



# Turvepohjaisen aktiivihiilen ominaisuudet ja sen soveltuvuuden arviointi maaperän *in situ* -kunnostukseen

Juulia Salminen

OPINNÄYTETYÖ  
Huhtikuu 2022

Laboratoriotekniikka (Insinööri AMK)

TIIVISTELMÄ  
Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

SALMINEN, JUULIA:

Turvepohjaisen aktiivihiihen ominaisuudet ja sen soveltuvuuden arviointi maaperän *in situ*-kunnostukseen

Opinnäytetyö 49 sivua, joista liitteitä 4 sivua  
Huhtikuu 2022

---

Opinnäytetyö tehtiin Doranova Oy:lle, joka on suomalainen ympäristöteknologia-yhtiö. Doranova Oy tarjoaa ratkaisuja maaperän ja pohjaveden *in situ*-kunnostukseen, sekä biokaasun tuottamiseen ja hyödyntämiseen. Opinnäytetyön tavoitteena oli aloittaa tuotekehitysprojekti maaperän *in situ*-kunnostuksessa käytettävän aktiivihiihlopohjaisen tuotteen kehittämiseksi ja arvioida turvepohjaisen aktiivihiihen valmistusprosessin sivuvirtana saatavan jakeen soveltumista tuotteeseen. Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää aktiivihiihen adsorptiokykyyn vaikuttavat tekijät kirjallisuuden pohjalta, sekä tutkia kokeellisesti näitä parametrejä turvepohjaisesta aktiivihiihestä. Vertailun vuoksi määritettiin otettiin mukaan myös kookospohjainen aktiivihiihi. Kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa. Osa tutkittavista näytteistä lähetettiin mitattaviksi Oulun yliopiston soveltavan kemian tutkimusryhmälle.

Kokeellisessa osuudessa saatiin määritettyä aktiivihiihen jodiluvut, FTIR-spektrit ja partikkelikokojakaumat. Turvepohjaisesta aktiivihiihestä määritettiin lisäksi ominaispinta-ala (BET), huokoskoko, huokostilavuus sekä huokoskokojakauma. Määritykset suoritettiin onnistuneesti, mutta turvepohjaisen aktiivihiihen ominaispinta-ala ja huokostilavuus olivat poikkeuksellisen suuret. Tällaisia arvoja esiintyy aktiivihiihillä, mutta mittausvirhe on myös mahdollinen.

Työssä määritettyjen ominaisuuksien perusteella turvepohjaisen aktiivihiihen soveltumista voidaan pitää erittäin mahdollisena käyttötarkoitukseen. Tutkimuksia kannattaa jatkaa etenkin turvepohjaisen aktiivihiihen adsorptiokyvyn selvittämiseksi maaperää tavallisimmin pilaaville haitta-aineille. Myös ominaispinta-alan, huokoskoon ja huokoskokojakauman määritysten uusiminen on suotavaa mitausvirheen pois sulkemiseksi.

---

Asiasanat: aktiivihiihi, adsorptio, maaperän kunnostus

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

SALMINEN, JUULIA:

The Characteristics of Peat-based Activated Carbon and its Applicability to *In situ* Soil Remediation

Bachelor's thesis 49 pages, appendices 4 pages  
April 2022

---

This thesis was made for Doranova Oy which is a Finnish Environmental Technology Company. Doranova Oy provides solutions for *in situ* remediation of soil and groundwater, and producing and utilizing biogas. The objective of this thesis was to launch a new R&D project to develop a new *in situ* remediation product based on activated carbon produced from peat, and to evaluate the suitability of the peat-based activated carbon in the new product. The purpose of the thesis was to conduct a literature review to sort out the main factors affecting the adsorption capacity of activated carbon, and to make an experimental analysis of these parameters for peat-based activated carbon. A coconut-based activated carbon was analysed for comparison. The experimental part of this thesis was carried out in the chemistry laboratory of Tampere University of Applied Sciences. Some of the samples were sent for analysis for applied chemistry research team in University of Oulu.

In the experimental part iodine numbers, FTIR spectrums, and particle-size distributions of activated carbons were discovered. Also, the BET surface area, pore size, pore volume, and pore-size distribution of peat-based activated carbon were determined. The determinations of the parameters were carried out successfully. BET surface area and pore volume results were relatively high and therefore draw attention to potential uncertainty of the reliability of the results.

Suitability of the peat-based activated carbon for this purpose showed high potential due to the characteristics determined in this thesis. More research is recommended especially on the peat-based activated carbon's capacity to adsorb the most common contaminants in the soil. Also, it is desirable to repeat the BET surface area, pore volume and pore size distribution measurements for excluding the possibility of measuring errors.

---

Key words: activated carbon, adsorption, soil remediation

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	AKTIIVIHIIILI JA ADSORPTIO .....	9
2.1	Aktiivihiiili .....	9
2.2	Aktiivihiiilen ominaisuudet .....	10
2.2.1	Huokoisuus .....	10
2.2.2	Pinnan funktionaalisuudet .....	11
2.2.3	Partikkelikoko .....	12
2.3	Adsorptio .....	13
2.3.1	Yleistä adsorptiosta .....	13
2.3.2	Adsorptioisotermit .....	14
2.3.3	Adsorption kinetiikka .....	17
2.4	Pilaantunut maaperä ja puhdistusmenetelmät .....	17
2.5	Aktiivihiiilen käyttö pilaantuneen maaperän puhdistuksessa .....	20
3	MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT .....	22
3.1	Infrapunaspektrometria .....	22
3.2	Jodiluku .....	23
3.3	Suuren erotuskyvyn adsorptioanalysointimenetelmä .....	24
3.4	Partikkelikokojakauman määrittäminen laserdiffraktiolla .....	25
4	TYÖN SUORITUS .....	26
4.1	Tutkittavat näytteet .....	26
4.2	Näytteiden esikäsittely .....	26
4.3	FTIR-analyysin suoritus .....	27
4.4	Jodiluvun määrittämisen suoritus .....	27
5	TULOKSET .....	30
5.1	FTIR-analyysin tulokset .....	30
5.2	Jodiluvun määrittämisen tulokset .....	31
5.3	Ominaispinta-ala, huokoskoko ja huokoskokojakauman tulokset .....	32
5.4	Partikkelikokojakauman määrittämisen tulokset .....	33
6	TULOSTEN TARKASTELU .....	35
6.1	FTIR-analyysin tulosten tarkastelu .....	35
6.2	Jodiluvun määrittämisen tulosten tarkastelu .....	36
6.3	Ominaispinta-ala, huokoskoko ja huokoskokojakauman tulosten tarkastelu .....	37
6.4	Partikkelikokojakauman määrittämisen tulosten tarkastelu .....	38
7	POHDINTA .....	40
	LÄHTEET .....	43

LIITTEET .....	46
Liite 1. FTIR-spektrit ATR-tekniikkaa käyttäen.....	46
Liite 2. FTIR-spektrit KBr-tekniikkaa käyttäen.....	47
Liite 3. Partikkelikokojakauma näytteelle 1. ....	48
Liite 4. Partikkelikokojakauma näytteelle 2. ....	49

**ERITYISSANASTO**

BET	Brunauer, Emmet, Teller -yhtälö ominaispinta-alan määrittämiseen, nk. BET-luku
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
GAC	Granular activated carbon / rakeinen aktiivihiili
<i>In situ</i> -kunnostus	Puhdistusmenetelmä, jossa pilaantunut maa-aines käsitellään paikan päällä maata kaivamatta
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NLDFT	Non-local density functional theory
PAC	Powdered activated carbon / jauheinen aktiivihiili

## 1 JOHDANTO

Aktiivihili on huokoinen hiilirakenne, jota käytetään laajasti erilaisissa adsorptioon perustuvissa prosesseissa kuten vedenpuhdistuksessa. Aktiivihilen tehokkuus johtuu sen suuresta adsorptiokyvystä, johon tiedetään vaikuttavan kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Tällaisia ovat ominaispinta-ala (BET), huokoisuus, kemiallinen koostumus ja pinnan funktionaaliset ryhmät. Kaupallisesti saatavilla olevien aktiivihilten ominaisuudet voivat poiketa hyvinkin paljon toisistaan, johtuen erilaisista raaka-aineista ja aktivointimenetelmistä. Tämän vuoksi on yksilöidysti selvitettävä tietyn aktiivihilen sopivuus haluttuun käyttötarkoitukseen. (Erto, Andreozzi, Lancia & Musmarra 2009).

Maaperä, joka on pilaantunut, sisältää haitta-aineita. Nämä aineet voivat aiheuttaa haittaa ympäristölle ja terveydelle, minkä vuoksi tällainen alue on kunnostettava. Maaperän pilaantuminen on useimmiten seurausta toiminnoista, joissa käsitellään, kuljetetaan, valmistetaan, käytetään tai varastoidaan haitallisia kemikaaleja tai jätteitä. Haitalliset aineet voivat päästä maaperään onnettomuuden tai pitkäaikaisten päästöjen seurauksena (Vepsäläinen ym. 2016).

Pilaantuneen maaperän kunnostamiseen on monia erilaisia menetelmiä, jonka valintaan vaikuttavat mm. alueen maalajit ja pilaantumisen aiheuttaneet haitta-aineet. *In situ* -kunnostuksessa maaperä puhdistetaan ilman maa-ainesten kaivamista ja pohjaveden siirtoa (Pirkanmaan ELY-keskus 2016). Maaperänkunnostustekniikoista adsorptioon perustuvat menetelmät ovat kasvattaneet suosiotaan johtuen niiden alemmista operointikuluista, suunnittelun yksinkertaisuudesta ja tehokkuudesta verrattuna muihin menetelmiin. Adsorptioprosessissa ei synny haitallisia sivutuotteita, joiden mukana syntyisi jätteen loppusijoitukseen liittyviä ongelmia. Ideaalisessa tilanteessa käytettävä adsorbentti on helposti tuotettavissa, edullinen valmistaa ja sillä on korkea adsorptiokapasiteetti (Gang ym. 2020).

Opinnäytetyö tehtiin Doranova Oy:lle loppuvuoden 2021 aikana. Doranova Oy on vuonna 1995 perustettu suomalainen ympäristöteknologiyhtiö. Se tarjoaa rat-

kaisuja pilaantuneen maaperän ja pohjaveden *in situ* -kunnostukseen, sekä bio-kaasun tuottamiseen ja hyödyntämiseen. Opinnäytetyön tavoitteena oli aloittaa tuotekehitysprojekti maaperän *in situ* -kunnostuksessa käytettävän aktiivihilipohjaisen tuotteen kehittämiseksi ja arvioida turvepohjaisen aktiivihillen valmistusprosessin sivuvirtana saatavan jakeen soveltumista tuotteeseen.

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää aktiivihillen adsorptiokykyyn vaikuttavat tekijät kirjallisuuden pohjalta, sekä tutkia kokeellisesti näitä parametrejä turvepohjaisesta aktiivihillestä. Tutkimuksiin otettiin vertailumateriaaliksi myös kookospohjainen aktiivihilli, jonka tiedetään olevan hyvä vedenpuhdistuksessa. Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa lokakuussa 2021. Osa näytteistä lähetettiin Oulun yliopiston soveltavan kemian tutkimusryhmälle analysoitavaksi.



## 2 AKTIIVIHIIILI JA ADSORPTIO

### 2.1 Aktiivihiiili

Hiili on yksi tärkeimmistä alkuaineista, sillä on tärkeä merkitys kaikille eliöille kuten mikro-organismeille, kasveille, eläimille ja ihmisille. Hiili kiertää elävien organismien välillä: elävät organismit käyttävät sitä rakennusaineena, joka organismin kuollessa palaa maaperään. Hiili on siis elämän edellytys maapallolla. Hiiliatomien ryhmittäessä niistä voidaan tuottaa erilaisia materiaaleja, kuten hiilimustaa, aktiivihiihtä ja hiilinanoputkia. Kaikilla näillä on erilaiset ominaisuudet ja laajat käyttötarkoitukset. (Khataee, Aber, Zarei & Sheydaei 2011).

Hiilimateriaalien fyysistä rakennetta voidaan tarkastella hiiliatomien ryhmittymisenä aromaattisten renkaiden kerroksiin. Vähintään kaksikulotteiseen järjestykseen hiilen rakenteessa vaikuttaa suuri määrä  $sp^2$ -hybridisoitua hiiltä. Grafeenikerrokset kasautuvat päällekkäin vaikuttavien van der Waalsin voimien vuoksi. Ne voivat kasautua järjestäytyneeseen rakenteeseen (grafiitti, grafitoitu hiili) tai epäjärjestäytyneeseen eli turbostraattiseen rakenteeseen (aktiivihiiili, hiilimusta). (Bandosz & Ania 2006).

Aktiivihiiilen alkuperän ominaisuudet kuten hiilipitoisuus, mekaaniset ominaisuudet ja materiaalin tiheys, vaikuttavat siitä tuotettavan aktiivihiiilen ominaisuuksiin. Aktiivihiihtä voidaan valmistaa monista hiiltä sisältävistä materiaaleista. Yleensä valmistukseen käytetään luonnon materiaaleja, kuten hedelmien kuoria ja kiviä, riisin olkia, puuta, turvetta ja kivihiiltä. Valittaessa materiaalia aktiivihiihille, tärkeää on korkea hiilipitoisuus ja matala epäorgaanisen aineen pitoisuus. (Khataee ym. 2011).

Aktiivihiiilen valmistusmenetelmät voidaan jakaa termiseen aktivointiin ja kemialliseen aktivointiin. Termisessä eli fyysikaalisessa aktivoinnissa käytetään yleensä kahta vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa raaka-aine hiillytetään suuressa lämpötilassa, jolloin haihtuvat aineet pääsevät haihtumaan. Toisessa vaiheessa jäljelle jäänyt materiaali aktivoidaan kaasuttamalla osittain hapettavalla aineella,

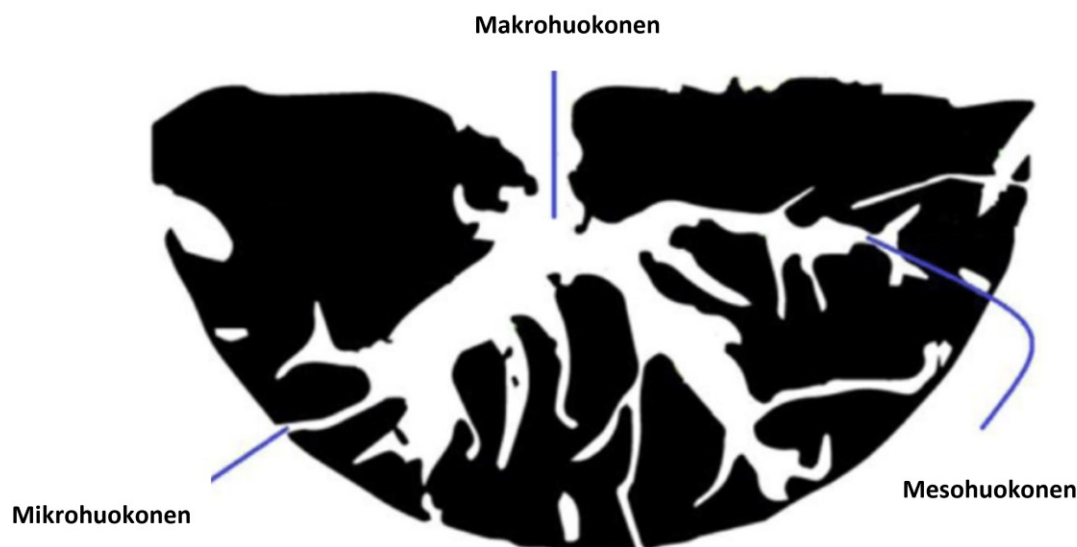
joka useimmiten on höyryä. Kemiallinen aktivointi suoritetaan yhdellä hiiltymisvaiheella. Raaka-aine kyllästetään halutulla kemikaalilla (esim. fosforihappo,  $ZnCl_2$ ) ja kuumennetaan. Syntynyt hiili täytyy pestä, jotta aktivointiaineet peseytyvät pois. (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006).

