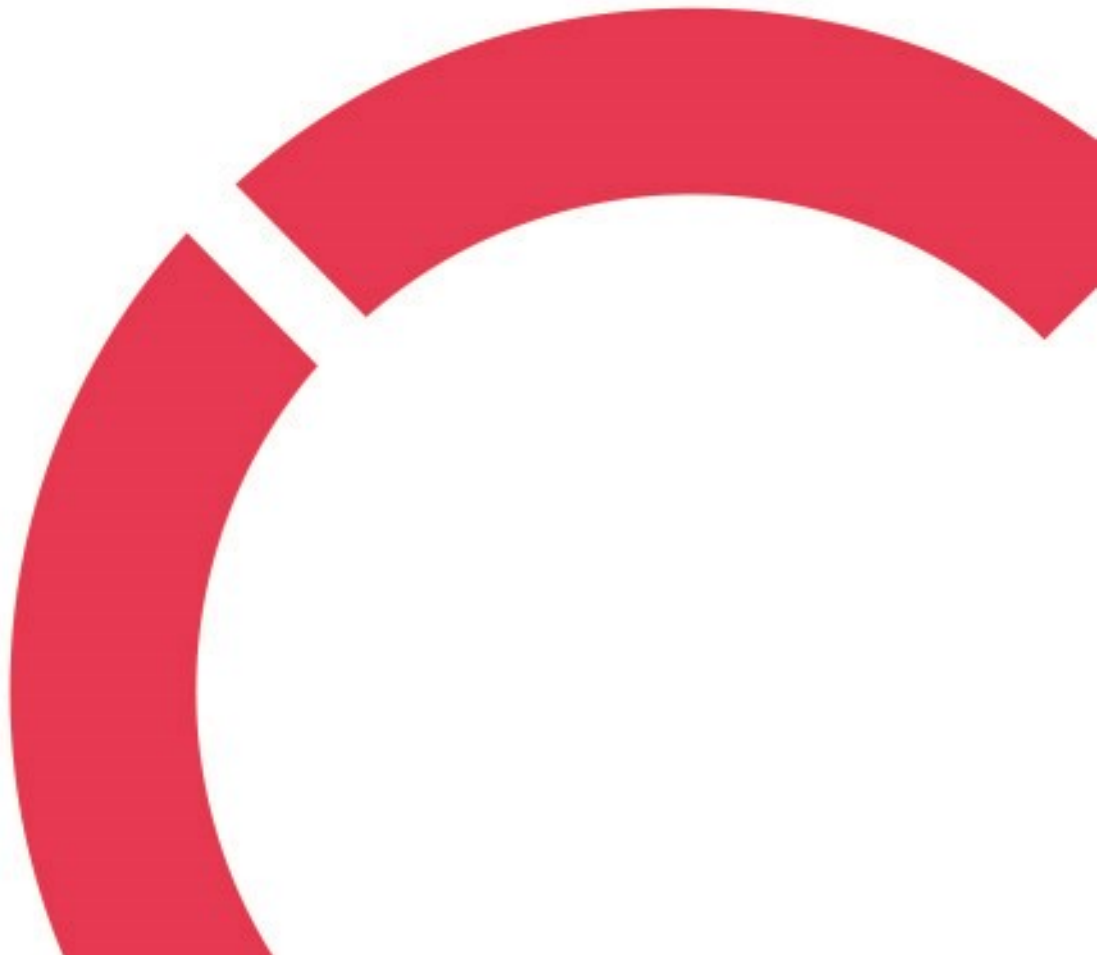


Sari Tuikkanen

**METAANIN TERMOKATALYTTISESTÄ HAJOTUKSESTA
SYNTYVÄN HIILEN KEMIALLINEN AKTIVOINTI**

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutus
Toukokuu 2024**



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria- Ammattikorkeakoulu	Aika Toukokuu 2024	Tekijä/tekijät Tuikkanen Sari
Koulutus Kemiantekniikan koulutus	<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK	
Työn nimi METAANIN TERMOKATALYTTISESTÄ HAJOTUKSESTA SYNTYVÄN HIILEN KEMIALLINEN AKTIVOINTI		
Työn ohjaaja Reija Harlamow	Sivumäärä 35+7	
Työelämäohjaaja Toni Varila		
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli kerätä työn tilaajalle, Hycamite TCD Technologies Ltd:lle, tietoa aktiivihiihen valmistusmenetelmistä sekä selvittää, onko metaanin termokatalyyttisestä hajotusprosessista syntyvän hiilen aktivoiminen mahdollista yleisesti käytössä olevilla, biomassapohjaisen raaka-aineen aktivoimiseen soveltuvilla menetelmillä. Opinnäytetyössä kerättiin myös tietoa eri raaka-aineiden ja aktivointiolosuhteiden vaikutuksesta valmiin lopputuotteen pinta-alan ja huokosten syntymiseen. Opinnäytetyöhön sisältyy teoriaosa, jossa esitetään aktiivihiihen erilaisia raaka-aineita, valmistusmenetelmiä sekä näiden yhteisvaikutusta aktiivihiihen huokoisuuteen ja sitä kautta pinta-alan muodostumiseen. Opinnäytetyöhön sisältyy lisäksi kokeellinen osuus, jossa selvitetään, voiko biomassapohjaisen materiaalin aktivoimiseen menestyksekkäästi käytettäviä menetelmiä soveltaa myös metaanin termokatalyyttisestä hajotuksesta syntyvän hiilen aktivoimiseen.</p> <p>Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa pyrittiin aktivoimaan metaanin termokatalyyttisestä hajottamisesta syntyvää hiiltä kaliumhydroksidilla, sinkkikloridilla sekä fosforihapolla. Tutkimuksessa saatiin kaliumhydroksidiaktivoinnilla kasvatettua hiilimateriaalin pinta-alaa 99 m²/g:sta 337 m²/g:aan. Sinkkikloridiaktivoinnilla ei ollut pinta-alaa kasvattavaa vaikutusta. Fosforihappoaktivointi ei ollut sopiva menetelmä käytössä olleelle aktivointilaitteistolle.</p> <p>Tutkimus osoitti, etteivät yleisesti biomassapohjaisen materiaalin kemialliseen aktivoimiseen käytettävät kaliumhydroksidi ja sinkkikloridi sovellu metaanin hajotuksesta syntyvän hiilen aktivoimiseen. Syynä tähän voi olla hiilen järjestäytynyt rakenne, jolloin hiilen rakennetta on vaikea rikkoa ja aktivoiminen on hankalaa. Aktivoituminen tapahtuu todennäköisesti ainoastaan materiaalin reunoilla. Metaanin hajotuksesta syntyvän hiilen rakenteen tarkempi tutkiminen voi antaa lisätietoa aktivointimenetelmän kehittämiseen. Aktiivihiihen valmistukseen käytettäviä aktivointikemikaaleja ja -menetelmiä on hyvin monenlaisia. Niitä testaamalla ja muokkaamalla oikeanlaisen aktivointimenetelmän löytäminen termokatalyyttisestä metaanin hajotuksesta syntyvälle hiilelle voi olla mahdollista.</p>		
