD poistossa on vähäinen. Testatuilla hiilillä ei todettu juurikaan olevan makrohuokosia käytetyllä menetelmällä, mutta kaikilla hiilillä todettiin kuitenkin mesokokoluokan (2-50 nm) huokosia. Typpiadsorptiomenetelmällä ei pystytä täysin luotettavasti määrittämään makrohuokosia vaan niiden määrittämisessä tulisi käyttää muita menetelmiä. Myös hiilien pintakemialla on vaikutusta, esimerkiksi hiilen hydrofobisuus aiheuttaa ongelmia hiilen vettymisen kannalta. Tällöin hiili ei pääse kunnolla kontaktiin puhdistettavien komponenttien kanssa. Huonoiten toimineella hiilellä, 30 % vesihöyryllä aktivoidulla männynkuorella, oli kaikkein pienin ominaispinta-ala ja mesohuokostilavuus.



Kuva 14. Kemiallisen hapen poiston tehokkuus valikoiduilla aktiivihiilillä. Suurimmalla hiilimäärällä testattiin ainoastaan yksi aktiivihiili. Testattu COD pitoisuus oli 70 mg/l.

COD-kokeessa tarkkailtiin myös liuosten väriä Pt/Co-skaalalla. Jätevesien sameus ja väri johtuu niissä olevista kiinteistä partikkeleista ja liuenneista kontaminaateista. Väriin poistotehokkuuden avulla pystytään silmämääräisesti arvioimaan adsorbenttien puhdistuskykyä. Suurimman poistotehokkuuden omannut mäntyhiili oli myös tehokkain väripoistaja, joka kertoo hiilen hyvästä adsorptiokyvystä (Kuva 15).



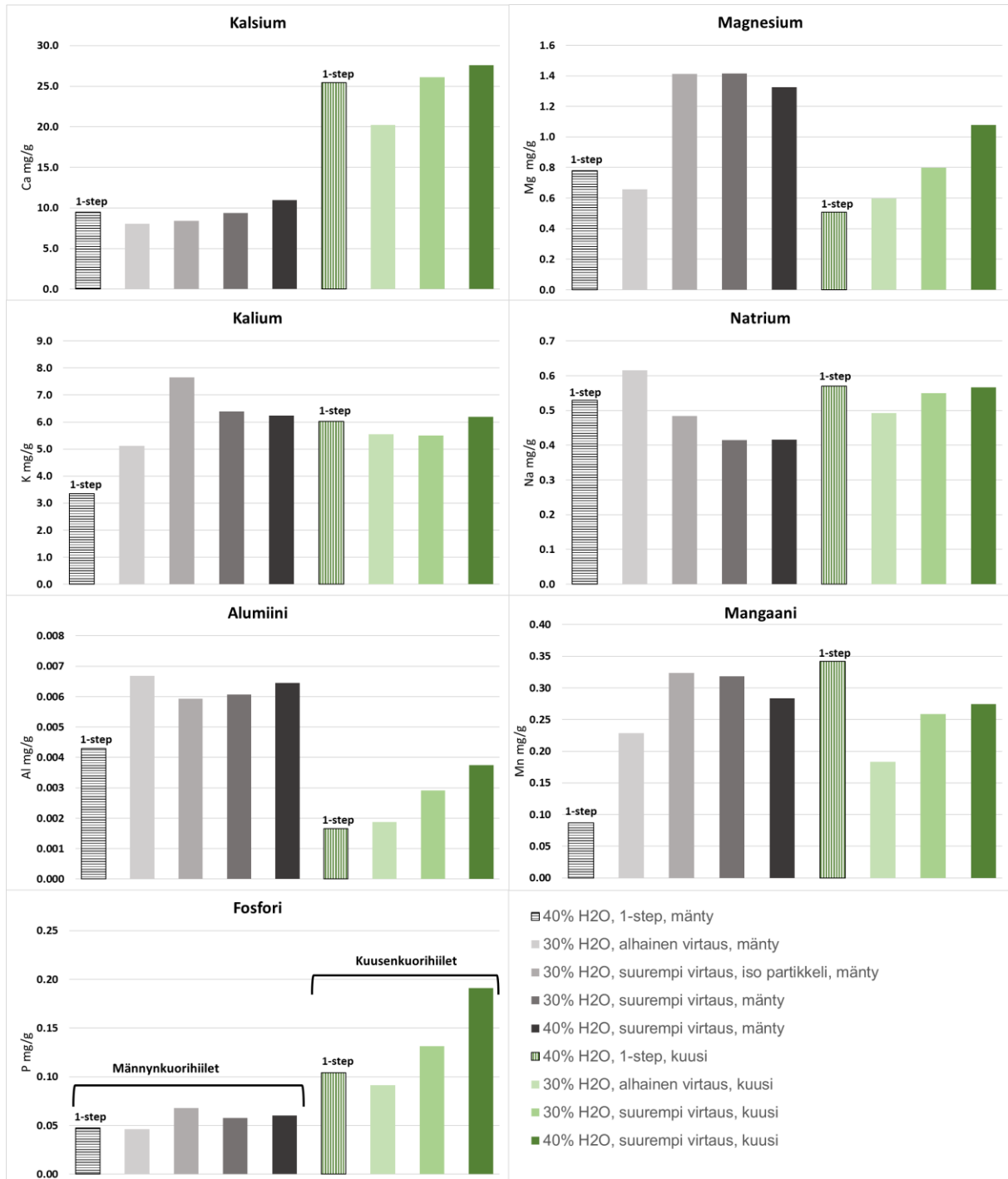
Kuva 15. Jätevesiliuosten värin muutos COD-kokeen aikana.

5.2.2 Kationinvaihtokapasiteetti ja adsorboituneiden kationien määrä

Kationinvaihtokapasiteettimääritys (KVK) mittaa adsorbenttien kykyä sitoa positiivisesti varautuneita ioneja eli kationeja. Nämä kationit pystyvät siirtymään adsorbenttien pinnalta vesifaasiin ja toimimaan esimerkiksi kasvinravinteina mikäli biohiili lisätään maahan. Hiiliadsorbenttien poistokyky riippuu useasta osatekijästä, kuten aktivoidun hiilipinnan varaustiheydestä, sen kemiallisista ominaisuuksista (atomi/molekyyllisäde, liukoisuus, happovakio pK_a) sekä liuoksen ionivahvuudesta /Dias ym., 2007/. Positiivisesti varautuneiden metallikationien poistoon vaaditaan negatiivisesti varautuneita pintaryhmiä tai dissosioituvia happoryhmiä.