## **2.2 Aktiivihiilen ominaisuudet**

### **2.2.1 Huokoisuus**

Lähes kaikki hiilimateriaalit (poissulkien erittäin järjestäytynyt grafiitti ja timantti) sisältävät huokosia. Tämä johtuu niiden monikiteisyydestä ja orgaanisen alkupe-  
rän termisestä hajoamisesta. Pyrolyysin ja hiillytyksen aikana syntyy suuria mää-  
riä hajoavia kaasuja, jotka poistuvat tuotettavasta hiilestä. Kaasujen syntyyn vai-  
kuttaa muun muassa käytettävät lämpötilat, kuumentamisnopeus ja paine, minkä  
vuoksi hiilimateriaaleihin syntyy erikokoisia ja muotoisia huokosia. (Inagaki &  
Tascon 2006).

Aktiivihiilen huokokset luokitellaan kolmeen ryhmään niiden koon perusteella: mik-  
rohuokosiin, makrohuokosiin ja mesohuokosiin (kuvio 1). Mikrohuokosten halkai-  
sija on pienempi kuin 2 nanometriä (nm), makrohuokosten halkaisija suurempi  
kuin 50 nm ja mesohuokosten halkaisija on näiden välillä eli 2–50 nm. Aktiivihiiltä,  
jossa on paljon mikrohuokosia, pidetään tehokkaimpana adsorbenttina sen suu-  
ren pinta-alan ja adsorptiokyvyn vuoksi. (Khataee, Aber, Zarei & Sheydaei 2011).



KUVIO 1. Aktiivihiihen huokosten luokittelu (Muokattu lähteestä Baby ym. 2019).

Huokosten koon ja niiden jakauman adsorbenteissa täytyy täyttää erilaisten käyttökohteiden vaatimukset. Pieniä huokosia tarvitaan kaasujen adsorptiossa, suuria huokosia nesteiden adsorptiossa ja kapeaa huokoskokojakaumaa molekyyli-seuloissa. Makrohuokosten on todettu olevan tehokkaita raskaiden viskoosisten öljyjen adsorptiossa. Huokoskokojakauman syntyä voidaan kontrolloida aktiivihii- len valmistuksen aikana mm. valitsemalla sopiva raaka-aine ja olosuhteet hiilly- tyksen ja aktivoinnin aikana. (Inagaki & Tascon 2006).

## 2.2.2 Pinnan funktionaalisuudet

Hiilimateriaalien pinnan funktionaaliset ryhmät, niiden konsentraatio ja jakautu- minen vaihtelevat suuresti riippuen hiilen alkuperästä ja esikäsitteystä. Hiilima- teriaalien pintakemia on monimutkaisempaa kuin muiden epäorgaanisten kiinteiden aineiden pintojen kemialliset ominaisuudet. Tämä johtuu osittain funktionaa- lisen ryhmän toimintaan vaikuttavasta sijainnista hiilimateriaalissa, sekä induktiivisesta efektistä molekyylissä. (Bandosz & Ania 2006).

Hiilien pinnalla yleisimpiä ovat happea sisältävät ryhmät. Happi voi sitoutua hii- liatomiin erilaisina orgaanisina funktionaalisina ryhminä, kuten kinonisina karbo- nyyleinä, fenolisina hydroksyyli-ryhminä, karboksyyleinä, laktoneina ja eettereinä.

Ne saadaan aikaan hiilen erilaisilla hapettamiskäsittelyillä. Happea sisältävät ryhmät jaetaan luonteensa mukaisesti emäksiin ja happoihin. Happamat oksidit muodostuvat hiileen, kun sitä käsitellään korkeassa lämpötilassa hapen kanssa tai hapettavia aineita sisältävien liuosten kanssa huoneenlämpötilassa tai korkeassa lämpötilassa. Emäksiset oksidit muodostuvat hiilen pinnalle, kun sitä lämmitetään korkeassa lämpötilassa ja kaikki pinnan yhdisteet vapautuvat. Vapautuessaan nämä yhdisteet jättävät aktiivisia kohtia grafeenikerrokseen. Kun hiili jäähdytetään inertissä ilmakehässä ja sitten taas altistetaan ilmalle, emäksiset oksidit kiinnittyvät näihin aktiivisiin kohtiin. (Bandosz & Ania 2006).

Hiilimateriaaleissa typen määrä on häviävän pieni. Typeä sisältäviä funktionaalisia ryhmiä esiintyy tavallisesti niissä hiilissä, joiden raaka-aineessa on typeä tai hiilissä, jotka ovat reagoineet typeä sisältävien yhdisteiden kanssa. Alhaisissa lämpötiloissa reagointi typpiyhdisteen kanssa tuottaa hiileen laktaameja, imidejä ja amiineja, jotka ovat luonteeltaan hieman happamia. Korkeissa lämpötiloissa reagointi typpiyhdisteiden kanssa tuottaa hiileen pyridiinejä, pyrroli -rakenteita ja nostaa kvaternaarisen typen pitoisuutta. Nämä rakenteet lisäävät hiilen pinnan polaarisuutta, koska pyridiini ja pyrroli ovat molemmat emäksisiä. Typpiryhmien on todettu lisäävän aktiivihiihen adsorptiokykyä esimerkiksi vetysulfidin ja rikkidioksidin poistamisessa. (Bandosz & Ania 2006).

Vetyä esiintyy lähes kaikissa hiilen muodoissa osana pinnan funktionaalisia ryhmiä tai suoraan sitoutuneena hiiliatomeihin. Hiilen ja vedyn välinen sidos on hyvin stabiili ja rikkoutuu vain, kun hiilestä poistetaan kaasuja n. 1000°C lämpötilassa. Hiilimateriaaleissa vety vaikuttaa esimerkiksi hiilimustan sähköiseen resistanssiin. (Bandosz & Ania 2006).

### **2.2.3 Partikkelikoko**

Aktiivihiilet jaetaan usein niiden partikkelikoon mukaan jauhemaiseen aktiivihiiileen (PAC, powdered activated carbon) ja rakeiseen aktiivihiiileen (GAC, granular activated carbon). Aktiivihiielijauheen tyypillinen partikkelikoko on pienempi kuin 100 mikrometriä ( $\mu\text{m}$ ), usein välillä 15–25  $\mu\text{m}$ . Rakeisen aktiivihiiilen tyypillinen partikkelikoko on 1000–5000  $\mu\text{m}$ . (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006).

Aktiivihiiijauhetta käytetään muun muassa teollisessa ja kunnallisessa vedenpuhdistuksessa, ruokateollisuudessa, lääketeollisuudessa ja elohopean ja dioksiinin poistossa savukaasuista. Aktiivihiiijauhetta käytetään usein käyttökohteissa, joissa tasapainotilan saavuttaminen veisi liian kauan aikaa rakeista aktiivihiiiltä käytettäessä. Aktiivihiiijauhetta ei voida regeneroida uudelleenkäytettäväksi. (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006).

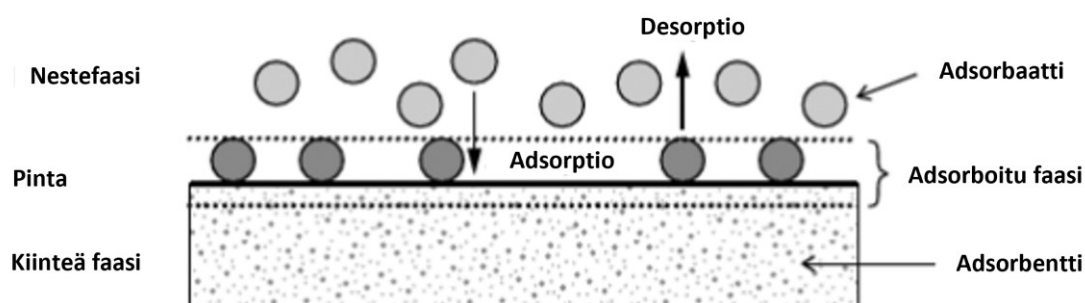
Rakeista aktiivihiiiltä käytetään erilaisissa neste- ja kaasufaasien käyttötarkoituksissa, kuten kaasunpuhdistuksessa, haihtuvien yhdisteiden talteenotossa, kaasumaskeissa ja katalyyseissä. Rakeinen aktiivihiiili on korvaamassa monia aktiivihiiijauheen käyttökohteita esimerkiksi kullon uutossa ja veden puhdistuksessa. Rakeisen aktiivihiiilen etuna jauheeseen verrattuna pidetään sen aiheuttamaa pienempää paineen alenemaa käyttökohteissa ja regeneroinnin mahdollisuutta. (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006).

## **2.3 Adsorptio**

### **2.3.1 Yleistä adsorptiosta**

Yleisimmän määritelmän mukaan adsorptio on kemikaalien fluidifaasissa (engl. fluid phase) tapahtuva rikastus nesteen tai kiinteän aineen pinnalla. Adsorption perustana on systeemin pyrkimys Gibbsin energian minimiin, kuten muillakin kemiallisilla ja fysikaalisilla reaktioilla. Veden käsittelyssä adsorption on todettu olevan tehokas prosessi monien liuenneiden aineiden poistoon. Prosessissa molekyylit tai ionit poistetaan adsorption avulla vesiliuoksesta kiinteiden aineiden pinnoille. Käytettävillä kiinteillä aineilla on erityislaatuiset elektroniset ominaisuudet, jotka vuorovaikuttavat liuenneiden aineiden kanssa. Nämä elektroniset ominaisuudet johtuvat kiinteän aineen pinnan aktiivisista, energiarikkaista kohdista eli pinta on energisesti heterogeeninen. (Worch 2012).

Adsorptioteorian mukaan, kiinteää materiaalia, joka tarjoaa pinnan adsorptiolle, kutsutaan adsorbentiksi. Kemikaaleja, jotka adsorboituvat, kutsutaan adsorbaattiksi. Nestefaasin ominaisuuksia (esim. konsentraatio, pH, lämpötila) vaihtamalla adsorboidut kemikaalit voidaan vapauttaa pinnalta ja siirtää takaisin nestefaasiin. Tätä prosessia kutsutaan desorptioksi (kuvio 2).



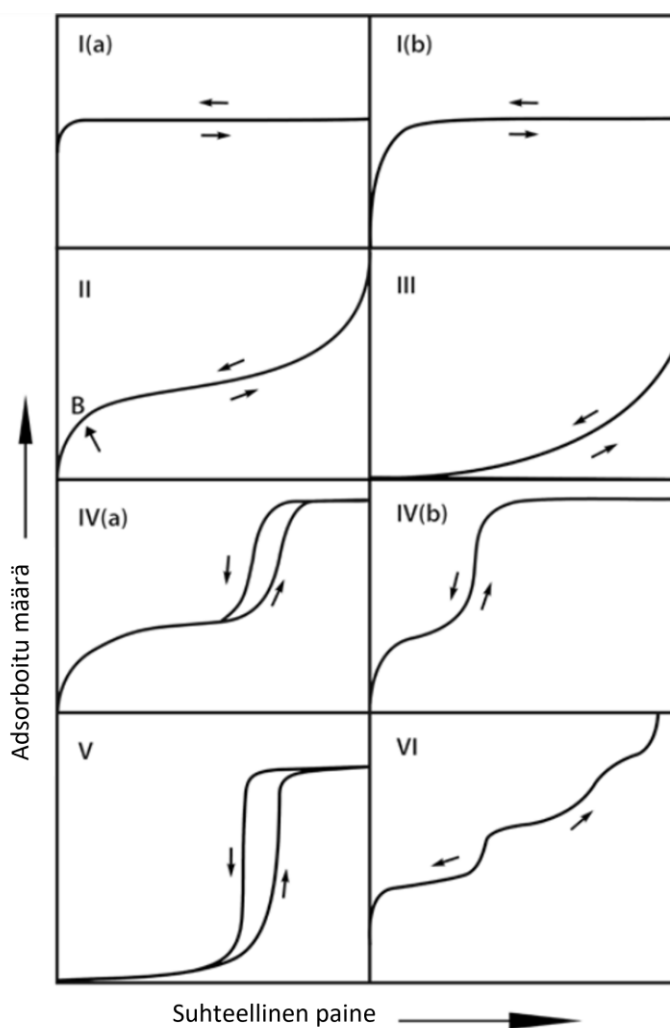
KUVIO 2. Adsorption peruskäsitteet (muokattu lähteestä Worch 2012).

Adsorptio on pintaprosessi, joten pinta-ala on tärkeä laatuun vaikuttava parametri adsorbenteille. Modifioidut adsorbentit ovat tyypillisesti hyvin huokoista materiaalia, joiden sisäiset pinta-alat ovat 100–1000 m<sup>2</sup>/g. Ulkoiset pinta-alat ovat puolestaan tyypillisesti alle 1 m<sup>2</sup>/g. Esimerkiksi jauhemaisen aktiivihiilen, jonka hiukkas- tiheys on 0,6 g/cm<sup>3</sup> ja partikkelin säde on 0,02 mm, ulkoinen pinta-ala on vain 0,25 m<sup>2</sup>/g. (Worch 2012).

### 2.3.2 Adsorptioisotermit

Adsorptiotasapaino on merkittävä osa adsorptioteoriaa. Adsorptiotasapainon ymmärrys mahdollistaa adsorptioprosessien määrittelyn ja erityisesti adsorberin tarkemman suunnittelun. Tieto suunnitellun adsorbaatti/adsorbentti systeemin tasapainosta on välttämätöntä, jotta voidaan määritellä tiettyjen molekyylien adsorboituvuus ja valita sopivin adsorbentti. Adsorptiotasapainon tila määritetään jokaiselle prosessille adsorbaatin konsentraation, adsorboidun määrän ja lämpötilan mukaan. Tasapainoa tarkasteltaessa graafisesti, lämpötila pidetään usein vakiona, jolloin adsorboidun määrän ja konsentraation suhde ilmaistaan niin kutsuttuna adsorptioisoterminä. (Worch 2012).