Asiasanat Aktiivihiihi, hiilen aktivointi, kemiallinen aktivointi		

Centria University of Applied Sciences	Date May 2024	Author Sari Tuikkanen
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis CHEMICAL ACTIVATION OF CARBON PRODUCED FROM THE THERMOCATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE		
Centria supervisor Reija Harlamow	Pages 35+7	
Instructor representing commissioning institution or company Toni Varila		
<p>The purpose of the thesis was to collect information on activated carbon production methods for the client, Hycamite TCD Technologies Ltd., and to find out whether it is possible to activate the carbon generated by the thermocatalytic decomposition process of methane with commonly used methods suitable for activating biomass-based raw material. The thesis also collected information on the effect of different raw materials and activation conditions on the surface area and pores of the finished product. The thesis includes a theoretical part that presents different raw materials, manufacturing methods and their combined effect on the porosity of activated carbon and thus on surface area formation. In addition, the thesis includes an experimental part that investigates whether methods used to successfully activate biomass-based material can also be applied to the activation of carbon from thermocatalytic decomposition of methane.</p> <p>The experimental part of the thesis aimed at activating carbon from thermocatalytic decomposition of methane with potassium hydroxide, zinc chloride and phosphoric acid. In the study, potassium hydroxide activation increased the material's surface area from 99 m²/g to 337 m²/g. Zinc chloride activation had no increasing effect on the surface area. Phosphoric acid activation was not a suitable method for the activation equipment in use.</p> <p>The experimental part showed that potassium hydroxide and zinc chloride, commonly used to chemically activate biomass-based material, are not suitable for activating carbon from methane decomposition. The reason for this may be the organized structure of carbon, making it difficult to break it and activate. Activation is likely to occur only at the edges of the material. A more detailed study of the structure of the carbon resulting from methane decomposition may provide additional information for the development of an activation method. However, there are many different types of activation chemicals and methods. By testing and modifying them, it may be possible to find the right activation method for carbon from thermocatalytic methane decomposition.</p>		