Tässä työssä määritettiin erisuuruisilla vesihöyrymäärillä ja kaasunvirtausnopeuksilla aktivoitujen biohiilien KVK ja kvantitoitiin vaihtuvien kationien määrät. Taulukkoon 8 on listattu testattujen aktiivihiihiin kationinvaihtokapasiteettien ja vaihtuvien kationien konsentraation vaihteluvälit. Vaihtuvien kationien kokonaismäärät olivat suurempia kuusenkuorista valmistetuilla hiilillä (124-170 cmol_c/ kg) verrattuna männynkuorista valmistettuihin aktiivihiihiin (60-85 cmol_c/ kg). Vaihtuvista kationeista (taulukko 8 ja kuva 16) kalsium oli selkeästi suurempi kuusenkuorista valmistetuilla aktiivihiihillä. Kalium ja natrium pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kummallakin raaka-aineella. Magnesium, alumiini ja mangaani pitoisuudet olivat suurempia männynkuorihiihillä, kun taas fosfori oli suurempi kuusenkuorihiihillä. Raudan pitoisuudet olivat alle määritysrajan (0.015 mg/l). Erot tuloksissa selittyvät valmistettujen aktiivihiihiin ominaispinta-alojen suuruuksilla ja tuhkapitoisuuksilla. Tuhka sisältää kalsiumin oksideja, jotka voivat KVK-määrityksen aikana osittain liueta. Kuusenkuorihiihiin tuhkapitoisuudet (12-15 p-%) olivat huomattavasti suurempia kuin männynkuorihiihiin (5-6 p-%), jolloin tuhkan mahdollinen liukeneminen on voinut aiheuttaa kuusenkuorihiihiin KVK:n yliarviointia. Kationinvaihtokapasiteetin suuruuteen vaikuttaa myös hiilen ominaispinta-ala, suurempi pinta-ala tarkoittaa suurempaa määrää adsorptiopaikkoja, joihin kationit voivat sitoutua. Pinta-alakorrelaatiota oli havaittavissa männynkuorihiihillä, joiden pinta-ala vaihtelivat kuusenkuorihiihiä enemmän. Myös suurimman ominaispinta-alan kuusenkuorihiihiin

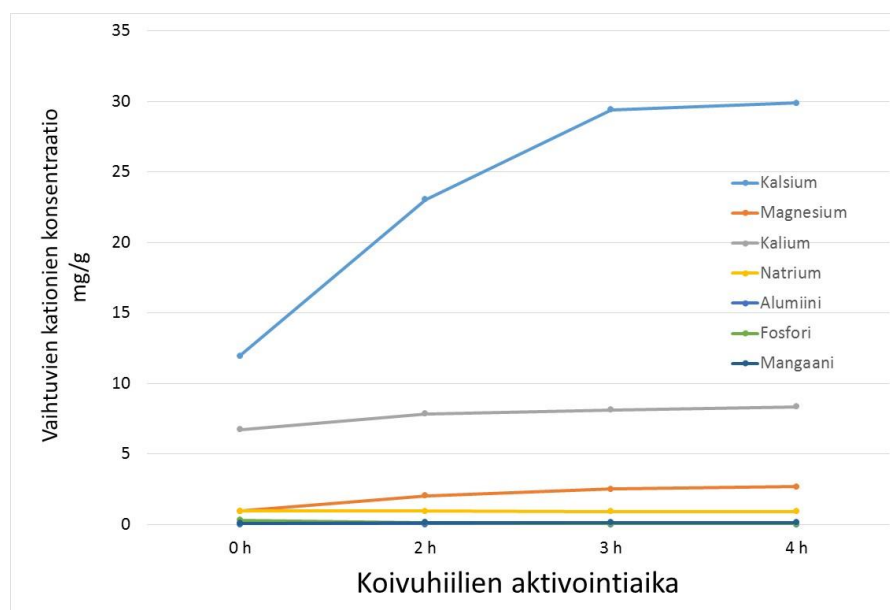
KVK oli muita suurempi, mutta mahdollisesti tuhasta johtuva suuri kalsiumpitoisuus peitti pinta-alan vaikutusta alleen. Kuvassa 17 on esitetty aikaisemman tutkimuksen vaihtuvien kationien tulos vertailuna tähän tutkimukseen. Kuvan 17 aktiivihielet oli valmistettu koivubiohiilestä ja tulokset ovat yhtenevät tämän vuotisten tulosten kanssa.



Kuva 16. Vaihtuvien kationien määrät testatuilla aktivoituilla biohiilillä. Männynkuorihiilien tulokset on esitetty jokaisessa kuvassa harmaalla (5 näytettä) ja kuusenkuorihiilien tulokset vastaavasti virheällä (4 näytettä). Yhdistetyn hiillon ja aktivointi = 1-step.

Taulukko 8 Vaihtuvien kationien ja kationinvaihtokapasiteetin arvot testatuilla aktivoituilla biohiilillä

	Männynkuorihili	Kuusenkuorihili
Ca, mg/g	8.0 -10.9	20.2-27.6
Mg, mg/g	0.8-1.4	0.5-1.0
K, mg/g	3.4-7.7	5.6-6.2
Na, mg/g	0.4 - 0.6	0.5-0.6
Al, mg/g	0.004 - 0.007	0.002 - 0.004
Mn, mg/g	0.09 - 0.32	0.18 - 0.34
P, mg/g	0.05 - 0.07	0.09 - 0.19
KVK, cmol/kg	60-85	124-170



Kuva 17 Vertailukuva: Vaihtuvien kationien määrät koivuhiilien aktivointitutkimuksessa /Koukkari ym. 2017/.