IUPAC:n suositusten mukaan adsorptioisotermit luokitellaan kuuteen eri ryhmään (kuvio 3). Tyypin I isotermejä esiintyy mikrohuokoisissa kiinteissä aineissa, joilla on verrattain pienet ulkoiset pinta-alat. Tällaisia ovat esimerkiksi tietyt aktiivihielet ja huokoiset oksidit. Kun tarkastellaan isotermejä adsorboidun määrän funktiona suhteelliselle paineelle kuvion 3 mukaisesti, tyypin I isotermien kuvaajassa adsorboitu määrä kasvaa aluksi jyrkästi suhteellisen paineen kasvaessa, kunnes adsorboitu määrä tasoittuu kohti raja-arvoa. Jyrkkä kasvu paineen ollessa alhainen johtuu tehostetusta adsorbentti-adsorptiivi-vuorovaikutuksesta kapeissa mikrohuokosissa, jolloin mikrohuokokset täyttyvät jo todella alhaisessa suhteellisessa paineessa. Adsorboidun määrän raja-arvo määräytyy sisäisen pinta-alan sijaan enemmänkin saavutettavissa olevien mikrohuokosten määrän mukaan. (IUPAC Technical Report 2015).



KUVIO 3. Adsorptioisotermien luokittelu niiden muotojen mukaan (muokattu lähteestä IUPAC Technical Report 2015).

Tyypin II isotermejä esiintyy useimpien kaasujen fysisorptiossa ei-huokoisissa tai makrohuokoisissa adsorbenteissa. Tyypin II kuvaajan muoto johtuu rajoittamattomasta yksikerros-monikerros-adsorptiosta suhteellisen paineen kasvaessa.

Tyypin III isotermissä ei tapahdu tunnistettavaa yksikerroksisen tason (engl. monolayer) muodostumista, jolloin adsorbentti-adsorbaatti-vuorovaikutukset ovat suhteellisen heikkoja ja adsorboidut molekyylit ovat ryhmittyneet ei-huokoisien tai makrohuokoisien kiinteän aineen kaikista suotuisimmille pinnoille. (IUPAC Technical Report 2015).

Tyypin IV isotermejä esiintyy mesohuokoisissa adsorbenteissa, esimerkiksi monissa teollisissa adsorbenteissa. Adsorption käyttäytyminen mesohuokoisissa määräytyy adsorbentti-adsorptiivi-vuorovaikutusten sekä tiivistyneessä tilassa (condensed state) tapahtuvien molekyylien vuorovaikutusten mukaan. Tässä tapauksessa mesohuokosten seinämissä tapahtuvaa alkuperäistä yksikerros-monikerros-adsorptiota seuraa huokosten tiivistyminen. Huokosten tiivistyminen on ilmiö, jossa kaasu tiivistyy nesteen kaltaiseen faasiin huokosessa, kun nesteen paine on pienempi kuin suhteellinen paine. (IUPAC Technical Report 2015).

Tyypin V isotermin kuvaajan muoto on alhaisessa suhteellisessa paineessa hyvin samankaltainen kuin tyypin III isotermin kuvaajan muoto johtuen verrattain heikoista adsorbentti-adsorbaatti-vuorovaikutuksista. Kun suhteellinen paine kasvaa, molekyylien ryhmittymistä esiintyy ja sitä seuraa huokosten täytyminen. Tyypin V isotermejä havaitaan esimerkiksi veden adsorptiossa hydrofobisilla mikrohuokoisilla ja mesohuokoisilla adsorbenteilla. (IUPAC Technical Report 2015).

Tyypin VI isotermi on tyypillinen "taso tasolta" (engl. layer-by-layer) adsorptio yhtenäisillä ei-huokoisilla pinnoilla. Kuvaajassa näkyvän askelman korkeus kuvastaa jokaisen adsorboituneen tason kapasiteettia ja askelman jyrkkyys riippuu lämpötilasta. Parhaita esimerkkejä tyypin VI isotermeistä ovat matalissa lämpötiloissa argonin tai kryptonin adsorptio grafitoituun hiilimustaan. (IUPAC Technical Report 2015).



### 2.3.3 Adsorption kinetiikka

Tanin ja Hameedin (2017) mukaan adsorption täydellinen kulku sisältää massan siirron käsittäen kolme päävaihetta:

- Vaihe 1: ulkoinen diffuusio, joka kuljettaa adsorboitavat aineet vallitsevasta faasista adsorbentin ulkopinnalle.
- Vaihe 2: partikkelin sisäinen diffuusio (engl. intraparticle diffusion, IPD), joka kuljettaa adsorboitavat aineet adsorbentin ulkopinnalta huokosten sisään.
- Vaihe 3: pintareaktio, jossa tapahtuu adsorbaatin varsinainen kiinnittyminen adsorbenttiin.

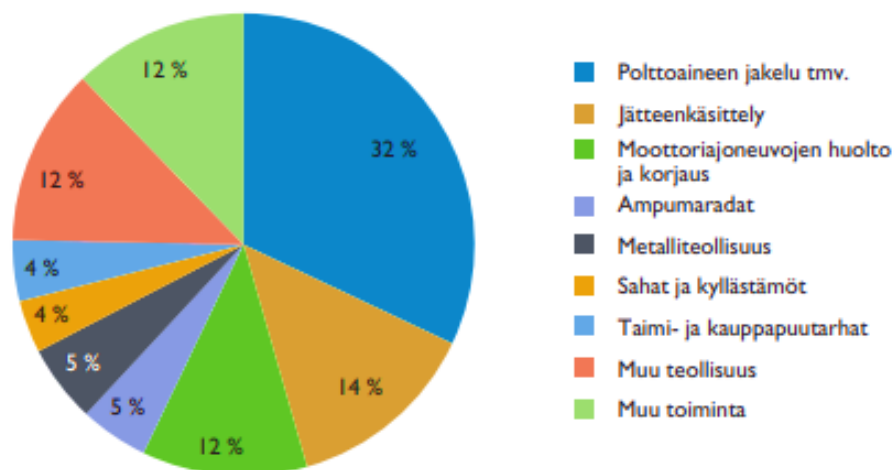
Vaiheet 1 ja 2 sisältävät varsinaisen kuljetusprosessin ja vaihe 3 varsinaisen reaktion. Kolmas vaihe on tyypillisesti nopea prosessi verrattuna kuljetusvaiheisiin. Kuljetusvaiheiden resistanssiin vaikuttaa monet tekijät, kuten adsorbentin ja adsorbaatin ominaisuudet, sekä vallitsevat olosuhteet. Vallitseva vaihe voi vaihdella adsorptioprosessiin aikana. (Tan & Hameed 2017).

Adsorbentin ja adsorbaatin välillä voi tapahtua kahdenlaista vuorovaikutusta, kemiallista ja fysikaalista. Näistä käytetään yleisesti termejä kemisorptio ja fysisorptio. Fysisorptiossa on kyse vetovoimista sorbentin ja adsorbaatin molekyyliden välillä. Kemisorptiossa on kyse vahvemmassa sidoksesta, jossa adsorbentin ja adsorbaatin molekyyliden välillä tapahtuu elektronien siirtoa tai jakamista. (Tan & Hameed 2017).

## 2.4 Pilaantunut maaperä ja puhdistusmenetelmät

Maaperän pilaantumisen riskiä lisäävät sellaiset toiminnot, joissa käsitellään, kuljetetaan tai varastoidaan ihmiselle ja ympäristölle haitallisia aineita tai niitä sisältäviä jätteitä. Pilaantuminen voi aiheutua onnettomuudesta tai pitkään jatkuneesta päästöistä. Kuviossa 4 on esitetty maaperän pilaantumisen riskiä aiheuttavat toimialat Suomessa. Suurimman riskin luovat toimialat, joissa toimii polttoaineen

jakelu- ja huoltoasematoimintaa, yksityiset polttonestesäiliöt sekä rautatie-, satama- ja lentoliikennealueet. Toiseksi suurimman riskin luovat jätteenkäsittely ja kaatopaikkatoiminta. Kuviossa muu teollisuus -sarake käsittää puutuote-, tekstiili-, kemian- ja muoviteollisuuden. Muu toiminta -sarake käsittää öljy- ja kemikaalivahinkoalueet, kemialliset pesulat ja puolustusvoimien alueet. (Pyy, Haavisto, Niskala & Silvola 2013).



KUVIO 4. Maaperän pilaantumista aiheuttavat toimialat (Pyy ym. 2013).

Maaperän puhdistusmenetelmiä on useita. Soveltuvimman menetelmän valintaan vaikuttaa kunnostettavan kohteen maalajit ja pilaantumisen aiheuttaneet haitta-aineet. Myös puhdistamisen ympäristövaikutukset, ajankäyttö, kustannukset ja puhdistamisen tavoitteet tulee ottaa huomioon puhdistustekniikkaa valittaessa. *In situ* -kunnostuksessa puhdistaminen tapahtuu kohteen maa-aineksia kaivamatta ja pohjavettä siirtämättä. *On-site* -kunnostuksessa kaivetaan maaperää, jonka jälkeen sitä tai pohjavettä käsitellään. *Off-site* -kunnostuksessa maa-aines tai pohjavesi siirretään muualle käsiteltäväksi. *In situ* -kunnostuksessa alueen normaali toiminta ei häiriinny. (Pirkanmaan ELY-keskus 2016).

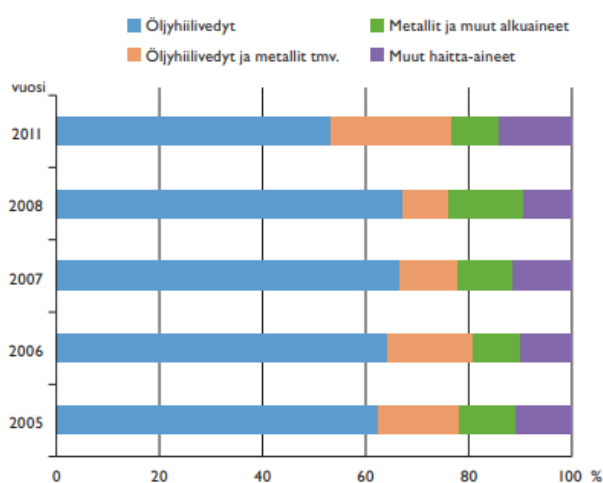
Biologisia puhdistusmenetelmiä käytetään *in situ* -kunnostuksissa. Menetelmät perustuvat mikrobien toiminnan optimointiin esimerkiksi vaikuttamalla pH-, lämpötila- ja kosteusolosuhteisiin. Menetelmällä pyritään hajottamaan haitta-aine tai muuttamaan se ei haitalliseen muotoon mikrobien avulla. Mikrobien toimintaa voidaan tehostaa lisäämällä maaperään ravinteita, reagensseja ja happea. Biologista kunnostusta voidaan käyttää orgaanisten haitta-aineiden puhdistamisessa,

mutta se ei useimmiten sovellu epäorgaanisille aineille. Menetelmän etuna on alhaiset kustannukset, mutta haasteena kunnostukseen kuluva suhteellisen pitkä aika. (Pirkanmaan ELY-keskus 2016).

Kemiallisia puhdistusmenetelmiä käytetään *in situ*- ja *on-site* -kunnostuksissa. Menetelmät perustuvat kemiallisten reaktioiden kuten hapetuksen, pelkistyksen, kiinteytyksen ja stabiloinnin avulla haitta-aineiden hajottamiseen tai muuttamiseen ei haitalliseen muotoon. Menetelmässä maaperään tai pohjaveteen lisätään kemikaaleja, joilla haluttu reaktio saadaan aikaan. Kemiallisia puhdistusmenetelmiä voidaan käyttää orgaanisille ja epäorgaanisille haitta-aineille. Menetelmän etuna on kunnostukseen kuluva suhteellisen lyhyt aika sekä kustannustehokkuus. (Pirkanmaan ELY-keskus 2016).

Fysikaalisia puhdistusmenetelmiä käytetään *in situ* -kunnostuksissa. Menetelmät perustuvat fysikaalisten prosessien avulla suoritettavaan haitta-aineiden hajottamiseen, kulkeutumisen heikentämiseen tai siirtämiseen. Fysikaalisina prosesseina voidaan käyttää esimerkiksi ilmavirtaa, vesivirtaa, painetta, lämpöä ja sähkövirtaa. Fysikaalisia menetelmiä voidaan käyttää orgaanisten ja epäorgaanisten haitta-aineiden puhdistuksessa. Menetelmän etuna on kunnostukseen kuluva lyhyt aika ja menetelmien tehokkuus. (Pirkanmaan ELY-keskus 2016).

Maaperän pilaantumista Suomessa vuosina 2005–2008 ja 2011 aiheuttaneiden aineiden jakaumaa on esitetty kuviossa 5.



KUVIO 5. Maaperän pilaantumista aiheuttaneet haitta-aineet vuosina 2005–2008 ja 2011 (Pyy ym. 2013).

Eniten maaperän pilaantumista aiheuttavat öljyhiilivedyt sisältäen öljyjakeet, BTEX-yhdisteet, bensiinin lisäaineet (MTBE-TAME), polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC). Muut haitta-aineet sisältävät muun muassa klooratut hiilivedyt, torjunta-aineet, TBT:n ja syanidin. (Pyy ym. 2013).

## 2.5 Aktiivihiilen käyttö pilaantuneen maaperän puhdistuksessa

Fanin, Gilbertin ja Foxin (2017) mukaan viimeisen vuosikymmenen aikana aktiivihiileen perustuvat maaperän puhdistusmenetelmät ovat nousseet esiin niiden lupaavuuden vuoksi. Erityisesti kiinnostusta on herättänyt niiden teho puhdistaa maaperää ja pohjavesiä, jotka ovat pilaantuneet orgaanisilla yhdisteillä kuten klooratuilla liuottimilla ja öljyhiilivedyillä. Aktiivihiileen perustuvassa puhdistustekniikassa yhdistyvät adsorptio ja hajottaminen. Näiden kahden prosessin yhdistelmän on esitetty olevan tehokkaampi kuin tavanomaisesti *in situ* -puhdistustekniikassa käytetyt pelkästään hajottamiseen perustuvat menetelmät. Adsorptio tarjoaa sekundaarisen mekanismin, jolla hidastetaan haitta-aineiden kulkeutumista ja samanaikaisesti parannetaan hajottamista pidentäen haitta-aineiden ja reaktiivisten lisäaineiden kontaktia. Kaupallisesti saatavilla olevissa aktiivihiilipohjaisissa tuotteissa aktiivihiilen partikkelikoko vaihtelee kolloidisesta rakeiseen ja hajottamista edistävät lisäaineet ovat joko kemiallisia tai biologisia. (Fan ym. 2017).

Aktiivihiileen perustuva maaperän kunnostaminen sisältää adsorption ja hajottamisen. Aktiivihiili toimii adsorbenttina ja reaktiiviset lisäaineet vastaavat haitta-aineiden hajottamisesta. Tavallisimpien pohjavesien pilaantumista aiheuttavien aineiden kuten bentseenin ja trikloorietyleenin adsorptio tapahtuu pääasiassa aktiivihiilen mikrohuokosissa, johtuen niiden samankaltaisista mittasuhteista haitta-aineiden molekyylien kanssa. Meso- ja makrohuokokset tarjoavat molekyyille kanavan adsorptiokohtiin. Adsorptiolla saadaan merkittävästi hidastettua saastuttajamolekyylien kulkeutumista ja pienennettyä liunneen faasin konsentraatiota. Haitta-aineiden pidättäytyminen aktiivihiileen antaa hajottamista edistävälle lisäaineille pidemmän vaikutusajan niiden hajotukseen. (EPA 2018).