Key words

Activated carbon, carbon activation, chemical activation

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

BET

Brunauer, Emmet, Teller -teoria materiaalin pinta-alan määrittämiseen.

BET SSA

BET-teorian mukaan määritetty pinta-ala (Specific Surface Area)

CHNS-O OES

Alkuaineanalyysi hiilen, vedyn, typen, rikin ja hapen määrittämiseksi orgaanisesta tai epäorgaanisesta materiaalista.

IUPAC

Kansainvälinen teoreettisen ja soveltavan kemian liitto, joka päivittää ja standardisoi kemian alan käsitteitä, sanastoa ja mittausmenetelmiä.

NDIR

Non-dispersive infrared detector on detektori, jossa on laajakaistainen valonlähde ja optinen suodatin, jolla valitaan mitattavan kaasun aallonpituusalue.

RAMAN

Ramanspektroskopia on laseriin perustuva tutkimusmenetelmä, joka antaa tietoa tutkittavan aineen kiderakenteesta, kemiallisesta koostumuksesta ja kemiallista sidoksista.

SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (Scanning electron microscope).

TC

Kokonaishiili (Total Carbon), joka on orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen yhteenlaskettu pitoisuus materiaalissa.

TEM

Läpäisyelektronimikroskooppi (Transmission Electron Microscopy).

UV-VIS

Adsorptioon perustuva ultraviolettivalon (UV) ja näkyvän valon (VIS, visible) alueilla toteutettava spektroskopian muoto, jolla voidaan analysoida epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia ja pitoisuuksia.

XRF

Röntgenfluoresenssi, analyysimenetelmä tutkittavan aineen alkuainepitoisuuksien määrittämiseen.

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS**

1 JOHDANTO	1
2 AKTIIVIHIILEN TUOTANTO, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET	2
3 AKTIIVIHIILEN VALMISTUSMENETELMÄT	4
3.1 Fysikaalinen aktivointimenetelmä	4
3.2 Kemiallinen aktivointi	6
3.2.1 Aktiivihiihen valmistus biomassasta kaliumhydroksidilla	7
3.2.2 Aktiivihiihen valmistus biomassasta sinkkikloridilla	8
3.2.3 Aktiivihiihen valmistus biomassasta fosforihapolla	9
3.3 Aktiivihiihen valmistuksessa yleisesti käytettävien raaka-aineiden ominaisuuksia	9
3.4 Aktivointimenetelmän ja -parametrien vaikutus lopputuotteen huokoisuuteen	11
3.5 Aktiivihiihtuotteiden analyysimenetelmiä	12
4 AKTIIVIHIIHLITUOTTEEN KOKEELLINEN VALMISTUS	13
4.1 Koesuunnitelma	13
4.2 Tutkimuksessa käytetyt laitteet	14
4.2.1 Pinta-alan määrittäminen perustuen Brunauer-Emmet-Teller -teoriaan	14
4.2.2 Kokonaishiilipitoisuuden määrittäminen	16
4.2.3 Raaka-aineen aktivoimiseen käytetty korkealämpöuuni	18
4.3 Koesarjan toteutus	18
4.4 Hiilituotteen karakterisointi	22
5 TULOKSET	24
5.1 Aktivointi kaliumhydroksidilla	24
5.2 Aktivointi sinkkikloridilla	27
5.3 Aktivointi fosforihapolla	28
6 POHDINTAA JA JOHTOPÄÄTÖKSET TULOXSISTA	29
7 YHTEENVETO	32
LÄHTEET	33
KUVIOT	
KUVIO 1. Vuokaavio aktivointiprosessin eri vaiheista	19
KUVIO 2. KOH-aktivoinnin vaikutus pinta-alaan	26
KUVIO 3. ZnCl ₂ - aktivoinnin vaikutus pinta-alaan	28
KUVAT	
KUVA 1. Hiilestys- ja aktivointilaitteisto	5
KUVA 2. Puubiomassan pääkomponentit	10