5.2.3 Mikromuovien poistaminen aktivoituilla biohiilillä

Mikromuovien poistotehokkuutta valikoiduilla eri pinta-alan omaavilla aktivoituilla biohiilillä testattiin professori Pflugmacherin työryhmässä Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitoksella. Suuremmilla muovipartikkeleilla ja fleeeekuiduilla poistotehokkuus oli yli 90%, joten tulosten perusteella suurempia 2-3 mm muovipartikkeleita ja kuituja pystytään tämän kaltaisilla biohiilillä menestyksekkäästi poistamaan vesistä. Pienempien, 10 µm mikromuovien pidäytyminen oli kuitenkin huomattavasti heikompaa, pysyvästi hiiliin jääneen mikromuovien määrä vaihteli 6.5 ja 15 % välillä. Mahdollinen syy huonompaan pidätyskykyyn on mikrohuokosten suuri määrä hiilissä, suuremmat meso- ja makrokokoluokan huokokset voisivat olla hyödyllisempiä pienimpien muovipartikkeleiden pidätyksessä. Mikrometriluokan muovipartikkeleiden tehokas poistaminen on näiden tulosten perusteella kuitenkin mahdollista, mutta edellyttää hiilen huokosrakenteen muokkaamista paremmin muovin partikkelikoolle sopivaksi.

6. Biohiilen valmistuksen skaalaus

6.1 Valmistukseen saatavilla olevat raaka-aineet

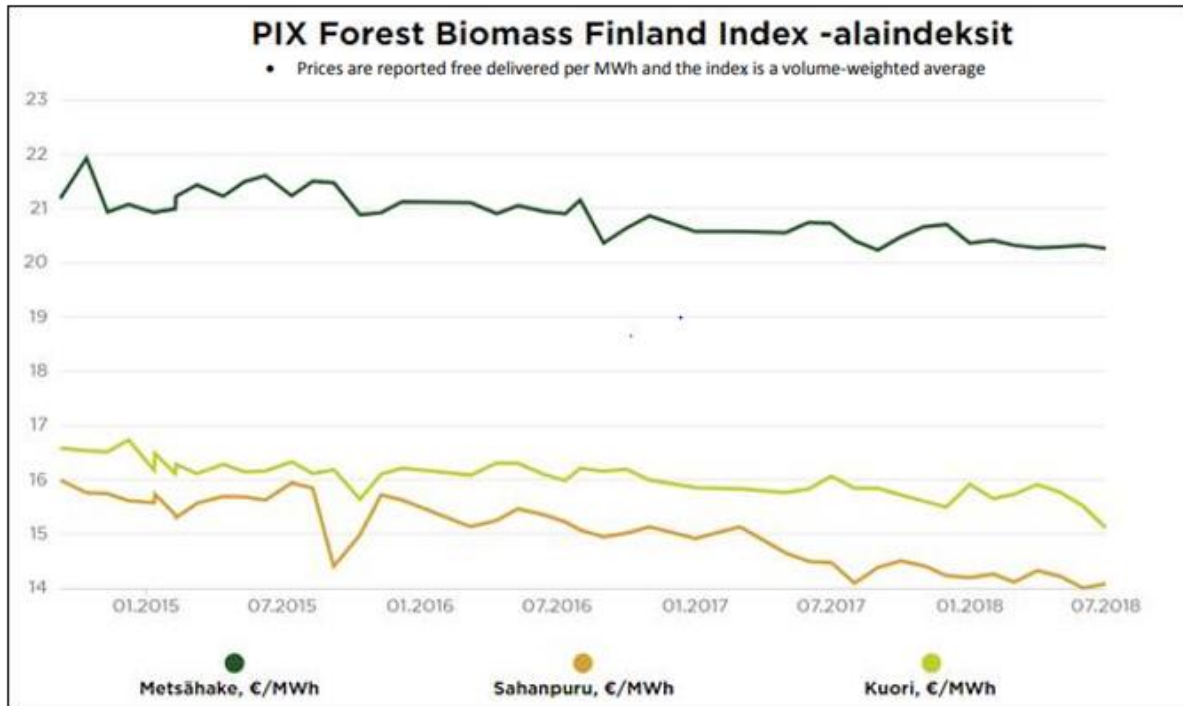
Arvio ilmoitettujen uusien metsäteollisuushankkeiden sekä jo käynnistyneen Äänekosken biotuotetehtaan synnyttämästä sivuvirrasta esitettiin johdannossa taulukossa 2. Ilmeistä on, että osa näistä sivuvirroista käytetään tehtaiden omaan lämmön- ja sähkön tarpeeseen. Jos arvioidaan, että kuoresta 50% tarvitaan sisäisesti tehtaan energiatarpeisiin, voitaisiin kuitenkin syntyvistä sivuvirroista n. 2,9 Mm³ ohjata muuhun käyttöön, esim. juuri biohiilen valmistukseen.

Tämän lisäksi on odotettavissa nykyisten laitosten laajennuksia mm. MetsäFibre/Kemi, StoraEnso/Oulu ja UPM/Pietarsaari. Näiden hankkeiden vaikutuksia ei ole tässä raportissa kuitenkaan arvioitu. Edelleen vaihtoehtona on että nykyiset tehtaat voisivat ohjata osan energiana käyttämästään kuoresta ja sahanpurusta muuhun käyttöön, taulukko 9.

Taulukko 9. Arvio olemassa olevien metsäteollisuusyritysten potentiaalista ohjata kuorta ja sahanpurua muuhun käyttöön, Mm³. Metsähakkeen määrä ei sisällä kantoja eikä huonokuntoisia tukkeja.

Puun käyttö Suomessa 2017	Mm ³	Kuoren osuus, %	Sahanpurun osuus %	Sivutuotemäärä Mm ³	Tehtaan omaan käyttöön %	Potentiaali biohiileen, Mm ³	Aktivoitua biohiiltä kton/v
Mänty, kuitupuu	17,2	12%		1,9	70%	0,62	56
Mänty, tukkipuu	11,0	12%		1,1	70%	0,39	36
Kuusi, kuitupuu	10,6	12%		1,2	70%	0,38	34
Kuusi, tukkipuu	14,4	12%		1,4	70%	0,52	47
Mekaaninen metsäteollisuus	28,4		10%	2,8	70%	0,85	77
Metsähake	6,3				30%	1,9	171
Yhteensä						4,7	420

Taulukoista nähdään että sivutuotevolymien potentiaali biohiilen raaka-aineena on merkittävä. Näin ollen raaka-aine biohiilen laajamittaiseen valmistukseen on olemassa. Biohiilen valmistuksen kannattavuus perustuu pitkälti raaka-aineen hintaan, koska raaka-aineen osuus muuttuvista kustannuksista on merkittävä. Kuvassa 18 on esitetty markkinahinnat eri metsäteollisuuden sivuvirtajakeille vv. 2015-2018.