Fysisorptio on vallitseva adsorption mekanismi maanalaisissa olosuhteissa. Se on reversiibeli ja heikkojen van der Waalsin voimien ohjaama prosessi. Tämän vuoksi adsorptio ja desorptio ovat jatkuvasti dynaamisessa tasapainossa eli haitta-aineen desorptiota tapahtuu tasapainotilan muuttuessa. Esimerkkinä tästä *in situ* -menetelmille on bentseenillä, tolueenilla, etyylibentseenillä ja ksyleenillä (BTEX) pilaantuneiden alueiden käsittely. Adsorption affiniteetti kyseisille aineille seuraa järjestystä  $B < T < E < X$ , mikä johtuu pienenevästä liukoisuudesta ja kasvavasta molekyyllipainosta. Tästä johtuen ksyleeni voi siis syrjäyttää aiemmin adsorboituneen bentseenin, mutta suuremmat hiilivetymolekyylit voivat syrjäyttää adsorboituneen ksyleenin. (Fan ym. 2017).

Tällä hetkellä kaupallisesti saatavilla olevissa aktiivihiiipohjaisissa maaperän kunnostuksessa käytettävissä tuotteissa aktiivihiihi on optimoitu tavallisimpien orgaanisten saastuttajien adsorboimiseen. Eroavaisuuksia ominaisuuksiin tuo aktiivihiihen alkuperä. Ympäristötekijöillä on kuitenkin tärkeämpi rooli adsorptiokykyyn, sillä ne voivat muuttaa aktiivihiihen fysikokemiallisia ominaisuuksia vielä maaperään lisäämisen jälkeen. Esimerkiksi liennut orgaaninen aines (DOM), jota esiintyy pohjavedessä, voi adsorboitua aktiivihiihen. Se voi suoraan täyttää adsorptiokohdat tai estää pääsyn mikrohuokosiin adsorboitumalla makro- ja mesohuokosiin. Tämä heikentää aktiivihiihen adsorptiokykyä. (Fan ym. 2017).

### 3 MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT

#### 3.1 Infrapunaspektrometria

Aineiden ja aineen rakenteen tunnistamiseen voidaan käyttää infrapunaspektrometriaa. Menetelmässä käytetään infrapunasäteilyä (IR), joka aiheuttaa molekyyliissä värähdys- ja pyörähdysliikkeitä absorboituessaan aineeseen. IR-absorptio tapahtuu, kun molekyylin värähdys- tai pyörähdysenergiatilojen ero vastaa IR-säteilyn energiaa, joka näytteeseen osuu. Infrapunaspektrometriassa käytetään aallonpituusalueetta 2–50  $\mu\text{m}$ , mutta absorptioiden paikat ilmaistaan aaltolukuina eli aallonpituuksien käänteisarvoina ( $\text{cm}^{-1}$ ). Jokaisella aineella on sille ominainen IR-spektri. (Jaarinen & Niiranen 2008).

FTIR-spektrometreissä laite mittaa valon interferenssikuvion, joka muutetaan matemaattisen toimituksen eli Fourier-muunnoksen avulla spektriiksi. Interferenssikuvio mitataan Michelsonin interferometrillä, joka koostuu liikkuvasta ja kiinteästä peilistä, säteenjakajasta ja ilmaisimesta. Infrapunasäteily ohjataan interferometriin, jossa se jakautuu säteenjakajan avulla kahteen yhtä intensiiviseen osaan. Säteet heijastuvat peilien kautta takaisin säteenjakajaan, jossa ne yhdistyvät ja muodostavat interferenssikuvion. Tämän jälkeen säteily ohjataan näytteeseen, jossa osa säteilystä absorboituu ja osa jatkaa matkaa ilmaisimelle. Liikkuvan peilin asema saadaan selville ohjaamalla monokromaattinen lasersäde interferometrin läpi. Näytteen spektri selvitetään Fourier-muunnoksen avulla liikkuvan peilin aseman ja interferenssikuvion intensiteettiarvojen perusteella. (Jaarinen & Niiranen 2008).

KBr-tekniikka on yksi IR-spektrometriassa käytettävistä näytetekniikoista. Siinä kaliumbromidia käytetään näytekyvettinä sen infrapunasäteilyn läpäisevyyden vuoksi. Kaliumbromidista puristetaan tablettipuristimen avulla kirkas ja särötön tabletti. Tabletin tulisi olla lineaarinen aaltolukualueella 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , tätä pienemmillä aaltoluvuilla kaliumbromidi absorboi infrapunasäteilyä. Tekniikka perustuu Lambert-Beerin lakiin eli näytteen läpi menneen säteilyn intensiteetin mittaamiseen. (Jaarinen & Niiranen 2008).

Ennen tabletin puristamista kaliumbromidi jauhetaan huumareessa hienoksi jauheeksi. Tutkittava näyte voidaan jauhaa kaliumbromidin kanssa ja puristaa tablettiksi, mutta se voidaan myös laittaa kaliumbromiditabletin päälle tai kahden tabletin väliin. Kaliumbromidin hygroskooppisuuden vuoksi ilmankosteus samentaa siitä valmistettua tablettia. Tämän vuoksi näytteestä ja tablettipuristimesta imeetään ilmaa vakuumpumpun avulla tablettia tehdessä. Tausta-absorptioiden selvittämiseksi mitataan IR-spektri aina myös puhtaasta kaliumbromiditabletista. (Jaarinen & Niiranen 2008).

ATR-tekniikka (engl. attenuated total reflection, vaimennettu kokonaisheijastus) perustuu katkaistussa prismassa eli ATR-kiteessä tapahtuvaan kokonaisheijastukseen. ATR-kide on muutaman sentin pitkä ja noin sentin leveä levy, jonka sivuseinät on leikattu prismakulmaan. Sen avulla kokonaisheijastus saadaan tapahtumaan jopa 50 kertaa. Prismakulman jyrkkyys vaikuttaa näytteessä tapahtuvaan kokonaisheijastuksen syvyyteen. Kiteen materiaalina käytetään usein KRS-5- tai sinkkiselenidistä valmistettuja kiteitä. Infrapunasäteily ohjataan viistosta sivuseinämästä kiteeseen, jonka pinnasta se heijastuu ja käy näytteessä. Näytteestä heijastuneesta säteilystä saadaan selville pintakerroksen absorptiospektri. (Jaarinen & Niiranen 2008).

### 3.2 Jodiluku

Aktiivihiiilen jodiluku kertoo, kuinka paljon jodia adsorboituu yhteen grammaan aktiivihiihlä vesiliuoksesta. Jodiluku on aktiivihiiilen huokoisuuden indikaattori. Se ei kuitenkaan kerro aktiivihiiilen kyvystä adsorboida muita molekyyliä. Jodilukua määritettäessä näytteestä punnitaan kolme eri suuruista annosta, joiden annetaan reagoida jodin standardiliuoksen kanssa. Näytteestä poistetaan aktiivihiihi suodattamalla ja vesiliuokseen jäävän jodin määrä määritetään titraamalla. Titrausten tulosten avulla saadaan kyseisen aktiivihiiilen kolmen pisteen adsorptioisotermi, josta määritetään sen jodiluku. Adsorptioisotermistä piirretään kuvaaja, jossa adsorboituneen jodin määrä  $X/M$  (mg/g) on jäljelle jääneen jodin (mol/l) funktiona. Adsorptioisotermien kuvaajassa jodiluku on se  $X/M$  arvo, kun jäljelle jäävän jodin konsentraatio on 0,01 mol/l. (ASTM 2006).

### 3.3 Suuren erotuskyvyn adsorptioanalyyttori

Suuren erotuskyvyn adsorptioanalyyttoreilla pystytään määrittämään jauheiden ja pienhiukkasten pinta-alaa, huokoskokoa ja huokostilavuutta. Näytteestä mitataan kaasun adsorptio-desorptioisotermi käyttäen esimerkiksi typpikaasua. Nykyaikaisissa laitteissa graafinen käyttöliittymä mahdollistaa halutun mallinnuksen käyttäen esimerkiksi BET, BJH, t-Plot, Langmuir ja DFT -metodeja. (Micromeritics 1, 2021).

BET (Brunauer-Emmet-Teller) on metodi, jota käytetään laajasti monitasoisen adsorption tutkimiseen, mallintamalla mitattuja kaasun adsorptioisotermiä. Sen pohjana käytetään Langmuirin teoriaa monitasoiselle adsorptiolle. BET-metodi on yleisimmin käytetty tapa jauhemaisten aineiden ominaispinta-alan määrittämisessä. (Jayakantha ym. 2021)

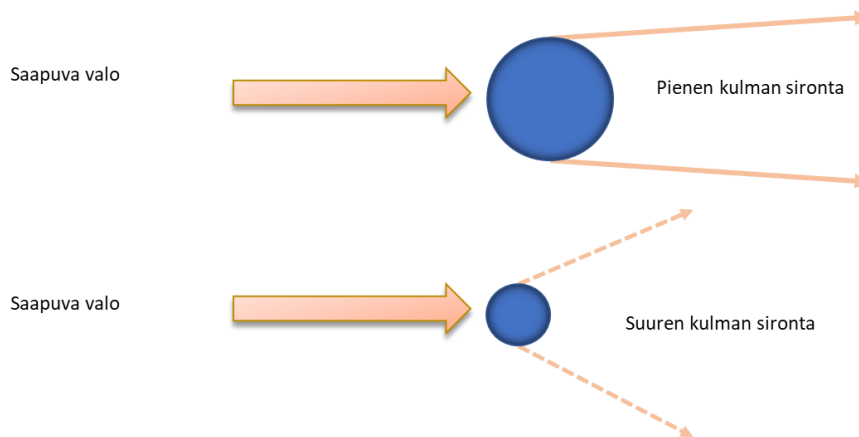
NLDFT (non-local density functional theory) on malli, jota käytetään näytteiden huokoisuuden, huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämiseen mitatuista kaasun adsorptioisotermistä. Se perustuu tiheyden funktionaaliseen teoriaan (DFT), joka on kvanttifysiikassa käytetty matemaattinen menetelmä, millä voidaan määrittää likimääräinen ratkaisu Schrödingerin yhtälöön monitasoisessa systeemissä. Menetelmä on tehokas mitattaessa huokoisia näytteitä kuten aktiivihiihtä ja zeoliittia, koska sillä pystytään erottamaan mikro-, meso- ja makrohuokoset. (Micromeritics 2, 2021).

Huokoskoon määrittelyssä käytettiin aluksi DFT-menetelmää, kun tutkijat ensimmäistä kertaa 1980-luvulla käyttivät adsorptioisotermiä ja yksinkertaista DFT-mallia huokoisten hiilien huokoskoon määrittämisessä. NLDFT kuitenkin todettiin 1990-luvun alussa pelkkää DFT:tä paremmaksi menetelmäksi kaasujen adsorption analysoinnissa, minkä jälkeen NLDFT:n käyttö on tasaisesti kasvanut. NLDFT:tä käytetään huokosessa olevien kondensoituneiden adsorptiivisten kaasujen ominaisuuksien, erityisesti tiheyden, määrittämiseen tietyissä olosuhteissa. NLDFT:stä saatuja arvoja, sekä fysikaalisia huokosrakenteiden kuvauksia käytetään teoreettisten isotermien määrittämiseen tietyille materiaaleille. (Micromeritics 2, 2021).



### 3.4 Partikkelikokojakauman määrittäminen laserdiffraktiolla

Laserdiffraktiota käytetään laajasti partikkelikoon mittauksessa materiaaleille, jotka ovat kooltaan sadoista nanometreistä muutamaa millimetriä. Laserdiffraktio määrittää partikkelikokojakauman mittaamalla sironneen valon intensiteetin kulmien vaihtelua, kun lasersäde kulkee dispergoituneen näytteen lävitse. Suuret partikkelit siroavat valoa pienillä kulmilla suhteessa lasersäteeseen. Pienet partikkelit siroavat valoa suurilla kulmilla (kuvio 6). Sironneen valon intensiteetin kulmien vaihtelusta voidaan laskea partikkelin koko perustuen Mien teoriaan. (Malvern 2015)



KUVIO 6. Partikkelin koon vaikutus valon sirontaan (muokattu lähteestä Malvern 2015).

## 4 TYÖN SUORITUS

### 4.1 Tutkittavat näytteet

Työssä tutkitaan kahta erilaista aktiivihiihtä ja niiden ominaisuuksia. Näyte 1 on turvepohjainen höyryaktivoitu aktiivihiihi. Se on turvepohjaisen aktiivihiihen valmistuksessa syntyvän sivuvirran jae. Näyte 2 on kookospohjainen höyryaktivoitu aktiivihiihi. Kookospohjainen aktiivihiihi on jauhetta ja sen tiedetään olevan hyvä vedenpuhdistusprosessissa. Työssä tarkastellaan etenkin näytteen 1 soveltuvuutta maaperän *in situ* -kunnostukseen.

### 4.2 Näytteiden esikäsittely

Työssä tutkittiin kahden eri aktiivihiihen ominaisuuksia ja soveltuvuutta maaperän puhdistukseen. FTIR- ja jodiluvun määrittämisä varten näytteet kuivattiin lämpökaapissa 150°C:ssa pysyvään massaan kosteuden poistamiseksi. Määrittäykset suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa.

Ominaispinta-alan, huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämisä varten näyte kuivattiin hehkutusuunissa 300 °C:ssa kuuden tunnin ajan aktiivihiiheen adsorboituneiden yhdisteiden poistamiseksi. Partikkelikokojakauman määrittämisä varten näytettä ei tarvinnut esikäsitellä.

Ominaispinta-alan, huokoskoon ja huokoskokojakauman sekä partikkelikoon määrittämisä varten näytteet lähetettiin Oulun yliopiston soveltavan kemian tutkimusryhmälle mitattaviksi. Ominaispinta-alan, huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämisä suoritettiin vain näytteestä 1, määrittäyksessä käytettiin Micromeritics 3Flex korkean erotuskyvyn adsorptioanalyysointilaitetta. Partikkelikokojakauma määrittämisä suoritettiin Malvern Mastersizer 3000 -partikkelikokoanalyysointilaitteella.

### 4.3 FTIR-analyysien suoritus

Tutkittavat näytteet analysoitiin PerkinElmer Spectrum One FTIR-spektrometrilla. Aktiivihilinäytteiden spektrit mitattiin aaltolukualueella  $4000\text{ cm}^{-1}$ – $450\text{ cm}^{-1}$ . Mittaukset tehtiin käyttäen KBr- ja ATR-menetelmää. Aktiivihilinäytteet kuivattiin  $150^{\circ}\text{C}$  pysyvään massaan ja säilytettiin eksikaattorissa ennen mittauksia.

KBr-menetelmää varten valmistettiin näytteistä tabletit. Molemmista näytteistä tehtiin kaksi tablettia, joissa näytettä 1 mg ja 500 mg kaliumbromidia sekä 0,1 mg näytettä ja 500 mg kaliumbromidia. Taustan mittaamiseksi tehtiin vain kaliumbromidia sisältävä tabletti samalla tavalla kuin näytteisiin.