KUVA 3. Micromeritics 3Flex pinta-ala- ja huokosanalysointilaitteisto kaasunpoistoyksikköineen.....	15
KUVA 4. Pinta-alamittauksen isotermikäyrä ja BET- menetelmällä laskettu pinta-alamittaus.....	16
KUVA 5. Skalar Primacs SNC-100 hiilianalysointilaitteisto.....	16
KUVA 6. Hiilipitoisuuden mittaustuloksissa syntyvät, näytteen hiilipitoisuutta kuvaavat piikit	17
KUVA 7. Carbolite Gero korkealämpöuuni sekä aktivoinnissa käytetyt näyteputket ja –kaukalo	18

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Toteutuneen koesarjan aktivointiolosuhteet	20
TAULUKKO 2. KOH-aktivoinnilla valmistetun hiilituotteen aktivointiolosuhteet ja pinta-alamittaukset	25
TAULUKKO 3. ZnCl ₂ -aktivoinnilla valmistetun hiilituotteen aktivointiolosuhteet ja pinta-alamittaukset	27

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää erilaisia aktiivihiihen valmistustapoja ja tutkia metaanin katalyyttisestä hajotuksesta syntyneen hiilen kemiallisia aktivointimahdollisuuksia. Työ koostuu laajasta teoreettisesta osuudesta sekä käytännön tutkimustyöstä. Opinnäytetyö on toteutettu yhteistyössä tutkimustyön tilaajan, Hycamite TCD Technologies Ltd:n, kanssa ja tutkimuksellinen osuus on suoritettu yrityksen omassa laboratoriossa. Aktivointimenetelmäksi valikoitui kemiallinen aktivointi, koska vastaavilla menetelmillä on onnistuttu aktivoimaan hyvin erilaisia raaka-aineita. Menetelmän ja kemikaalien valintaan vaikuttivat myös kemikaalien helppo saatavuus.

Aktiivihiihen valmistaminen kemiallisilla aktivointimenetelmillä on suhteellisen laajasti tutkittu aihealue ja siitä löytyy paljon tutkimustietoa. Metaanin hajotuksesta syntyneen rakenteellisesti järjestäytyneen hiilen aktivoinnista tutkimusmateriaalia ei ole juuri lainkaan. Tähän puutteeseen tämä opinnäytetyö pyrkii omalta osaltaan vastaamaan ja osoittamaan, pystytäänkö tunnettavissa olevin kemiallisin menetelmin muokkaamaan metaanin hajotusprosessissa syntyneen hiilen ominaisuuksia siten, että se voidaan luokitella aktiivihiiheksi. Tärkeimpänä indikaattorina aktivoitumisen onnistumiselle pidettiin tässä tutkimuksessa hiilen aktiivisen pinta-alan kasvua, jonka kehittymistä seurataan tutkimuksen käytännön osuuden joka vaiheessa.

Tämä opinnäytetyö antaa tietoa erilaisista aktiivihiihen valmistusmenetelmistä sekä metaanin termokatalyyttisessä hajotuksessa syntyvän hiilen aktivoimismahdollisuuksista, kun käytetään tunnettuja, esimerkiksi biomassan aktivoinnissa käytettäviä kemikaaleja ja menetelmiä. Tutkimuksesta saatava tieto edesauttaa käyttökelpoisten aktivointimenetelmien luomista ja kehittämistä, kun kyseessä on kasviperäisestä biomassasta poikkeava materiaali. Työn käytännön osuus toteutettiin laboratoriomittakaavassa kemikaalien ja kaasujen kulutuksen sekä syntyvän jätteen minimoimiseksi. Työssä ei oteta kantaa aktivointiprosessin skaalaamismahdollisuuksista isompaan mittakaavaan. Työn ulkopuolelle on rajattu myös valmistusprosessin ympäristövaikutusten ja taloudellisuuden kannattavuuden arviointi.