Kuva 18. Biomassan markkinahinnat Suomessa

6.2 Mahdollisuudet teolliseen käyttöön

Suoritettujen kokeiden perusteella hitaalla pyrolyysillä ja sitä seuraavalla höyryaktivoinnilla saadaan aikaan teollisesti toimiva biohiili, jonka ominaispinta-ala prosessiolosuhteista ja raaka-aineesta riippuen on 400-900 m²/g. Biohiilen huokoskokoa voidaan tarpeen mukaan muokata loppukäyttöön soveltuvaksi. Saavutettu ominaispinta-ala on edelleen vedenpuhdistuskokeissa todettu sovellusten kannalta mielenkiintoiseksi (vrt. kohta 5).

Kuori on tyypillinen sellutehtaan ja mekaanisen massan valmistuksen sivutuote. Tämän johdosta teknisen biohiilen valmistus on järkevää integroida muun valmistuksen yhteyteen integraatiohyötyjen saavuttamiseksi. Nykyisin kuori joko poltetaan kuorikattilassa sähkön ja lämmön tuottamiseksi tai kaasutetaan käytettäväksi meesauunissa raskaan polttoöljyn sijaan. Jälkimmäisessä tapauksessa syntyy kuoriylimäärä, jolle voi ajatella muuta käyttöä. Ensimmäisessä tapauksessa alhainen sähkön hinta saattaa muodostaa esteen tehokkaalle kuoren käytölle.

Kuorikattilaa korvaavana käyttönä on esitetty ns. "black pellettien" valmistusta hyödynnettäväksi kaupunkien CHP-voimalaitoksissa. Osa tai koko tuotanto olisi myös mahdollista jatkojalostaa tekniseksi biohiileksi käytettäväksi vedenpuhdistustarkoituksiin tai metallurgisena pelkistyshiilenä. Lopputuotteen hinta ja prosessikonseptin vaatima investointi sekä kannattavuus ovat ratkaisevia tekijöitä arvioitaessa, mitä reittiä hyödyntäminen tapahtuu.

Sahanpuru ja kuori ovat sahan sivutuotteita. Kuorta käytetään sahan kuivaamoiden lämmönlähteenä, joten sahanpuru on määrällisesti merkittävämpi sivutuote. Hidasta pyrolyysia on jo vuosien ajan ajateltu eräänä mahdollisuutena tuottaa biohiiltä. Asian etenemistä on hidastanut sahaympäristöön soveltuvan prosessikonseptin puute. Kehitteillä olevat prosessivaihtoehdot ovat lähinnä ns. stand-alone-konsepteja, koska muu kuin raaka-aine-integrointi on hankalaa. Eräs viime aikoina esitetty konsepti on ns. "paineistettu ruuvipohjainen pyrolyysi". Kompakti prosessi on kuvattu sivustolla www.biogreen-energy.com. Se tuottaa biohiiltä (34 paino-%), bioöljyä (18-22 paino-%) ja biokaasua (38-43 paino-%). Ruuvien lämmitys tapahtuu sähköllä yksinkertaistaen prosessia, mutta samalla rajoittaen sen kapasiteettia.

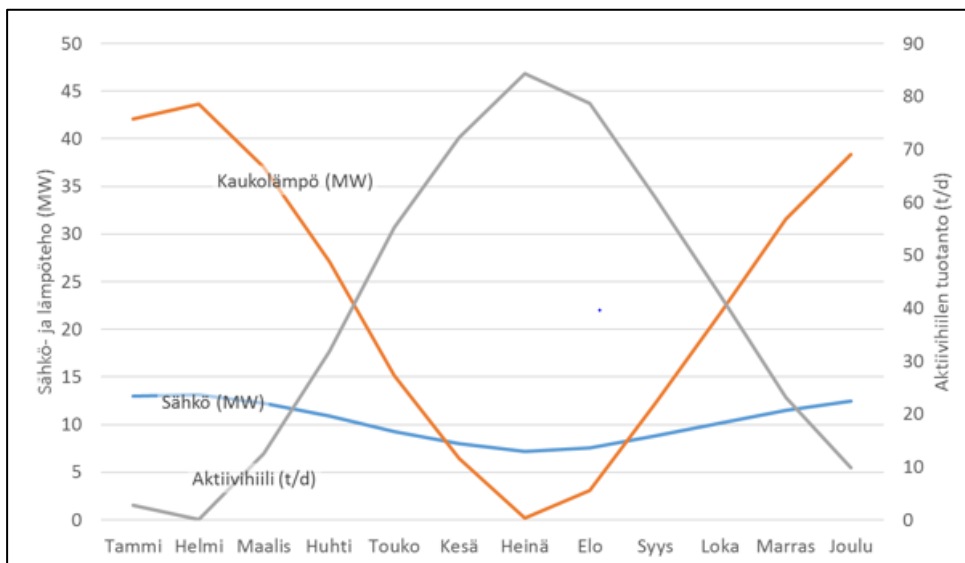
Biohiililaitoksen integrointi metsäteollisuusyrityksen olemassa olevaan tehtaaseen tuo säästöjä sekä investointi- että käyttökustannuksissa verrattuna stand-alone laitokseen. Integroinnin hyödyt ovat tehdas- ja tapauskohtaisia ja tukevat näin ollen sekä olemassa olevan tehtaan että uuden biohiilitehtaan toimintaa. Integroinnin edut stand-alone laitokseen ovat mm. seuraavat

- investoinnissa
 - o raaka-aineen vastaanotto ja käsittely
 - o energia- ja lämpölaitteiden ratkaisuihin
 - o toimisto-, varasto- ja kunnossapitorakennukset
- käyttökustannuksissa
 - o raaka-aineen vastaanotto ja käsittely
 - o voidaan mahdollisesti luopua osittain ulkopuolisen energian/öljyn käytöstä
 - o kunnossapitokustannuksissa
 - o hallinnollisissa kuluissa
 - o tehdasalueen ylläpitoon (infraan) liittyvissä kuluissa (vartiointi, siivous, puhtaanapito, laboratorio ...)