Kuivattua KBr-jauhetta jauhettiin kuivatun aktiivihilinäytteen kanssa agaattimortelissa. Näyte syötettiin tabletin tekemistä varten tablettipuristimeen, joka asetettiin hydrauliseen prässiin (Specac, UK). Paine laitteessa asetettiin 9000 kg:aan kolmen minuutin ajaksi, jonka jälkeen painetta laskettiin hitaasti. Tabletti irrotettiin varovasti laitteesta ja tarkistettiin sen laatu silmämääräisesti. Tabletti asetettiin näytepidikkeeseen ja mitattiin sen IR-spektri.

ATR-menetelmää varten FTIR-laitteeseen asetettiin ATR-yksikkö. Taustan säteily mitattiin ilman näytettä. Näytteiden IR-spektrit mitattiin laittamalla pieni määrä tutkittavaa aktiivihililtä ATR-kiteen päälle.

### 4.4 Jodiluvun määrityksen suoritus

Jodiluvun määrittäminen suoritettiin standardin SFS-EN 12902 (Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials. Methods of test.) mukaisesti. Kyseinen standardi valittiin työhön sen aktiivihilille soveltuvuuden vuoksi.

Jodiluvun määrittämistä varten valmistettiin titrauksessa tarvittavat liuokset standardin mukaisesti. Natriumtiosulfaattiliuos ja jodiliuos standardisoitiin ennen käyttöä. Aktiivihilien näytemäärät arvioitiin kaavan 1 mukaisesti.

$$m_1 = \frac{(c(I_2) * 200 - 2,2 * C * 50) * 126,9}{X_E}, \quad (1)$$

jossa  $m_1$  on määrityksessä käytettävän aktiivihiilen massa grammoina,  $c(I_2)$  on standardisoidun jodiliuoksen konsentraatio (mol/l),  $C$  on jäännösjodin konsentraatio (arvoiksi valittiin 0,005 mol/l, 0,010 mol/l ja 0,015 mol/l),  $X_E$  on oletettu jodiluku, 126,9 on jodin atomimassa ja 2,2 käytettävä laimennuskerroin.

Näytteestä 1 punnittiin kolme eri näytemäärää, joiden määrät laskettiin kaavan 1 mukaisesti. Näytemäärät olivat  $m_1 = 1,51$  g,  $m_2 = 1,32$  g ja  $m_3 = 1,24$  g. Näytteelle 2 laskettiin näytemäärät samalla tavalla ja niiden massat olivat  $m_1 = 1,17$  g,  $m_2 = 1,11$  g ja  $m_3 = 1,04$  g.

Punnitut näytteet laitettiin korkillisiin erlenmeyer-pulloihin, joihin lisättiin suolahappoa. Erlenmeyer-pullot asetettiin kuumennuslevylle ja annettiin kiehua, jonka jälkeen ne jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi. Tämän jälkeen standardisoitua jodiliuosta lisättiin erlenmeyer-pulloihin ja sekoitettiin, jonka jälkeen näytteet suodatettiin painovoimaisesti suodatinpaperin ja suppilon lävitse. Suodoksesta hävitettiin ensimmäiset 30 ml ja loput kerättiin puhtaaseen dekantterilasiin. Suodosta sekoitettiin ja pipetoitiin siitä 50 ml titrattavaksi.

Näytteet titrattiin natriumtiosulfaatilla kunnes keltainen väri oli lähes hävinnyt. Tämän jälkeen lisättiin tärkkelysindikaattoria, jolloin liuos muuttui siniseksi, mikäli jodia oli vielä jäljellä näytteessä. Titrausta jatkettiin, kunnes sininen väri oli hävinnyt. Käytetyn natriumtiosulfaatin määrä kirjattiin ylös tulosten laskemista varten.

Jokaiselle näytteelle laskettiin jodin määrä aktiivihiilessä ( $X/M$ ) ja liuokseen jääneen jodin konsentraatio ( $C$ ) kaavojen 2 ja 3 mukaisesti.

$$X/M = \frac{(c(I_2) * 200 - 2,2 * c(Na_2S_2O_3) * V_4) * 126,9}{m_1}, \quad (2)$$

$$C = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V_4}{100}, \quad (3)$$

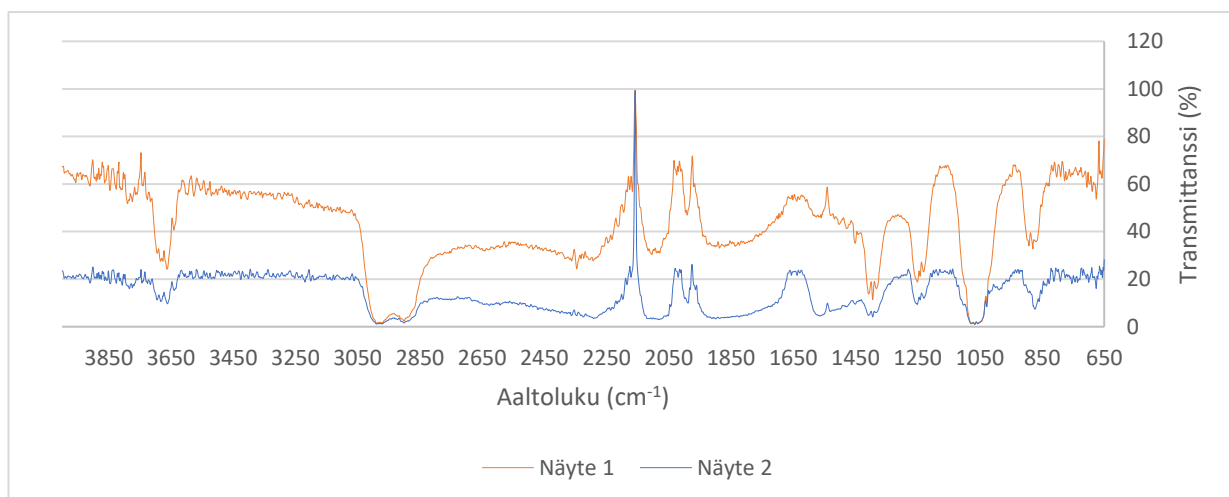
jossa X/M on jodin massa (mg), joka on adsorboitunut yhteen grammaan aktiivihiiltä. Standardisoidun jodin konsentraatio on  $c(\text{I}_2)$  (mol/l), 2,2 on käytetty laimennuskerroin,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  on standardisoidun natriumtiosulfaatin konsentraatio (mol/l),  $V_4$  on titraukseen käytetyn natriumtiosulfaatin määrä (ml), 126,9 on jodin atomimassa ja  $m_1$  on määrittämiseen käytetyn aktiivihiilen massa.

Molemmista näytteistä saaduista arvoista piirrettiin kuvaajat logaritmisella asteikolla, jossa X/M arvot y-akselilla ja C arvot x-akselilla. Kuvaajista luettiin molempien näytteiden jodiluvut. Jodiluku on se X/M arvo, jossa C:n arvo on 0,01 mol/l.

## 5 TULOKSET

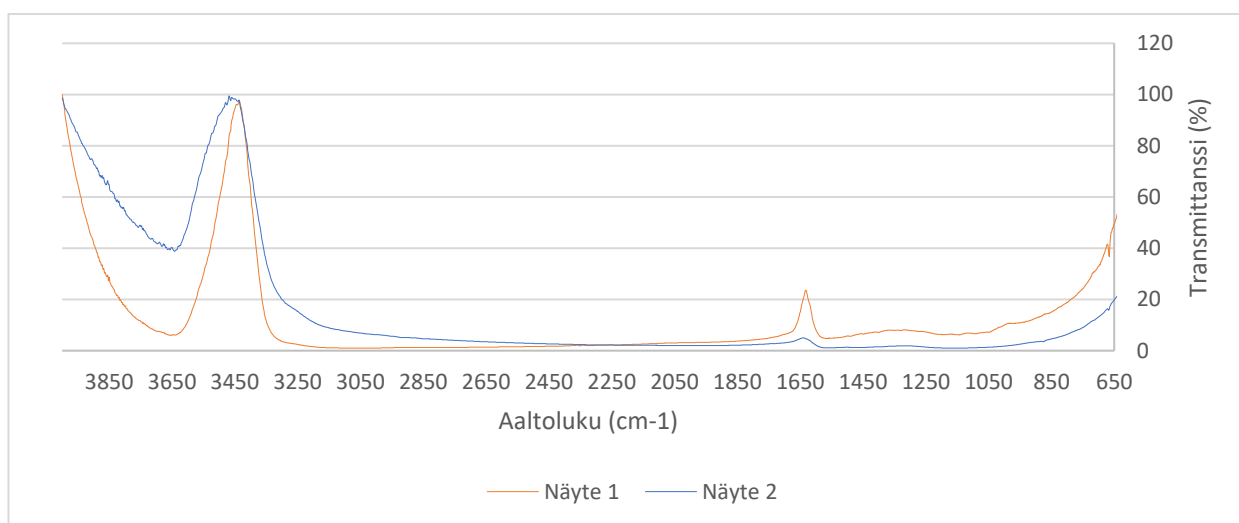
### 5.1 FTIR-analyysin tulokset

Kuviossa 7 on esitetty ATR-tekniikkaa käyttäen saadut IR-spektrit näytteille 1 ja 2. Liitteessä 1 on esitetty laitteen antamat raportit mittauksista.



KUVIO 7. IR-spektrit ATR-tekniikalla.

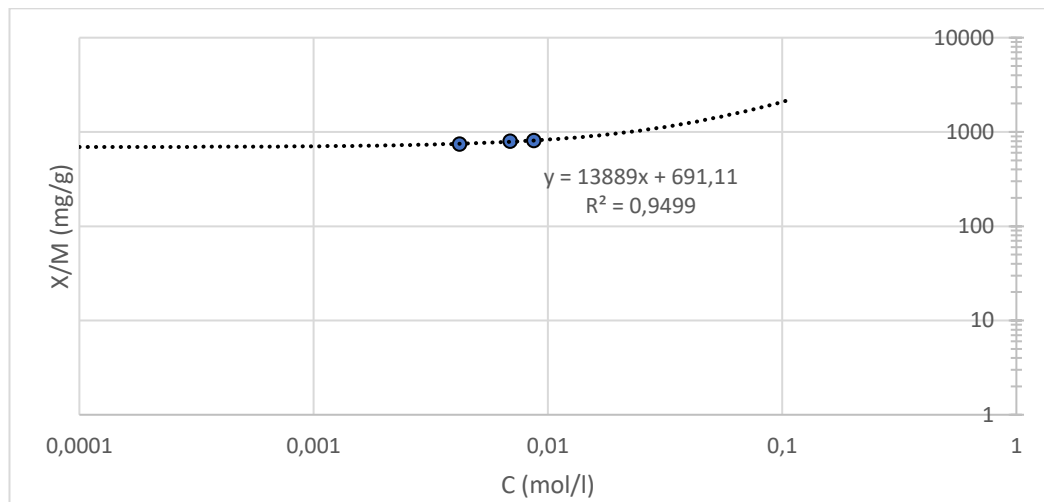
Kuviossa 8 on esitetty KBr-tekniikkaa käyttäen saadut IR-spektrit näytteille 1 ja 2. Liitteessä 2 on esitetty laitteen antamat raportit mittauksesta.



KUVIO 8. IR-spektrit KBr-tekniikalla.

## 5.2 Jodiluvun määrittämisen tulokset

Kuviossa 9 on esitetty näytteelle 1 piirretty kuvaaja kaavoista 2 ja 3 saatujen arvojen perusteella.



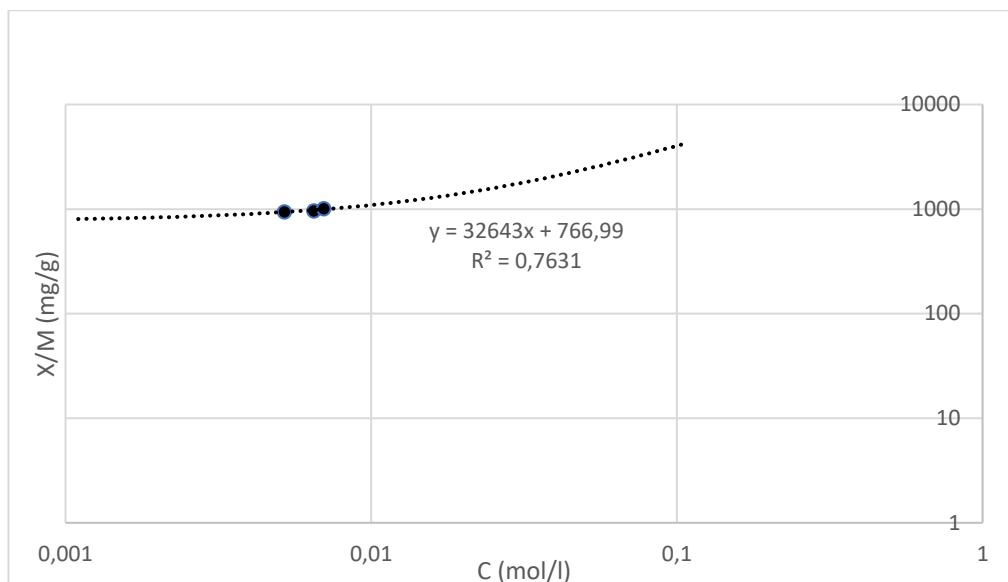
KUVIO 9. (X/M, C) -koordinaatistoon sovitettu jodiluvun yhtälö näytteelle 1 titrauksesta saatujen arvojen perusteella.

Jodiluku on se X/M arvo, kun C:n arvo on 0,01 mol/l ja se saadaan sijoittamalla arvo kuvaajasta saatuun suoran yhtälöön seuraavasti

$$y = 13889 * 0,01 + 691,11, \quad (4)$$

Näytteelle 1 määritetty jodiluku on 830,00 mg/g.

Kuviossa 10 on esitetty näytteelle 2 piirretty kuvaaja kaavoista 2 ja 3 saatujen arvojen perusteella.



KUVIO 10. (X/M, C) -koordinaatistoon sovitettu jodiluvun yhtälö näytteelle 2 titrauksesta saatujen arvojen perusteella.

Näytteelle 2 saadaan laskettua jodiluku piirretyn kuvaajan suoran yhtälöstä seuraavasti

$$y = 32643 \cdot 0,01 + 766,99 \quad (5)$$

Näytteelle 2 määritetty jodiluku on 1093,42 mg/g.

### 5.3 Ominaispinta-ala, huokoskoko ja huokoskokojakauman tulokset

Taulukossa 1 on esitetty näytteen 1 ominaispinta-ala ja huokosten keskiarvo halkaisija perustuen BET-malliin.

Taulukko 1. Näytteen 1 ominaispinta-ala ja huokosten halkaisijan keskiarvo.

	Ominaispinta-ala (m <sup>2</sup> /g)	Huokosten halkaisijan keskiarvo (nm)
Näyte 1	1366	4,5

Taulukossa 2 on esitetty näytteen 1 huokostilavuus ja huokoskokojakauma perustuen NLDFT-malliin. Suluissa on esitetty huokosten prosenttiosuus näytteestä.