2 AKTIIVIIHILEN TUOTANTO, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET

Suurin osa markkinoilla olevasta aktiivihielestä tuotetaan Kiinassa. Suuria aktiivihien valmistajia löytyy myös Yhdysvalloista ja Intiasta. Eri lähteiden mukaan aktiivihien tuotanto oli noin 5,8 miljoonaa tonnia vuonna 2022. Arvioitu tuotanto vuonna 2030 tulee olemaan noin 10,4 miljoonaa tonnia. Aktiivihien maailmanmarkkinat kasvoivat vuodesta 2021 vuoteen 2022 noin 9 % ja ne olivat vuonna 2022 noin 7,8 miljardia Yhdysvaltain dollaria (USD). Arvio vuoden 2030 markkinoista on 15,17 miljardia USD. (Statista 2023.) Euroopan tasolla aktiivihien tuotanto on huomattavasti pienempää. Markkina-arvoksi on arvioitu vuonna 2023 olevan hieman vajaa miljardi US dollaria ja tuotannoksi noin 300 000 tonnia vuodessa. (Mordor Intelligence.) Suomalainen Neova Groupin aktiivihilitehdas Ilomantsissa valmistaa hiiltä turpeesta ja muusta biomassasta fysikaalisella aktivointimenetelmällä käyttäen prosessissaan vesihöyryä. Yrityksen tavoitteena on tulla Euroopan suurimmaksi aktiivihien tuottajaksi ja valmistaa 6000 tonnia aktiivihiltä vuodessa. (Neova Group.)

Aktiivihiihi on hiiltä, josta on saatu eri tavoin aktivoimalla huokoinen ja sen myötä suuri ominaispinta-ala. Aktivoinnissa materiaaliin syntyy erikokoisia huokosia, jotka IUPAC-luokituksen mukaan voidaan jaotella kokonsa perusteella mikrohuokosiin (< 2 nm), mesohuokosiin (2–50 nm) ja makrohuokosiin (> 50 nm) (Sing, Everett, Haul, Moscou, Pierotti, Rouqueroel & Siemieniewska 1985, 606). Aktivoinnin yhteydessä hiileen syntyy tai jo raaka-aineessa itsessään on erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joilla on kyky sitoa itseensä raskasmetalleja sekä orgaanisia yhdisteitä. Tyypillisimpien funktionaalisten ryhmien syntyyn vaikuttavat materiaalissa olevat alkuaineet, kuten happi, typpi, vety ja rikki. (Bhatnagar, Hogland, Marques & Sillanpää 2013, 499–511.)

Tavanomaisimmat aktivointikeinot ovat fysikaalinen ja kemiallinen aktivointi. Aktiivihien tärkein ominaisuus on valmistustavasta riippumatta sen suuri aktiivinen pinta-ala ja huokostilavuus. Aktiivihien pinta-ala voi olla jopa 500–3000 m²/g:ssa. Tähän ominaisuuteen perustuu sen kyky adsorboida eli imeä ja sitoa itseensä tehokkaasti erilaisia aineita. Huokosia on usein eri kokoisia ja niiden tilavuus, keskimääräinen halkaisija, huokosjakauma ja materiaalin ominaispinta-ala voidaan määrittää fysisorptioanalyysillä. (Kupila 2021, 26.)