Haasteena monelle metsäteollisuusyritykselle on uuden teknologian käyttöönotto ja toimiminen uudella markkina-/loppukäyttöalueella. Näin ollen ratkaisuna voisi olla, että biohiililaitoksen perustaa ulkopuolinen yrittäjä, joka neuvottelee metsäteollisuusyrityksen kanssa integraatiosta ja integraatioeduista.

6.3 Biohiilen rinnakkaisvalmistus biovoimalassa

Mahdollisuus integroida biohiilen valmistus teollisuusintegraattiin voisi löytyä myös energia- ja lämmöntuotannon puolelta, varsinkin biopolttoaineita käyttävissä alueellisissa voimaloissa. Haasteena monessa voimalassa on kysynnän vaihtelu vuoden aikana. Kesällä lämmöntarve on selvästi alhaisempi kuin talvella, jolloin voimalaitoksen käyttösuhteet jäävät alhaisiksi (kuva 19).



Kuva 19. Sähkön, lämmön ja aktiivihiilen kolmoistuotanto vuoden aikana. Kaukolämmön tarve perustuu Helsingin keskilämpötilaan v. 1981-2010 (Ilmatieteenlaitos). Tuotantolaitoksen polttoainetehtä 100 MW, 1 000 t/d biopolttoainetta kuiva-aineessa 40%.

Toiminnan syklisyydestä johtuen syntyy ongelmia sekä ylimääräisiä kustannuksia varastoinnin ja logistiikan puolella, tehottomuutta kiinteissä kustannuksissa ja pääoman käytössä.

Uudessa toimintakonseptissa biohiilen rinnakkaisvalmistuksella alhaisen lämmöntarpeen aikoina valmistetaan korkearvoinen tuote, joka voidaan toimittaa asiakkaille ympäri vuoden. Haasteena on, että tässä tapauksessa sekä voimalaitos että aktiivihiililaitos ovat molemmat vajaassa käytössä vuoden aikana, eli joudutaan ”yli-investoimaan”. Toisaalta oletetaan että integraatiohyödyt voivat kompensoida tätä.

Integraatiohyötyjen edut löytyvät myöskin tässä konseptissa puunkäsittelystä, energiaratkaisuista sekä kiinteissä kustannuksissa. Haasteena työvoiman hyödyntämisessä eri tuotantolinjoilla kysynnän vaihdellessa on moniosaamisen kehittäminen.

Alustava kannattavuustarkastelu, taulukko 10, indikoi että biohiilen tuottaminen voimalan lämmöntarpeen pienentyessä on kannattavaa, eli voimalan vuositulos paranee. Tässä alustavassa tarkastelussa ei ole voitu syvällisemmin arvioida integraatiopotentiaalia, eli voidaanko osa biohiilitehtaan toiminnoista integroida voimalaan (esim. hönkäkaasujen polton kautta), mutta tarkastelu osoittaa että tarkempi selvitys on tarpeen.

Taulukko 10. Alustava voimalan kannattavuustarkastelu, kun kausivaihtelujen vaikutusten lieventämiseksi tuotetaan biohiiltä lämmöntarpeen ollessa vähäistä kesäaikaan.

Voimalan Kannattavuustarkastelu	Yhteensä kEUR/v	Biohiililaitos		Voimala	
		kEUR/v	EUR/t	kEUR/v	EUR/MWh
Tuotot	44 841	17 442	1 000	27 399	50
Muuttuvat kustannukset	-14 462	-5 598	-321	-8 864	-16
Kiinteät kustannukset	-7 690	-3 200	-183	-4 490	-6
Pääomakustannukset	-12 422	-2 714	-156	-9 708	-18
Tulos	10 267	5 930	340	4 337	8

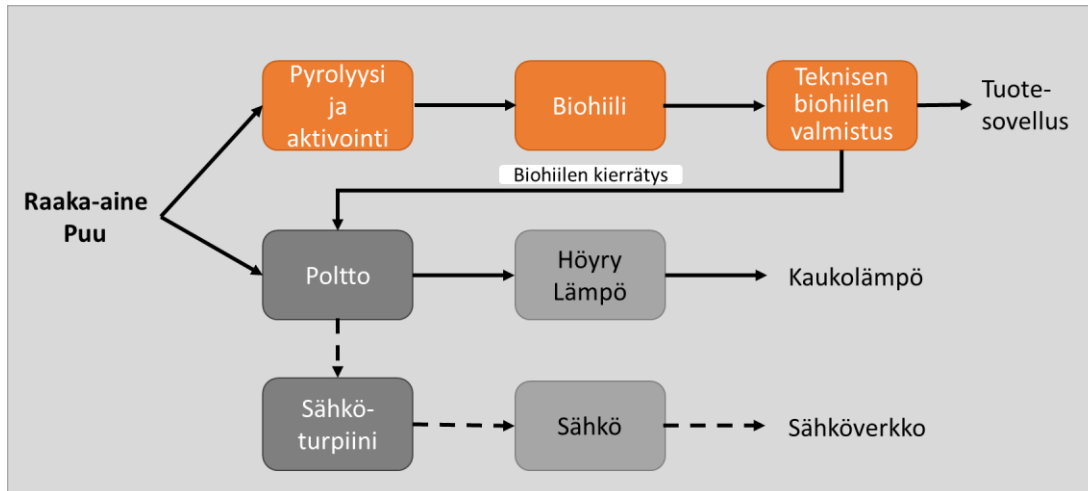
Vaihtoehtoinen toimintastrategia olisi että biohiilen tuotanto on vakio ja puunkäyttö vaihtelee lämmöntuotannon tarpeen mukaan. Silloin biohiililaitoksen vuotuiset kunnossapitoseisokit voidaan ajoittaa tammi-helmikuulle, kun lämmöntarve on suuri. Yhteistuotanto sopii paremmin alueelle joka on lähellä puuta tai metsäteollisuusintegraattiin, jolloin puun/kuoren logistiikkakustannukset voidaan minimoida.