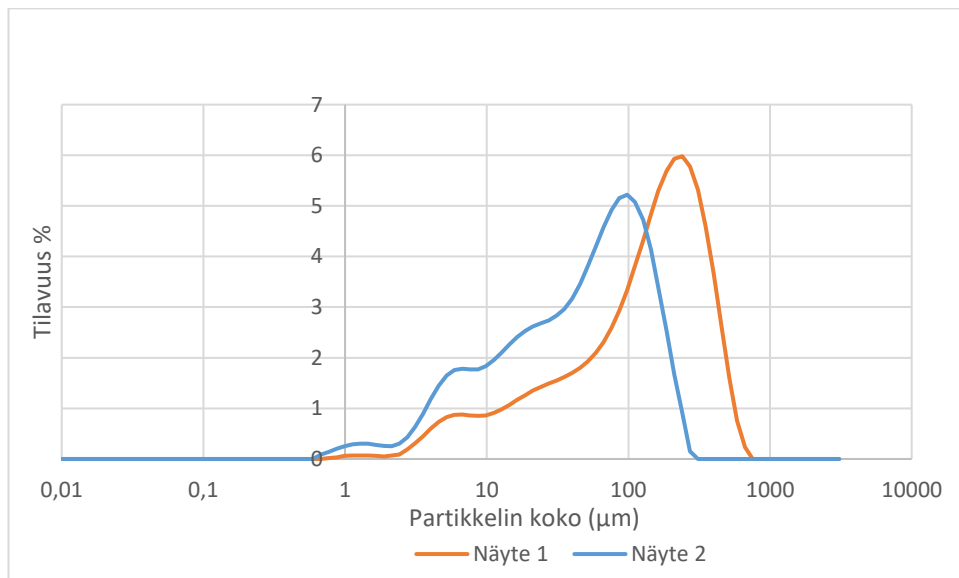


Taulukko 2. Näytteen 1 huokostilavuus ja huokoskokojakauma.

	Huokostilavuus (cm <sup>3</sup> /g)	Mikrohuokokset (cm <sup>3</sup> /g)	Mesohuokokset (cm <sup>3</sup> /g)	Makrohuokokset (cm <sup>3</sup> /g)
Näyte 1	1,42	0,44 (31,0 %)	0,96 (67,6 %)	0,02 (1,4 %)

#### 5.4 Partikkelikokojakauman määrittämisen tulokset

Kuviossa 11 on esitetty partikkelikokojakauma näytteelle 1 ja 2. Liitteissä 3 ja 4 on esitetty laitteen antamat raportit mittauksesta.



KUVIO 11. Partikkelikokojakauma näytteille 1 ja 2.

Taulukossa 3 on esitetty näytteille 1 ja 2 partikkelikokojakaumaa havainnollistavia lukuja.

Taulukko 3. Näytteen 1 ja 2 partikkelikokojakaumaa havainnollistavia lukuja.

	D [4,3]	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)	Moodi
Näyte 1	180 µm	14,6 µm	153 µm	388 µm	240 µm
Näyte 2	68,4 µm	6,41 µm	52,7 µm	157 µm	98,1 µm

Arvo  $D [4,3]$  on volyymipohjainen keskiarvo (De Brouckere mean diameter), joka kertoo näytteiden partikkeleiden halkaisijoiden keskiarvon.  $D_x (10)$ ,  $D_x (50)$  ja  $D_x (90)$  ovat prosenttipisteitä eli ne ilmoittavat kyseisen prosenttiluvun alle jäävät partikkelikoot.  $D_x (50)$  arvo on siis mediaani eli 50 % näytteen partikkeleiden koosta on alle kyseisen arvon ja 50 % yli tämän arvon. Moodi kertoo partikkelikojakaumassa useimmin esiintyvän partikkelikoon.

## 6 TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1 FTIR-analyysin tulosten tarkastelu

Tässä työssä saatujen IR-spektrien perusteella voidaan sanoa tutkittavien näytteiden olevan kemialliselta koostumukseltaan hyvin samankaltaisia. Sekä KBr-, että ATR-tekniikkaa käyttämällä saatiin molemmista näytteistä samankaltaiset spektrit. ATR-tekniikan avulla näytteistä saatiin erottumaan enemmän IR-spektrien piikkejä verrattuna KBr-tekniikkaan. Tämä voi johtua aktiivihilestä tehdyn KBr-tabletin tummasta väristä, jolloin infrapunasäteily ei pysty kunnolla läpäisemään sitä. ATR-tekniikan etuna voidaan pitää sen yksinkertaisuutta, kun KBr-tekniikassa työvaiheita on useita, jolloin virhelähteet myös kasvavat.

ATR-tekniikkaa käyttämällä saatiin molemmista näytteistä erottumaan erittäin paljon piikkejä koko aaltolukualueella  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  (kuvio 7). Aaltolukualueella  $1033\text{--}1076\text{ cm}^{-1}$  on havaittavissa selkeä piikki, joka viittaa eettereiden C-O-venytysvärähdyksiin. Kyseisen alueen piikki viittaa myös näytteessä oleviin sykliisiin eettereihin. Aaltolukualueella  $1230\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  on piikki, joka viittaa hiilirenkaiden välisiin eetterisiltoihin. Selkeä piikki aaltolukualueella  $1229\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  viittaa näytteessä oleviin alkoholiryhmiin, myös pieni piikki alueella  $3630\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$  viittaa alkoholeihin. Pienet piikit, jotka ovat havaittavissa aaltolukualueella  $1610\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  viittaavat kinoneihin.  $2080\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$  viittaa keteenisidoksiin eli C=C=O-sidoksiin.

KBr-tekniikkaa käyttämällä saatiin molemmista näytteistä erottumaan vain muutamia piikkejä (kuvio 8). Aaltolukualueella  $3430\text{--}3480\text{ cm}^{-1}$  on havaittavissa molemmissa näytteissä selkeät piikit, jotka viittaavat näytteiden sisältämiin alkoholiryhmiin. Aaltolukualueella  $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  on molemmissa näytteissä havaittavissa pienet piikit, jotka viittaavat kinoneihin.

Barroso-Bogean ym. (2014) mukaan FTIR-spektroskopia on hyödyllinen väline kemiallisten yhdisteiden rakenteen analysoimiseen. Hiilipitoisten materiaalien analysointi saattaa olla hankalaa, sillä spektreissä voi olla päällekkäisiä piikkejä.

Tämä johtuu hiilen pinnalla olevista erilaisista funktionaalisista ryhmistä ja rakenteista, jotka absorboivat energiaa lähellä olevilla taajuuksilla (Barroso-Bogeat ym. 2014). Tässä työssä tutkituista näytteistä saatiin erottumaan hyvin happea sisältäviä ryhmiä, mutta muita ei selkeästi havaittu. Tämä voi johtua päällekkäisistä spektriipiikeistä tai muiden alkuaineiden häviävän pienestä osuudesta näytteessä. Taulukossa 4 on esitetty näytteen 1 toimittajan teettämät alkuaineanalyysin tulokset.

Taulukko 4. Näytteen 1 alkuaineanalyysin tulokset.

	C (m-%)	H (m-%)	S (m-%)	N (m-%)	O (m-%)
Näyte 1	84,2	< 0,3	0,12	0,50	3,1

Taulukosta nähdään näytteen 1 sisältävän hiilen jälkeen eniten happea (3,1 m-%). Typen, vedyn ja rikin määrät näytteessä 1 jäävät reilusti pienemmiksi kuin hapen määrä näytteessä.

## 6.2 Jodiluvun määrittämisen tulosten tarkastelu

Tutkittavien aktiivihielten jodiluvuiksi määritettiin 830 mg/g (näyte 1) ja 1093 mg/g (näyte 2). Mitä suurempi on näytteen jodiluku, sitä enemmän aktiivihilli on pystynyt adsorboimaan jodia. Jodilukujen perusteella voidaan siis sanoa, että näytteellä 2 on parempi jodin adsorptiokyky. Sakan (2011) mukaan jodilukua pidetään myös mikrohuokoisuuden indikaattorina, eli saatujen tulosten perusteella voidaan sanoa näytteen 2 sisältävän enemmän mikrohuokosia.

Tavallisesti aktiivihielten jodiluvut ovat välillä 500–1200 mg/g (Saka 2011). Toimittajien ilmoittamat jodiluvut näytteille ovat 835 mg/g (näyte 1) ja > 1000 mg/g (näyte 2). Näihin verraten tässä työssä saadut tulokset ovat onnistuneita. Virhelähteitä jodiluvun määrittämiseen tuovat monet työvaiheet titrauksen suorituksessa.

### 6.3 Ominaispinta-ala, huokoskoko ja huokoskokojakauman tulosten tarkastelu

Näytteen 1 ominaispinta-alaksi saatiin tässä työssä tehdyssä määrittelyssä 1366 m<sup>2</sup>/g. Näytteelle 2 valmistajan ilmoittama ominaispinta-ala on > 1000 m<sup>2</sup>/g, mikä ei näytteiden vertailun kannalta ole tarpeeksi tarkka arvo. Tyypillisesti aktiivihiihen ominaispinta-alat ovat välillä 500–1500 m<sup>2</sup>/g, mutta joillakin erittäin aktiivisilla hiillillä arvo voi nousta jopa 4000 m<sup>2</sup>/g asti. Yli 1000 m<sup>2</sup>/g ominaispinta-ala on kuitenkin yleisesti ottaen erittäin hyvä ja soveltuva moniin käyttötarkoituksiin (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006).

Gomez-Eyles ym. (2013) arvioivat aktiivihiihen ja biohiilen käyttöä *in situ* -kunnostuksessa orgaanisilla yhdisteillä, elohopealla ja metyylielohopealla pilaantuneilla alueilla. Tutkimuksessa todetaan ominaispinta-alalla olevan suurin vaikutus orgaanisten haitta-aineiden adsorboimiseen. Tutkimuksessa käytettiin kookospohjaista aktiivihiihtä, jonka ominaispinta-ala oli 1305 m<sup>2</sup>/g, bitumihiilipohjaista aktiivihiihtä, jonka ominaispinta-ala oli 1116 m<sup>2</sup>/g ja ruskohiilipohjaista aktiivihiihtä, jonka ominaispinta-ala oli 968 m<sup>2</sup>/g. Aktivoimattomien biohiilien ominaispinta-alat olivat yleisesti 100–500 m<sup>2</sup>/g. Näihin verraten näytteen 1 ominaispinta-ala on erittäin korkea ja ylittää kookospohjaisen aktiivihiihen ominaispinta-alan tasolle.

Näytteestä 1 määritetyn huokoskokojakauman perusteella voidaan sanoa kyseisen hiilen sisältävän eniten mesohuokosia (67,6 %). Toiseksi eniten näytteessä on mikrohuokosia (31,0 %) ja vähiten makrohuokosia (1,4 %). Näytteen huokostiavuus on 1,42 cm<sup>3</sup>/g, josta mikrohuokosia 0,44 cm<sup>3</sup>/g, mesohuokosia 0,96 cm<sup>3</sup>/g ja makrohuokosia 0,02 cm<sup>3</sup>/g.

Amstaetter, Eek & Cornelissen (2012) vertailivat tutkimuksessaan kivihiilipohjaista aktiivihiihtä ja kookospohjaista aktiivihiihtä polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) ja polykloorattujen bifenyyliden (PCB) adsorboimiseen maaperän *in situ* -kunnostuksessa. Tutkimuksessa käytettyjen hiilien huokoisuus määritettiin käyttäen DFT-teoriaa. Kivihiilipohjaisessa aktiivihiiheessä mikrohuokosia oli 0,268 cm<sup>3</sup>/g ja mesohuokosia 0,602 cm<sup>3</sup>/g. Kookospohjaisessa aktiivihiiheessä mikrohuokosia oli 0,322 cm<sup>3</sup>/g ja mesohuokosia 0,053 cm<sup>3</sup>/g. Näihin verraten näytteen

1 sisältämä huokoisuus olisi erittäin suuri, mutta tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia, sillä näytteen 1 tulokset pohjautuvat NLDFT-teoriaan.

Amstaetter ym. (2012) selvittivät tutkimuksessaan, että kookospohjaisen aktiivihiilen adsorptiokyky PAH- ja PCB-yhdisteille oli parempi kuin kivihiihlopohjaisen aktiivihiilen. Kuitenkin maaperän olosuhteissa tulokset olivat käänteiset johtuen todennäköisesti kapeampien huokosten alttiudesta tukkiintua öljyllä ja luonnollisella orgaanisella aineksella (NOM) pilaantuneessa maaperässä. Aktiivihiilen tehokkuus maaperän kunnostuksessa on siis vahvasti riippuvainen sen suorituskyvystä NOM:in läsnä ollessa (Amstaetter ym. 2012). Myös Koehlertin (2017) mukaan erittäin mikrohuokoiset hiilet ovat alttiita tukkeutumiselle ja räätälöity meso- ja mikrohuokoisuus antaisivat resistenssiä NOM:ille. Näyte 1 voisi toimia maaperän olosuhteissa sen korkean mesohuokoisuuden vuoksi, mutta toisaalta myös sen mikrohuokosten ansiosta.

Tutkitun näytteen 1 suhteellisen suuri ominaispinta-ala ja korkea huokoisuus herättävät kuitenkin epäilyä tulosten luotettavuudesta. Esimerkiksi aktiivihiilen valmistaja Desotec Activated Carbon kertoo kotisivuillaan jodiluvun olevan yleensä 50–100 mg/g pienempi verrattuna BET ominaispinta-alaan. Näytteen 1 jodiluku on 830 mg/g, jolloin ominaispinta-ala olisi tähän tietoon peilaten korkeintaan 930 m<sup>2</sup>/g.

#### **6.4 Partikkelikokojakauman määrittämisen tulosten tarkastelu**

Verrattaessa näytteistä piirrettyjä partikkelikokojakauman kuvaajia (kuvio 11), voidaan todeta näytteen 2 sisältävän pienempiä partikkeleita kuin näytteessä 1. Näytteen 1 keskiarvoinen partikkelikoko on 180 µm ja näytteen 2 keskiarvoinen partikkelikoko on 68,4 µm. Näytteen 1 keskiarvoinen partikkelikoko on siis 111,6 µm suurempi verrattuna näytteeseen 2.

Mediaaniarvo näytteen 1 partikkelikokojakaumassa on 153 µm ja näytteen 2 partikkelikokojakaumassa 52,7 µm. Moodiarvo näytteelle 1 on 240 µm ja näytteelle 2 98,1 µm. Kyseisten arvojen perusteella voidaan todeta näytteen 1 sisältävän suurempia partikkeleita kuin näytteen 2.

Aktiivihiiten luokittelu jauheiseen ja rakeiseen tapahtuu partikkelikoon perusteella, mutta luokituksiin käytetyt partikkelikoot vaihtelevat lähteestä riippuen. Menendez-Diazin & Martin-Gullonin (2006) mukaan aktiivihiilijauheen partikkelikoko on alle 100  $\mu\text{m}$  ja rakeisen 1000–5000  $\mu\text{m}$ . Tämän määritelmän perusteella näyte 2 voidaan luokitella jauheiseksi aktiivihiileksi. Näyte 1 ei tämän määritelmän mukaan sovi partikkelikokonsa vuoksi kumpaankaan aktiivihiiliinluokkaan. Toisaalta Rakowskan ym. (2011) mukaan aktiivihiilijauhe on pääasiallisesti kooltaan alle 180  $\mu\text{m}$  ja rakeinen aktiivihiili 90 % suurempaa kuin 180  $\mu\text{m}$ . Näytteen 1 partikkelikoko on 63 % alle 180  $\mu\text{m}$ , joten tämän määritelmän mukaan se olisi aktiivihiilijauhetta.