Aktiivihiltä on saatavilla erilaisissa muodoissa käyttötarkoituksensa mukaan. Aktiivihiltä on markkinoilla jauheena, rakeina ja pelletteinä. Saatavilla on myös hiilinanoputkia ja -kuituja. Aktiivihiihisovelluksia löytyy kuluttajalle tutummista liesituulettimen ja imurin

aktiivihiihluodattimista. (Pulkkinen 2010, 2–5.) Huokoisuutta lisäämällä hiilelle saadaan suuri ominaispinta-ala ja sen pinnalle erilaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka vaikuttavat parantavasti hiilen adsorptio-ominaisuuksiin. Tämän ominaisuuden vuoksi aktiivihiihellä on useita käyttökohteita ja -sovelluksia. Sitä käytetään laajalti veden- ja ilmanpuhdistuksessa, lääke- ja kosmetiikkateollisuudessa sekä kaasujen puhdistuksessa eri teollisuuden aloilla. Uudempia sovelluskohteita hiilelle on löytynyt myös katalyytin kantajamateriaalina sekä vaihtoehtona akuissa ja kondensaattoreissa käytettäville materiaaleille. (Bergna 2019, 25–28; Varila 2017, 8078.) Aktiivihiihellä on rakenteensa vuoksi kyky toimia latausvarastona. Mikrohuokoisella aktiivihiihellä on kyky sitoa itseensä ilman hiilidioksidia, mikä voisi olla keino vähentää ilmakehän hiilidioksidin määrää. Elintarviketeollisuudessa aktiivihiihtä käytetään poistamaan mehun valmistusprosessissa polyfenoleja sekä syöpää aiheuttavia PAH-yhdisteitä kalasta ja kasviöljyistä. (Bergna 2019, 39–41.)

3 AKTIIVIHIELEN VALMISTUSMENETELMÄT

Aktiivihieksen valmistusmenetelmät voidaan jakaa kahteen eri aktivointitapaan: fysikaaliseen ja kemialliseen aktivointiin. Lähtöaineena voi toimia periaatteessa mikä tahansa runsaasti hiiltä sisältävä orgaaninen materiaali. Fysikaalisessa aktivoinnissa ei käytetä aktivointikemikaaleja, vaan aktivointi tapahtuu vesihöyryllä tai hiilidioksidilla. Kemiallisessa aktivoinnissa voidaan käyttää aktivaattoreina erilaisia alkalimetalleja, kuten kalium ja natrium, sisältäviä kemikaaleja. (March & Reinoso 2006, 243–244.) Yhteistä kummallekin menetelmälle on materiaalin käsittely aktivointiuunissa, jossa materiaali hiilestetään ja aktivoidaan korkeassa lämpötilassa inertissä ympäristössä. Prosessissa voidaan vaikuttaa aktivointiuunin lämpötilaan, lämmönoston nopeuteen, pitoaikaan sekä kaasun ja veden syöttönopeuteen. Aktivointi voidaan suorittaa joko yksi- tai kaksivaiheisesti. Yksivaiheisessa menetelmässä hiilestys ja aktivointi tapahtuu samanaikaisesti, kun taas kaksivaiheisessa menetelmässä raaka-aine ensin hiilestetään ja aktivoidaan vasta sen jälkeen. (Bergna 2019, 47, 54.)