6.4 Teollisten jatkohankkeiden valmistelu

Teknisen biohiilen kehityksen onnistumisen ja kaupallistumisen kannalta on ratkaisevaa löytää oikeat kehityspolut yritysten mielenkiinnon varmistamiseksi. Teollisuuden jätevesien (metsä- ja kaivosteollisuuden) ja yhdyskunnan hulevesien käsittely on eräs mielenkiintoinen vaihtoehto. Yrityskonsortion kasaaminen näille alueille vaatii konkreettisia tutkimustuloksia. Teknisen hiilen arvoketjun luominen edellyttää raaka-aine toimittajan, biohiilen laitostoimittajan, tuottajan sekä loppukäyttäjän yhteistä kehitystyötä.

Myös alan pk-yritykset ovat aktivoituneet erityisesti yhdyskuntien hulevesien suodattamiseksi ja ns. muoviroskan poistamiseksi teknisen biohiilen avulla. Tällä alueella tarvitaan mm. kenttäkokeiden avulla saavutettavissa olevia lisäkokemuksia ja siten tuleva kehitystyö edellyttäne myös julkisen rahoituksen käyttöä.

Mielenkiintoinen konsepti on myös voimalaitoksen yhteydessä tapahtuvan biohiilen poltto ja samalla teknisen biohiilen valmistus (kuva 20).



Kuva 20. Teknisen biohiilen rinnakkaistuotanto biojalostamossa.

7. Liiketoiminnan kehittämisen haasteet

7.1.1 Markkinapotentiaali eri loppukäytöissä

Liiketoiminnan kehittäminen tekniseen biohiileen perustuen on haasteellista, koska on kehitettävä uusi tuote aktiivihileen ja tavanomaisen biohiilen välimaastoon riittävällä veden puhdistuskapasiteetilla. Jo nykyisten verrattain pienessä mittakaavassa toteutettujen sovellusten perusteella on kuitenkin ilmeistä, että biohiilen funktionalisointi ja käyttö erityisesti jätevesien puhdistuksessa voi tulla kannattavaksi. Koska kyseessä on uusi tuote, on tarpeen suorittaa markkinapotentiaalin arviointi eri loppukäytöissä. Merkittävimmät näistä ovat metsä ja kaivosteollisuus sekä hulevedet. Hulevesien puhdistus biohiilellä on vasta alkuvaiheessa, tosin ilmeisen hyvin tuloksin. Sekä metsäteollisuuden että kaivosteollisuuden osalta on ratkaisevaa myös käytetyn biohiilen vaikutus jäteveden kemialliseen hapenkulutukseen. Teknisen biohiilen osalta on käytettävissä vain 'proof-of-concept'-tason tuloksia laboratoriotestein osoitettua puhdistustehokkuudesta. Aktivoidun ja aktivoimattoman biohiilen keskinäinen vertailu tulee näin jatkossa tarpeelliseksi markkinapotentiaalin arvioimiseksi.

7.1.2 Kilpailukyky ja valmistuskustannus

Kilpailukyky on pitkälti riippuvainen valmistuskonseptin vaatimasta investointikustannuksesta ja soveltuvan raaka-aineen hinnasta, mutta lopputuotteen hinta ja kannattavuus määräytyvät uuden tuotteen vedenpuhdistustehokkuudesta. Muut hyödyt kuten käytettävyys, tuoteominaisuudet ja imago ovat myös merkittäviä tekijöitä. Hyvin ratkaisevaa tuotteen menestymisen kannalta on myös tulevaisuuden käyttökohteet, esim. teknisen biohiilen puhdistustehokkuus mikromuovin osalta.

7.1.3 Vertailu Harads Arctic Heat-hankkeeseen

Pohjois-Ruotsissa toimiva Harads Arctic Heat suunnittelee 50 000 tonnin biohiililaitosta käyttäen biopohjaista raaka-ainetta /Norberg, 2018/. Raaka-aineen hintana heillä on 19 EUR/MWh (200 SEK/MWh). Prosessin saannoksi on ilmoitettu 40%, kun VTT:llä suoritetuissa testeissä saanto on ollut 35-38%.

Haradsin suunniteltu investointikustannus on n. 24 MEUR (250 MSEK), eli 434 kEUR/MW, mikä on hyvin lähellä em. laskelmissa käytettyä kustannusta 50 kton biohiililaitokselle. Ilmoitetuissa käyttö- ja kiinteissä kuluissa ei myöskään ole merkittäviä eroja Suomessa tehtyjen laskelmiemme kanssa. Harads ilmoittaa liikevaihtotavoitteekseen 180 MSEK, mikä antaa myyntihinnaksi 400 SEK/MWh (38 EUR/MWh) tai n. 350 EUR/t biohiiltä, mikä on laskelmiemme mukaan kuoresta valmistetun biohiilen valmistuskustannuksen tasoa (valmistuskustannus + 6-7% katemarginaali), kun raaka-aineen hinta on n. 20 EUR/MWh.

Potentiaalisia loppukäyttöjä Harads Arctic Heat:n hankkeelle ovat: teräksen masuunivalmistuksessa injektiohiilen korvaaminen, polttoaineena terästehtaan pelletöintilaitoksella, rautapulverin valmistuksessa, hiilinieluna rakennuksissa, Fischer-Tropsch-synteesin raaka-aineena, polttoaineena sementtiteollisuuteen ym.

On syytä huomauttaa että em. voimalan kolmoistuotannon konsepti poikkeaa Haradsin hankkeesta, koska kolmoistuotannossa tuotetaan aktivoitua biohiiltä, jonka loppukäytöt poikkeavata Haradsin käytöistä ja biohiilituotteen arvioitu myyntihinta on myös selvästi korkeampi.