Useissa tutkimuksissa kivihiilipohjainen aktiivihiili, jonka partikkelikoko on 75–300  $\mu\text{m}$  on osoittanut erittäin tehokasta hydrofobisten orgaanisten yhdisteiden (HOC) poistoa maaperän huokosvesistä. Orgaanisten yhdisteiden poistamiseen maaperästä on todettu pienemmän partikkelikoon omaavan aktiivihiilen olevan tehokkaampi johtuen sen suuremmasta ulkoisesta pinta-alasta ja lyhyemmistä partikkelin sisäisen diffuusion reiteistä (Rakowska ym. 2011). Partikkelikoko ei kuitenkaan vaikuta adsorptiokykyyn, mutta sillä on voimakas vaikutus adsorption kineetiikkaan (Karanfil 2006).

## 7 POHDINTA

Työn tavoitteena oli selvittää turvepohjaisen aktiivihiilen soveltumista maaperän *in situ* -kunnostukseen. Soveltuvuutta arvioitiin kirjallisuuden sekä kokeellisten tutkimusten avulla. Turvepohjaisen aktiivihiilen lisäksi tutkittiin myös vedenpuhdistuksessa hyväksi todettua kookospohjaista aktiivihiiltä eroavaisuuksien havainnollistamiseksi. Työlle asetetut tavoitteen saavutettiin. Työn kokeellisessa osuudessa määritettiin aktiivihiilten jodiluvut, FTIR-spektrit ja partikkelikokojakaumat. Turvepohjaisesta aktiivihiilestä määritettiin näiden lisäksi ominaispinta-ala (BET), huokoskokojakauma, huokostilavuus ja huokoskoko.

Kokeellisen osuuden tuloksien perusteella voidaan sanoa turvepohjaisen aktiivihiilen (näyte 1) olevan partikkelikooltaan suurempaa, sen jodiluku on pienempi ja kemialliselta koostumukseltaan samankaltaista kookospohjaisen aktiivihiilen (näyte 2) kanssa. Jodilukujen eroavaisuus johtuu näiden aktiivihiilien eroavaisuuksista mikrohuokosten määrässä. Myös kirjallisuuden perusteella kookospohjaisten aktiivihiilten tiedetään olevan erittäin mikrohuokoisia (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006, Koehlert 2017).

Tässä työssä suoritettun huokoskokojakauman määrittämisen perusteella voidaan sanoa turvepohjaisen aktiivihiilen olevan enimmäkseen mesohuukoista. Samankaltainen kemiallinen koostumus johtuu todennäköisesti näiden aktiivihiilten samanlaisesta aktivointimenetelmästä, sillä molemmat ovat höyryaktivoituja. Partikkelikoon eroavaisuudet johtuvat valmistusmenetelmistä, kookospohjainen aktiivihiili on jauhemaista aktiivihiiltä (PAC) ja turvepohjainen aktiivihiili rakeisen aktiivihiilen (GAC) valmistuksessa syntyvää sivuvirtajäätettä.

Ominaispinta-ala (BET) turvepohjaiselle aktiivihiilelle tässä työssä saatiin 1366 m<sup>2</sup>/g, kookospohjaiselle aktiivihiilelle valmistajan ilmoittama arvo on > 1000 m<sup>2</sup>/g. Arvot eivät ole täysin vertailukelpoisia, sillä kookospohjaisesta aktiivihiilestä ei ole tiedossa tarkempaa ominaispinta-alan arvoa. Korkean ominaispinta-alan perusteella turvepohjainen aktiivihiili sopisi maaperänkunnostustuotteeseen. Arvo on kuitenkin suhteellisen suuri, kun otetaan huomioon kyseisen aktiivihiilen jodiluku



ja mikrohuokosten määrä. Ominaispinta-alan ja huokoskokojakauman määrittäminen olisi hyvä toteuttaa uudelleen, jotta voidaan varmistua tulosten luotettavuudesta.

Menendez-Diazin ja Martin-Gullonin (2006) mukaan suuri ominaispinta-ala ja sopiva huokoskokojakauma ovat edellytys aktiivihielelle, jotta se toimisi halutulla tavalla käyttötarkoituksessaan. On kuitenkin monia esimerkkejä hiilistä, joilla on samankaltainen rakenne, mutta erilaiset adsorptiokapasiteetit samalle adsorbantille. Tämä saattaa johtua eri aktiivihielten erilaisesta kemiallisesta koostumuksesta eli hiilen sisältämistä funktionaalisista ryhmistä. (Menendez-Diaz & Martin-Gullon 2006). Esimerkiksi Erto ym. (2009) tutkivat aktiivihielen adsorptiokapasiteettia maaperää ja pohjavesiä usein pilaavalle haitta-aineelle trikloorietyleenille (TCE).

Tutkimuksessa todettiin korkean hiilipitoisuuden edistävän aktiivihielen TCE:n adsorptiokapasiteettia, mutta suuri happipitoisuus sen sijaan laski sitä. Adsorptiokapasiteetin todettiin olevan monen muuttujan funktio ja esimerkiksi matalaa ominaispinta-alaa voi kompensoida aktiivihielen korkea mikrohuokoisuus ja hiilipitoisuus, sekä matala happipitoisuus (Erto ym. 2009). Tässä työssä tutkittu turvepohjainen aktiivihiehi soveltuisi ominaisuuksiensa puolesta TCE:n adsorboimiseen, johtuen sen suuresta ominaispinta-alasta, verrattain korkeasta huokoisuudesta ja hiilipitoisuudesta, sekä matalasta happipitoisuudesta.

Turvepohjainen aktiivihiehi vaikuttaa potentiaaliselta suunniteltuun käyttötarkoitukseen. Kookospohjainen korkean mikrohuokoisuuden omaava aktiivihiehi sen sijaan ei välttämättä sovellu maaperän olosuhteisiin, koska mikrohuokoiset hiilet ovat alttiimpia tukkeutumiselle kuin mesohuokoiset hiilet (Koehlert 2017). Myös elinkaariarviointia ajatellen lähellä tuotettujen uusiutuvien biomassapohjaisten materiaalien käyttö maaperän kunnostuksessa on parempi vaihtoehto kuin kaukaa kuljetetut tuotteet tai uusiutumattomista lähteistä valmistettujen tuotteiden käyttö.

Tässä opinnäytetyössä suoritettujen tutkimusten tulosten perusteella turvepohjaisen aktiivihielen valmistuksessa sivuvirtana saatavan jakeen soveltumista *in situ* -kunnostukseen kannattaa tutkia lisää. Saadut tulokset ominaispinta-alasta

ja huokoisuudesta ovat lupaavia. Tutkimuksia kannattaa jatkoa ajatellen tehdä aktiivihiihen adsorptiokyvystä maaperää yleisimmin pilaaville haitta-aineille.

Mikäli adsorptiokyky osoittautuu ideaaliseksi laboratorio-olosuhteissa, tulee sitä tutkia myös maaperässä, jotta saadaan selville maaperän olosuhteiden vaikutus aktiivihiihen adsorptiokykyyn. Myös tuotteeseen mahdollisesti lisättävät reaktiiviset haitta-aineiden hajottamista edistävät lisäaineet tulee kartoittaa ja tutkia niiden soveltumista tuotteeseen.

## LÄHTEET

Amstaetter K., Eek E. & Cornelissen G. 2012. Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: coal versus biomass-based quality. *Chemosphere*.

ASTM, American Society for Testing and Materials. 2006. Standard test method for determination of iodine number of activated carbon.

Baby R., Bullo S. & Hussein M. Z. 2019. Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal contaminated water and environmental remediation. *ResearchGate*.

Bandosz T.J & Ania C.O. 2006. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*.

Barroso-Bogeat A., Alexandre-Franco M., Fernandez-Gonzales C. & Gomez-Serrano V. 2014. FT-IR analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon. *Energy & Fuels*.

Desotec Activated Carbon. Luettu 15.12.2021.  
<https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/iodine-number>

EPA, United States Environmental Protection Agency. 2018. Remedial technology fact sheet – activated carbon-based technology for *in situ* remediation.

Erto A., Andreozzi R., Lancia A. & Musmarra D. 2009. Factors affecting the adsorption of trichloroethylene onto activated carbons. *Applied surface science*.

Fan D., Gilbert E. J. & Fox T. 2017. Current state of *in situ* subsurface remediation by activated carbon-based amendments. *Journal of environmental management*.

Gang D., Ahmad Z. U., Lian Q., Yao L. & Zappi M. E. 2020. A review of adsorptive remediation of environmental pollutants from aqueous phase by ordered mesoporous carbon. *Chemical engineering journal*.

Gomez-Eyles J. L., Yupanqui C., Beckingham B., Riedel G., Gilmour C. & Ghosh U. 2013. Evaluation of biochars and activated carbons for *in situ* remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environmental science & technology*.

Inagaki M. & Tascon J. M. D. 2006. Pore formation and control in carbon materials. *Activated carbon in environmental remediation*.

IUPAC Technical Report. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure appl. Chem*.

Jaarinen, S., Niiranen, J. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*, 5.–6. painos.

Jayakantha D. N. P. R., Gunawardhana N., Bandara H. M. N., Comini E., Gunawardana N. M. & Karunarathne S. M. M. L. 2021. Low cost automated instrumentation for the measurement of the specific surface area of powders by the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. *Instrumentation science & technology*.

Karanfil T. 2006. Activated carbon adsorption in drinking water treatment. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*.

Khataee, A.R., Aber, S., Zarei, M. & Sheydaei M. 2011. Environmental applications of activated carbon and carbon nanotubes. *Chemical Physics Research Journal*, volume 4, number 3/4.

Koehlert K. 2017. Activated carbon: fundamentals and new applications. *Chemical engineering*.

Malvern Instruments Limited. 2015. *A basic guide to particle characterization*.

Menendez-Diaz J. A. & Martin-Gullon I. 2006. Types of carbon adsorbents and their production. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*.

Micromeritics 1. 2021. <https://www.micromeritics.com/3flex/>

Micromeritics 2. Luettu 1.12.2021. An introduction to NLDFT models for porosity characterization.

Pirkanmaan ELY-keskus. 2016. <https://www.maaperakuntoon.fi/fi-FI/Puhdistaminen/Puhdistusmenetelmat>

Pyy O., Haavisto T., Niskala K. & Silvola M. 2013. Pilaantuneet maa-alueet Suomessa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja.

Rakowska M. I., Kupryianchyk D., Harmsen J., Grotenhuis T. & Koelmans A. A. 2011. *In situ* remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environmental toxicology and chemistry*.

Saka C. 2011. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of analytical and applied pyrolysis*.

SFS-EN 12902. Suomen standardisoimisliitto SFS. 2005. Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials. Methods of test.

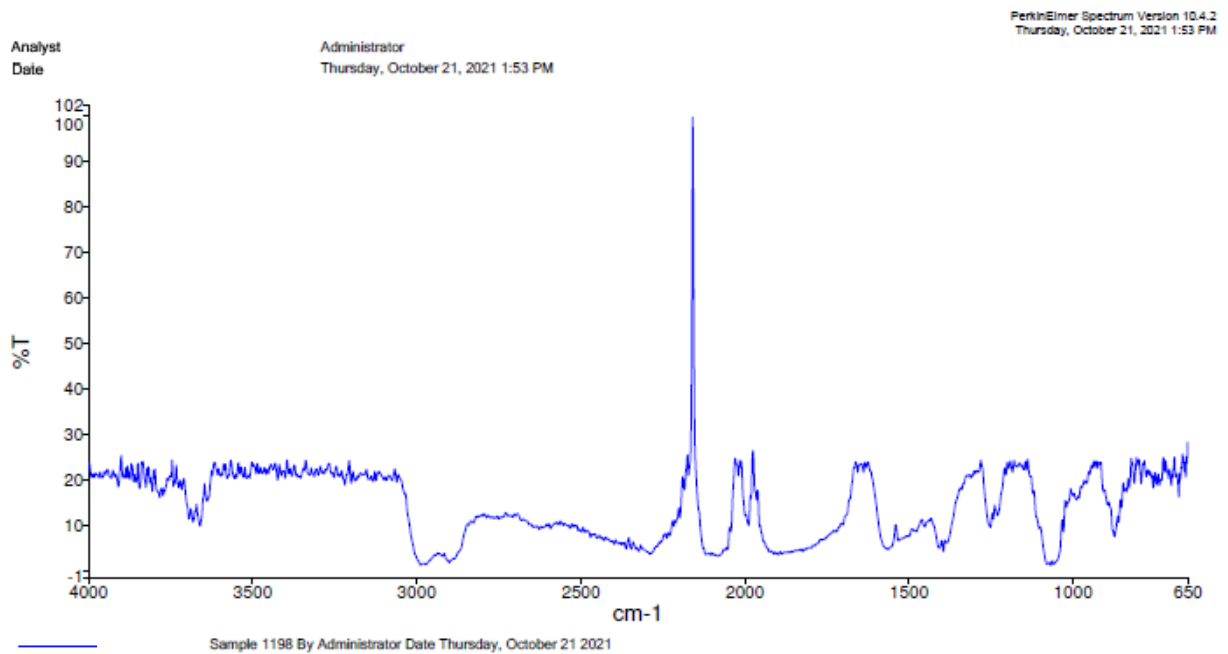
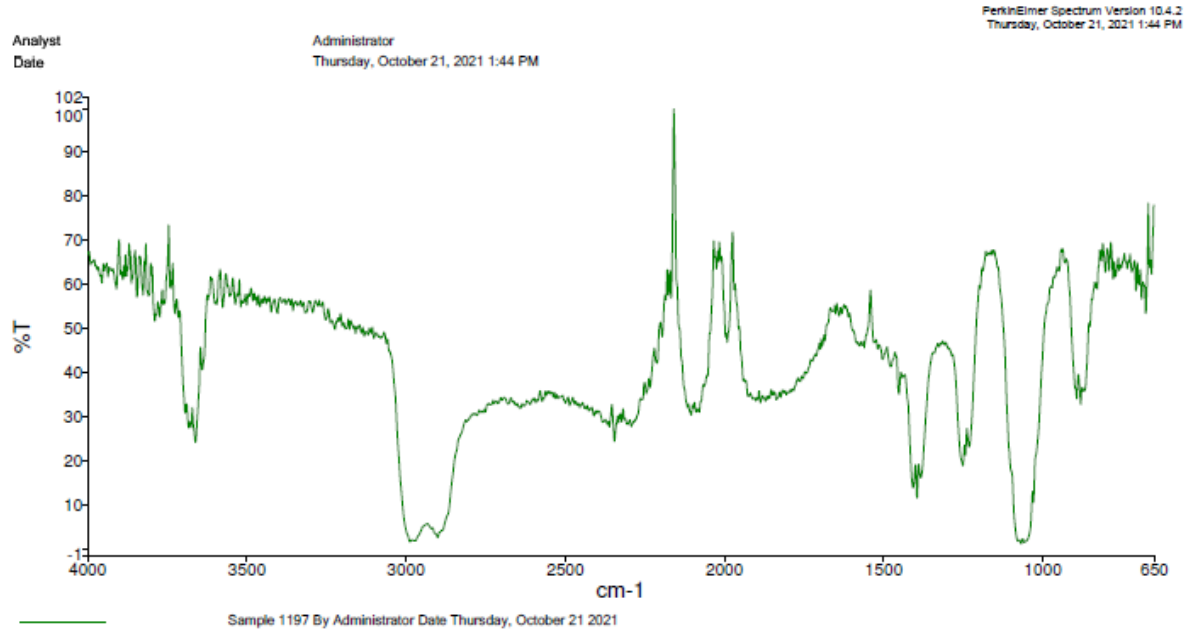
Tan K.L. & Hameed B.H. 2017. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*.