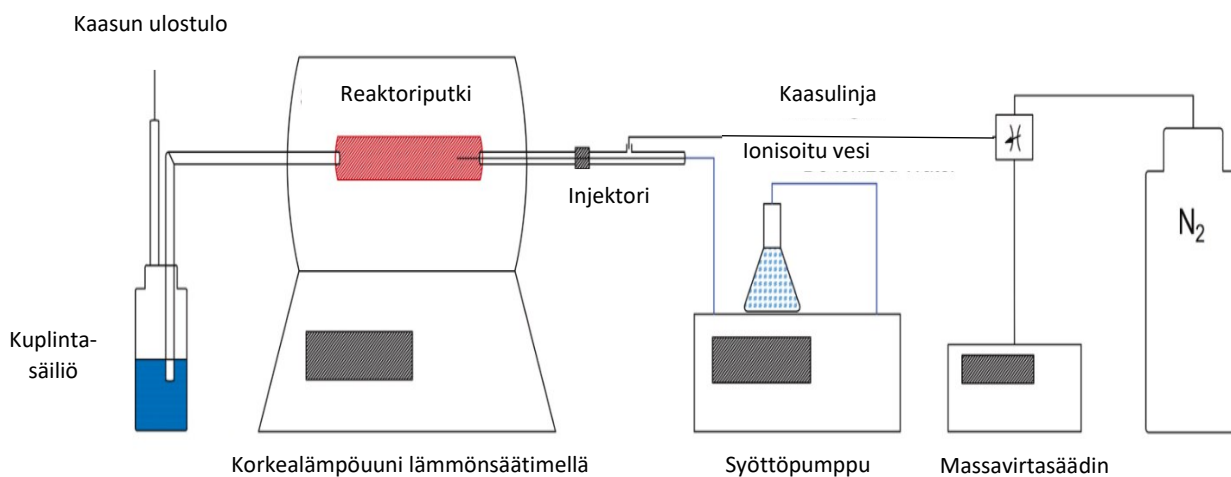
Aktiivihieksen valmistusprosesseja on siis useita ja käytettävä raaka-aine sekä aktiivihieksen halutut ominaisuudet vaikuttavat menetelmän ja kemikaalien valintaan sekä valmistuksen kokonaisprosessiin. Fosforihappo ja sinkkikloridi on havaittu tehokkaiksi aktivointikemikaaleiksi puupohjaisille raaka-aineille, joita ei ole vielä hiilestetty. Hiilen esiasteiden ja kivihieksen, kuten antrasiitin aktivoimiseen sopii vastaavasti parhaiten kaliumhydroksidi. (Lozano-Castello, Lillo-Rodenas, Cazorla-Amoros & Linares-Solano 2000, 741.)

Seuraavissa luvuissa on esitelty erilaisia aktiivihieksen valmistustapoja sekä tutkimuksia, joissa aktiivihieksiä on onnistuneesti valmistettu eri materiaaleista sekä fysikaalisella aktivoinnilla että kaliumhydroksidi-, sinkkikloridi- sekä fosforihappoaktivoinneilla. Pääpaino tutkimustulosten vertailussa on pinta-alan muodostumisessa sekä muodostuneen huokoisuuden jakaumassa.

3.1 Fysikaalinen aktivointimenetelmä

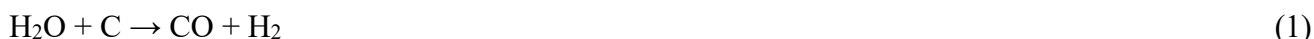
Fysikaalisessa aktivoimismenetelmässä ei käytetä kemikaaleja, vaan hiilen huokoistuminen tapahtuu lämmön ja aktivointiuunin reaktoriputkeen syötettävän veden avulla. Kuvassa 1 on esitetty aktivointilaitteisto, jota on käytetty fysikaalisessa aktivoinnissa. Aktivoitava materiaali on keraamisessa tai teräksisessä reaktoriputkessa aktivointiuunissa, johon syötetään halutut ajoparametrit,

lämmitysramppi, tavoitelämpö ja pitoaika. Prosessiin syötetään (kuvassa) oikealta typpikaasua massavirtasäätimen läpi. Kun aktivointiuuni on tavoitelämpötilassa, käynnistetään vedensyötöstä huolehtiva pumppu, jolloin putkeen saadaan injektoitua haluttu vesivirtaus. Aktivointiuunin poistopäässä on vedellä täytetty kuplintasäiliö, jonka avulla voidaan seurata kaasun läpivirtausta ja liuottaa veteen prosessissa syntyviä kaasuja. (Bergna 2019, 45–46, 59.)



KUVA 1. Hiilestys- ja aktivointilaitteisto (mukaillen Bergna 2019, 3).

Pelkän vesihöyryn sijaan voidaan käyttää myös hiilidioksidikaasua joko yksin tai yhdessä vesihöyryn kanssa. Prosessiin syötettävä typpikaasu toimii inerttinä suojakaasuna estäen hiilen reagoimisen ilman hapen kanssa ja hiilen syttymisen prosessin aikana. Biomassapohjaisen materiaalin fysikaalisessa aktivoinnissa on kaksi vaihetta, hiilestys ja aktivointi. Aktivoimislämpötila voi vaihdella 600–1000 °C välillä. Kun tavoitelämpö on saavutettu ja materiaali hiilestynyt, reaktoriin syötetään vettä tai hiilidioksidia (CO₂). Vesihöyry reagoi hiilen pinnassa olevien reaktiivisimpien hiiliatomien (C) kanssa muodostaen hiilimonoksidia (CO) ja vetykaasua (H₂). Hiilidioksidi ja hiili muodostavat reagoiessaan keskenään hiilimonoksidia.