7.2 Investoinnin edellytykset

Tutkimus osoittaa että metsäteollisuuden sivuvirroista voidaan tehdä hyvälaatuista biohiiltä ja aktivoitua biohiiltä. Kuoresta valmistetulla biohiilellä osoitettiin, että aktivoidun biohiilen käyttö vedenpuhdistukseen toimi hyvin. Alustava kannattavuustarkastelu indikoi, että biohiilen valmistuksen käyttö on taloudellisesti mahdollista. Koska biohiilen käytölle on selvä tarve, edellytykset investointiin ovat olemassa.

7.3 Jatkokehitystoimenpiteet

Jatkokehityksen kannalta olennaista on, että tehdään mielenkiintoisimmille kehityspoluille kannattavuustarkastelu ja tarkempi kustannusarvio, vasta tämä voi johtaa pilotointiin ja koemarkkinointiin kysynnän selvittämiseksi. Lähtökohtaisesti esim. Business Finland voi myöntää uusille teknologiahankkeille investointitukea investointihalukkuuden lisäämiseksi ja teknologiariskien jakamiseksi. Valmistelua on tarkoitus viedä eteenpäin siten, että mahdolliset laajemmat kehitysprojektit voidaan aloittaa v. 2019 kuluessa, jotta valmista olisi hyvissä ajoin ennen kuin kaavailtu kivihiilen käyttökielto (2029) astuu voimaan.

8. Johtopäätökset

Kasvavan metsäteollisuuden sivuvirrat muodostavat maassamme merkittävän raaka-ainelähteen. Sivuvirtojen kokonaisvolyymi mahdollistaa siitä valmistettujen biohiilituotteiden kautta myös huomattavan vaikutuksen prosessiteollisuuden hiilitaseeseen. Tällöin biohiili joko suunnataan pitkäaikaiskäyttöihin 'teollisena puutuotteena' tai sitä sovelletaan prosessiteollisuudessa, erityisesti metallien valmistuksessa fossiilisen hiilen korvaajana.

Ilmoitettujen uusien biotuotelaitosten tuottama havukuitupohjainen sivuvirtavolyymi voi ylittää tasolle 11 Mm³. Tästä määrästä olisi erotettavissa arviolta 2,9 Mm³ biohiilen valmistukseen siten että sivuvirtojen pääosan käyttö biotuotevalmistajien omana energiahyödykkeenä on edelleen mahdollista. Vastaavaa suhdetta voidaan ajatella sovellettavaksi myös olemassaoleviin laitoksiin, jolloin biohiilen valmistuspotentiaali kasvaa huomattavasti.

Tässä tutkimuksessa keskityttiin havupuiden kuoresta valmistetun biohiilen funktionalisointiin fyysikaalisen aktivoinnin avulla ja näin saatujen hiilinäytteiden avulla tehtyihin

laboratoriomittakaavaisiin vedenpuhdistuskokeisiin, kohteena erityisesti valumavesien haitta-aineet (ml. mikromuovi) sekä puunjalostusteollisuuden jätevedet.

Aktivoitu biohiili todettiin fenolikokeiden avulla kiinnostavaksi orgaanisten haitta-aineiden (fenolien) poistamisessa ja kuoribiohiilen kapasiteetti myös metallien poistamisessa ioninvaihdon kautta. Aktivoidun männynkuoribiohiilen ominaispinta-ala ylitti $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ja sen metalli-ionien ja fenolien adsorptiokapasiteetti oli vertailukelpoinen jopa kaupallisen aktiivihieleen nähden. Lisäksi männynkuoresta valmistettu n. $500 \text{ m}^2/\text{g}$ aktivoitu biohiili todettiin lupaavaksi teollisuusjätevesien tertiäärivaiheen COD-poistossa. Kuitenkin kuusenkuorinäytteissä esiintyneen epätavallisen korkean tuhkapitoisuuden havaittiin heikentävän aktivointituloksia mikä johti pienempään ominaispinta-alaan ja myös tehottomuuteen vedenpuhdistuskokeissa.

Alustavat tulokset aktivoidun biohiilen käytöstä mikromuovijäämien poistamiseen viittaavat siihen että biohiilisuodatus voi tehokkaasti poistaa suurempia ($< 5 \text{ mm}$) muovihiukkasia sekä kuitumaisia muovijäämiä ($> 90\%$), sen sijaan pienten 2-10 mikrometrin mikromuovihiukkasten pidättäminen biohiilen avulla vaatii lisätutkimusta.

Voimantuotannon yhteyteen sijoitettavassa raaka-ainekäytön vuodenaikavaihtelua hyödyntävässä toimintakonseptissa biohiiltä voidaan valmistaa siten, että biomassaa käyttävä voimalaitos muunnetaan pienimuotoiseksi biojalostamoksi, jonka tuotteina ovat aktivoitu biohiili ja esim. energiakäyttöön soveltuva pyrolyysineste. Ratkaisu tasoittaa biovoimalan kausittaisia käyttöasteen vaihteluita ja luo mahdollisuuden raaka-ainevirran jatkuvaan hyväksikäyttöön lisäarvotuotteiden avulla nostaan näin voimalan kannattavuutta. Biohiilen rinnakkaistuotannon lisäksi konseptiin voidaan yhdistää sen käyttö muissa teollisen mittakaavan sovelluksissa sekä kierrätys. Alustava taloudellinen tarkastelu osoittaa edelleen että biohiilen tuottaminen kausittaisesti voimalan lämmöntarpeen pienentyessä on potentiaalisesti kannattava kehitysvaihtoehto.