Vepsäläinen M., Pyy O., Sjölund M., Nikunen S., Rajala A. & Reinikainen J. 2016. Pilaantuneen maa-alueen kunnostushankkeen tilaaminen. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 1/2016.

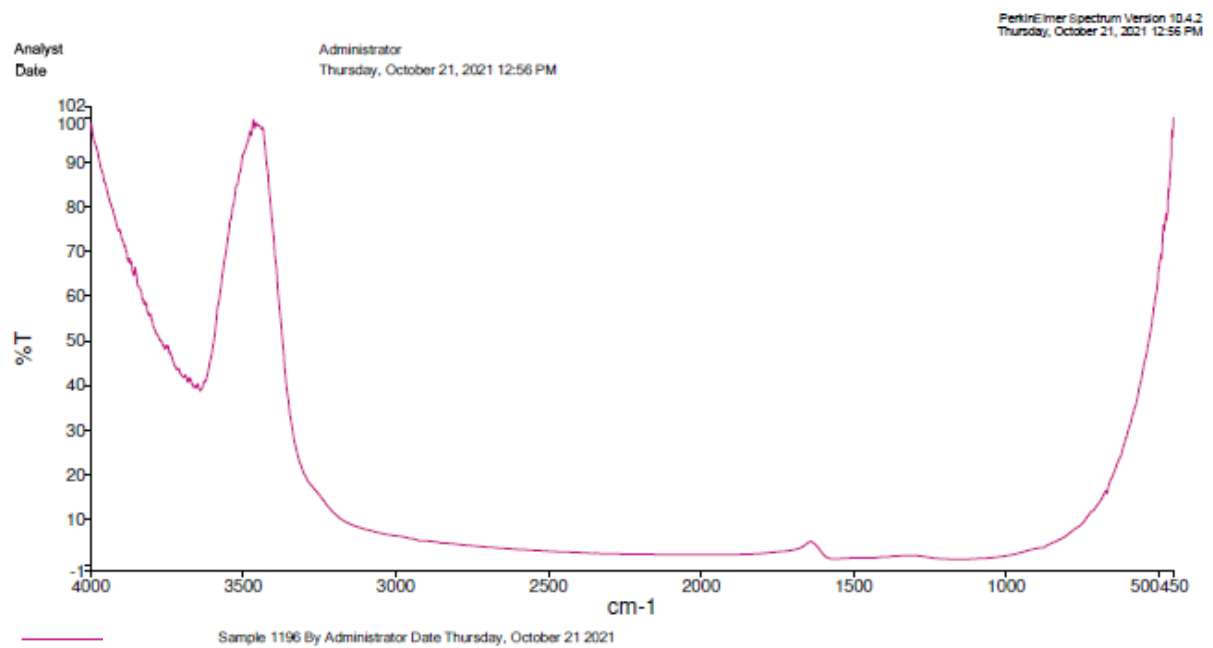
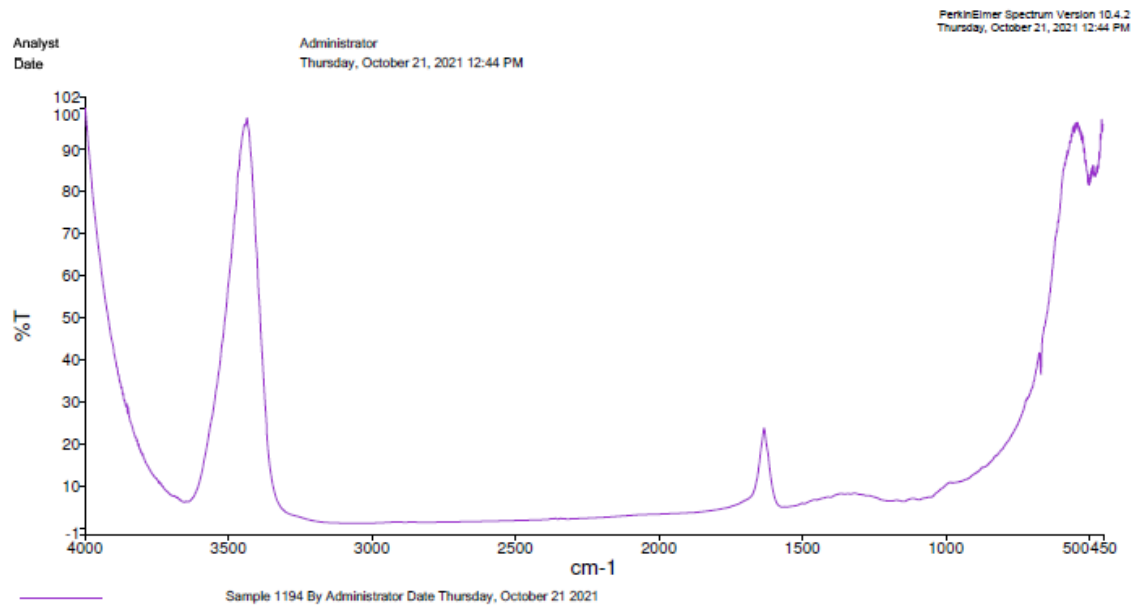
Worch E. 2012. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modelling.

## LIITTEET

Liite 1. FTIR-spektrit ATR-tekniikkaa käyttäen.

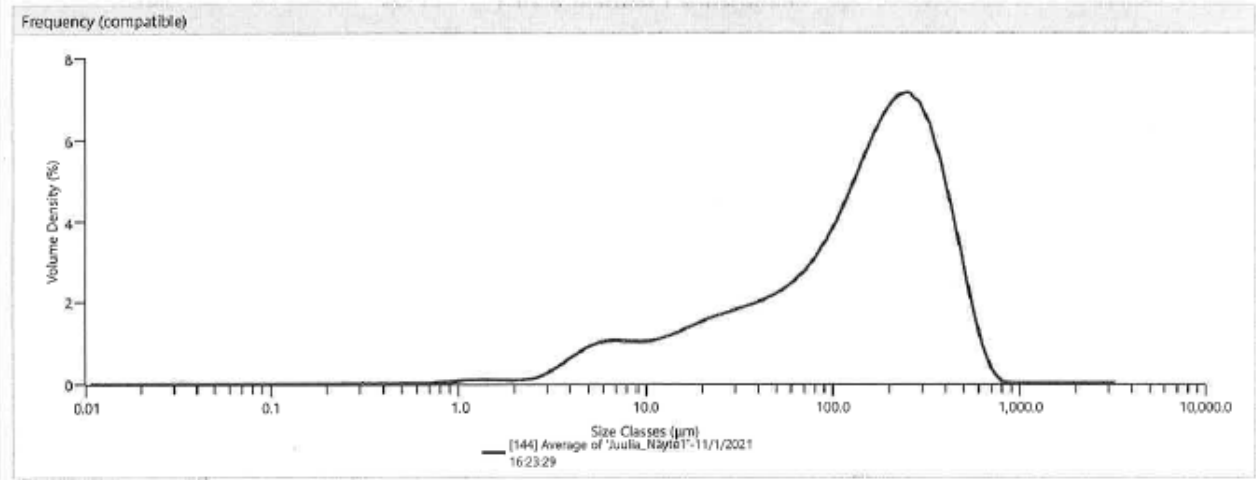


## Liite 2. FTIR-spektrit KBr-tekniikkaa käyttäen.



Liite 3. Partikkelikokojakauma näytteelle 1.

Analysis	Result
<b>Particle Name</b> Carbon <b>Particle Refractive Index</b> 2.420 <b>Particle Absorption Index</b> 1.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 0.60 % <b>Laser Obscuration</b> 4.94 %	<b>Concentration</b> 0.0220 % <b>Uniformity</b> 0.763 <b>Specific Surface Area</b> 168.2 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 35.7 µm <b>D [4,3]</b> 180 µm <b>Span</b> 2.438 <b>Dv (1)</b> 3.41 µm <b>Dv (10)</b> 14.6 µm <b>Dv (50)</b> 153 µm <b>Dv (90)</b> 388 µm <b>Dv (99)</b> 586 µm



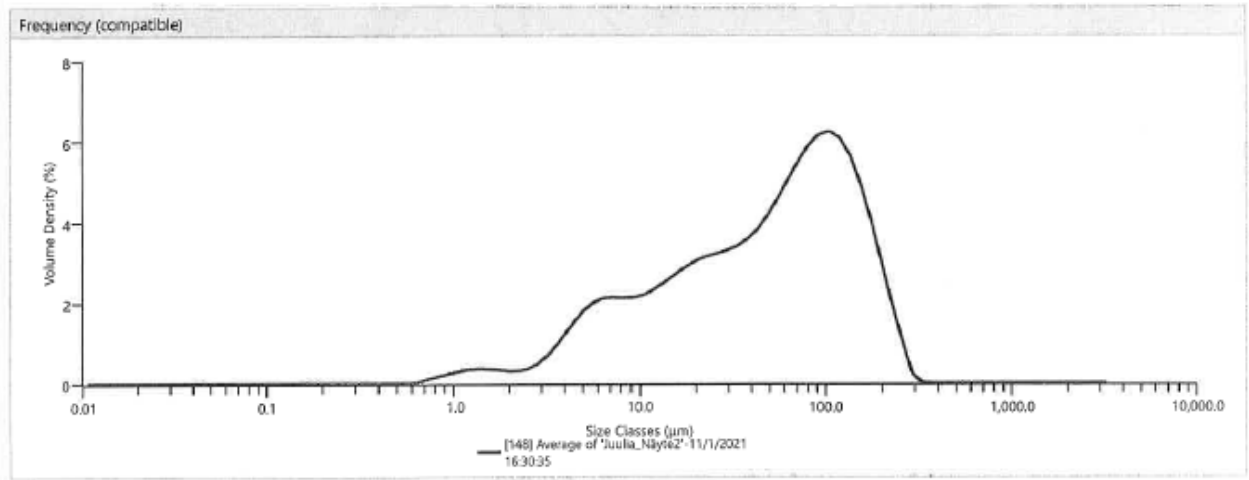
Result													
Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0.0100	0.00	0.0597	0.00	0.337	0.00	2.13	0.07	12.7	0.98	76.0	2.59	454	2.64
0.0114	0.00	0.0679	0.00	0.405	0.00	2.42	0.09	14.5	1.07	86.4	2.93	516	1.60
0.0129	0.00	0.0771	0.00	0.460	0.00	2.75	0.19	16.4	1.17	98.1	3.34	586	0.76
0.0147	0.00	0.0876	0.00	0.523	0.00	3.12	0.31	18.7	1.26	111	3.81	666	0.23
0.0167	0.00	0.0995	0.00	0.594	0.00	3.55	0.45	21.2	1.35	127	4.32	756	0.00
0.0189	0.00	0.113	0.00	0.675	0.00	4.03	0.60	24.1	1.42	144	4.83	859	0.00
0.0215	0.00	0.128	0.00	0.767	0.02	4.58	0.73	27.4	1.49	163	5.30	976	0.00
0.0244	0.00	0.146	0.00	0.872	0.03	5.21	0.83	31.1	1.55	186	5.69	1110	0.00
0.0278	0.00	0.166	0.00	0.991	0.06	5.92	0.87	35.3	1.62	211	5.93	1260	0.00
0.0315	0.00	0.188	0.00	1.13	0.07	6.72	0.88	40.1	1.70	240	5.98	1430	0.00
0.0358	0.00	0.214	0.00	1.28	0.07	7.64	0.86	45.6	1.80	272	5.78	1630	0.00
0.0407	0.00	0.243	0.00	1.45	0.07	8.68	0.85	51.8	1.93	310	5.32	1850	0.00
0.0463	0.00	0.276	0.00	1.65	0.06	9.86	0.86	58.9	2.10	352	4.59	2100	0.00
0.0526	0.00	0.314	0.00	1.88	0.05	11.2	0.91	66.9	2.31	400	3.67	2390	0.00





Liite 4. Partikkelikokojakauma näytteelle 2.

Analysis	Result
<b>Particle Name</b> Carbon <b>Particle Refractive Index</b> 2.420 <b>Particle Absorption Index</b> 1.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 0.84 % <b>Laser Obscuration</b> 8.06 %	<b>Concentration</b> 0.0157 % <b>Uniformity</b> 0.909 <b>Specific Surface Area</b> 380.3 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 15.8 μm <b>D [4,3]</b> 68.4 μm <b>Span</b> 2.857 <b>Dv (1)</b> 1.30 μm <b>Dv (10)</b> 6.41 μm <b>Dv (50)</b> 52.7 μm <b>Dv (90)</b> 157 μm <b>Dv (99)</b> 242 μm



Result															
Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In	Size (μm)	% Volume In
0.0100	0.00	0.0597	0.00	0.357	0.00	2.13	0.25	12.7	2.10	76.0	4.92	454	0.00	2710	0.00
0.0114	0.00	0.0679	0.00	0.405	0.00	2.42	0.30	14.5	2.26	86.4	5.15	516	0.00	3080	0.00
0.0129	0.00	0.0771	0.00	0.460	0.00	2.75	0.43	16.4	2.41	98.1	5.22	586	0.00	3500	0.00
0.0147	0.00	0.0876	0.00	0.523	0.00	3.12	0.63	18.7	2.53	111	5.08	666	0.00		
0.0167	0.00	0.0995	0.00	0.594	0.00	3.55	0.89	21.2	2.62	127	4.72	756	0.00		
0.0189	0.00	0.113	0.00	0.675	0.09	4.03	1.18	24.1	2.68	144	4.14	859	0.00		
0.0215	0.00	0.128	0.00	0.767	0.14	4.58	1.45	27.4	2.74	163	3.39	976	0.00		
0.0244	0.00	0.146	0.00	0.872	0.20	5.21	1.65	31.1	2.83	186	2.53	1110	0.00		
0.0278	0.00	0.166	0.00	0.991	0.25	5.92	1.76	35.3	2.96	211	1.67	1260	0.00		
0.0315	0.00	0.188	0.00	1.13	0.29	6.72	1.78	40.1	3.17	240	0.91	1430	0.00		
0.0358	0.00	0.214	0.00	1.28	0.30	7.64	1.77	45.6	3.46	272	0.15	1630	0.00		
0.0407	0.00	0.243	0.00	1.45	0.30	8.68	1.77	51.8	3.81	310	0.00	1850	0.00		
0.0463	0.00	0.276	0.00	1.65	0.28	9.86	1.83	58.9	4.20	352	0.00	2100	0.00		
0.0526	0.00	0.314	0.00	1.88	0.26	11.2	1.95	66.9	4.58	400	0.00	2390	0.00		