Lähdeviitteet

Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., and Gülbayir, D. D. (2010). "Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH," *Energy Conversion and Management*, Pergamon, 51(2), 235–240. DOI: 0.1016/J.ENCONMAN.2009.08.035

Calisto, V., Ferreira, C.I.A., Oliveira, J.A.B.P., Otero, M., Esteves, V.I., 2015. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *J. Environ. Manage.* 152, 83–90. doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.019

Bertling, J., Bertling, R., Hamann, L., 2018. *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie. Fraunhofer UMSICHT.* doi:10.24406/UMSICHT-N-497117

Caporale, A. G., & Pigna, M. (2014). Effect of pruning derived biochar on heavy metals removal and water dynamics. *Biology and Fertility of Soils*. doi:10.1007/s00374-014-0960-5

Carrier, M., Hardie, A., Uras, Ü., Görgens, J., & Knoetze, J. (2012). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. doi: 10.1016/j.jaap.2012.02.016

Cooks, S. T. (2014). Adsorption of contaminants found in hydraulic fracking produced water utilizing cost-effective biochar treatment. The University of Texas at San Antonio. Retrieved from <http://gradworks.umi.com/15/56/1556483.html>

DeMoraes Calado, S., Esterhuizen-Londt, M., Silva de Assis, H., Pflugmacher, S. (in press): Phytoremediation: Green technology for the removal of mixed contaminants of water supply reservoir. *Int. J., Phytorem.*,10.1080/15226514.2018.1524843

Huggins, T.M., Haeger, A., Biffinger, J.C., Ren, Z.J., 2016. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. *Water Res.* 94, 225–232. doi:10.1016/j.watres.2016.02.059

Hyväluoma, J., Kulju, S., Hannula, M., Wikberg, H., Källi, A., and Rasa, K. (2017). "Quantitative characterization of pore structure of several biochars with 3D imaging," *Environmental Science and Pollution Research*. DOI: 10.1007/s11356-017-8823-x

Inyang, M., & Gao, B. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.072

Kennedy Jenks Consultants. (2014). Bench and PilotScale Testing of Novel Treatment Media. Portland, OR. Retrieved from http://www.kennedyjenks.com/wp-content/uploads/StormCon_2014_BenchScale-PilotTesting.pdf

Koukkari, P., Arpiainen, V., Wendling, L., Karlsson, M., Björnström, M.: PreCoal - Metsäteollisuuden sivuvirtojen jalostaminen modifioiduksi biohiileksi ja mikrokuituselluloosaksi, Tutkimusraportti VTT-R-06022-17, Espoo 27.11.2017, 41 s.

Kurkela, E., Kurkela, M., Arpiainen, V., Kaisalo, N., Karlsson, M., Romar, H., Tuomikoski, S., Lassi, U. Prechem projektin loppuraportti – Epäorgaanisen/Orgaanisen kemian arvoverkko osana Biojalostamokonseptia, Tutkimusraportti VTT-R-00923-16, Espoo 23.3.2016, 27 s.

Lorenc-Grabowska, E. (2016). "Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons," *Adsorption*, 22(4), 599–607. DOI: 10.1007/s10450-015-9737-

Min-Suk, K., & Hyun-Gi, M. (2014). The effectiveness of spend coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *Journal of Environmental Management*. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.001

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120

Mohanty, S.K., Valenca, R., Berger, A.W., Yu, I.K.M., Xiong, X., Saunders, T.M., Tsang, D.C.W., 2018. Plenty of room for carbon on the ground: Potential applications of biochar for stormwater treatment. *Sci. Total Environ.* 625, 1644–1658. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.01.037

Mukome, F.N.D., Zhang, X., Silva, L.C.R., Six, J., Parikh, S.J., 2013. Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. *J. Agric. Food Chem.* 61, 2196–2204. doi:10.1021/jf3049142

Ng, K.W., Giroux, L., Todoschuk, T., 2018. Value-in-use of biocarbon fuel for direct injection in blast furnace ironmaking. *Ironmak. Steelmak.* 0, 1–5. doi:10.1080/03019233.2018.1457837

Nevskaia, D. M., Santianes, A., Muñoz, V., and Guerrero-Ruiz, A. (1999). “Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study,” *Carbon, Pergamon*, 37(7), 1065–1074. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00301-7

Park, J. H., & Choppala, G. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*. doi:10.1007/s11104-011-0948-y

Norberg, N. (Harads Arctic Heat), 2018. Experiences from pyrolysis pilot plant in Harads,, RENEPRO Final Workshop, University of Oulu, May 30th 2018

Quinn, D. (2015) Biochar-white-paper, Whole Fuels Energy Corp.3/4/2015, at ACE-notebook.com, 20.4. 2017

Rajapaksha, A.U., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N.S., Ok, Y.S., 2016. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148:276-291.

Reddy, K. R., Xie, T., & Dastgheibi, S. (2014). Evaluation of Biochar as a Potential Filter Media for the Removal of Mixed Contaminants from Urban Strom Water Runoff. *Journal of Environmental Engineering*. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000872

Seok-Young, O. & Myong-Keun, Y. (2013). Biochar for Treating Acid Mine Drainage, *Environmental Engineering Science*, 30(10).

Sumner, M.E. & Miller, W.P. (1996) Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. In: Sparks, D.L., Ed., *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*, SSSA Book Series 5, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1201-1230.

Siipola, V., Tamminen, T., Källi, A., Lahti, R., Romar, H., Rasa, K., Keskinen, R., Hyväluoma, J., Hannula, M., Wikberg, H. (2018). Effects of Biomass Type, Carbonization Process, and Activation Method on the Properties of Bio-Based Activated Carbons, *BioResources*, 13 (3) 5976-6002

Suopajarvi, H., Umeki, K., Mousa, E., Hedayati, A., Romar, H., Kemppainen, A., Wang, C., Phounglamcheik, A., Tuomikoski, S., Norberg, N., Andefors, A., Ohman, M., Lassi, U., Fabritius, T., 2018. Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO2steel production technologies. *Appl. Energy* 213, 384–407. doi:10.1016/j.apenergy.2018.01.060

Wendling, L., Loimula, K., Kuosa, H., Korkealaakso, J., Iiti, H., Holt, E., 2017. StormFilter Material Testing Report. Localized performance of bio- and mineral-based filtration material components. VTT Research Report VTT-R-01757-17. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo. 55 pp.

Wendling, L.A., Douglas, G.B., Coleman, S., Yuan, Z., 2013. Nutrient and dissolved organic carbon removal from natural waters using industrial by-products. *Science of the Total Environment* 442:63-72.

Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S., Ok, Y.S., 2017. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresour. Technol.* 246, 254–270. doi:10.1016/j.biortech.2017.06.163

Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., Zhao, Z., 2017. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. *Environ Sci Pollut Res* (2017) 24:26297–26309 DOI 10.1007/s11356-017-0338-y