Muodostuneet kaasut poistuvat typpivirran mukana ja jättävät poistuessaan hiilen pintaan huokosia. Fysikaalisessa aktivoinnissa pitkät aktivointiajat pienentävät hiilen saantoa, mutta muodostavat vastaavasti hiileen enemmän huokoisuutta. Happokäsittely ennen aktivointia vähentää materiaalin tuhkapitoisuutta ja parantaa saantoa. (Bergna 2019, 47–48, 56; Lozano-Castello ym. 2000, 741.)

3.2 Kemiallinen aktivointi

Kemiallisessa aktivointiprosessissa materiaaliin impregnoidaan eli imeytetään ensin aktivointikemikaali. Aktivointikemikaali tunkeutuu aktivoitavan materiaalin rakenteisiin ja huokosiin sekä muuttaa myös materiaalin toiminnallisia ryhmiä. Yleisimpiä aktivointikemikaaleja ovat kaliumhydroksidi (KOH), natriumhydroksidi (NaOH), sinkkikloridi (ZnCl₂) sekä fosforihappo (H₃PO₄). (Ahmadpour & Do 1996, 471; Bosch, Back, Gurtner, Giberti, Hofmann & Bockreis 2022, 300.) Imeytyksen ja kuivauksen jälkeen materiaali laitetaan keraamisiin tai teräksisiin näyteputkiin. Näyteputket asetetaan aktivointiuunin teräksiseen tai keraamiseen reaktoriputkeen (kuva 1). Seuraavaksi avataan typpikaasuvirtaus ja tarkistetaan kaasun esteetön virtaus kuplintapullon avulla, jonka jälkeen käynnistetään reaktorin ajo-ohjelma halutuilla parametreilla. Hiilestys- ja aktivointivaiheet voidaan suorittaa yhtäaikaisesti. (Bergna 2019, 37)

Kemiallisissa aktivoimisprosesseissa aktivointi tapahtuu fysikaalisen aktivoimisen tapaan inertin typpikaasun läsnä ollessa, jotta materiaalin palaminen estetään. Kemiallisen esikäsittelyn vuoksi aktivoitu hiili täytyy pestä lopuksi happoliuoksella, jotta hiileen jääneet kemikaalijäämät saadaan liuotettua pois. Yleisesti käytetty happo on suolahappo. Happokäsittelyn jälkeen hiili pestään vielä ionivedellä puhtaan hiilimateriaalin saamiseksi. (Lozano-Castello ym. 2000, 741–742.)

Reaktiot, joita aktivoitumisen aikana tapahtuu, ei vielä täysin tunneta. Aiheesta on saatavilla hyvin vähän tutkimustietoa, mutta tyypilliseen mekanismiin liittyy esimerkiksi kaliumhydroksidin kohdalla sen sisältämät K⁺-ionit. Korkeissa lämpötiloissa kaliumionit pyrkivät interkaloitumaan eli tunkeutumaan hiilen eri kerrosten väliin muodostamatta kuitenkaan kovalenttisia sidoksia hiilen kanssa. Reaktiossa muodostuu ensin kaliumkarbonaattia (K₂CO₃), joka hajoaa lämmön vaikutuksesta hiilidioksidiksi (CO₂) ja kaliumioneiksi (K⁺). Kyseinen reaktio voidaan esittää seuraavasti:



(Bergna, Romar & Lassi 2018, 2.)

Impregnoituvaiheessa ultraäänen on todettu edistävän aktivointikemikaalin tunkeutumista aktivoitavan materiaalin rakenteisiin ja parantavan sen huokoistumista. Bora ym. käyttivät

tutkimuksessaan raaka-aineena huonolaatuista, sub-bitumista hiiltä. Aktivointikemikaalina tutkimuksessa käytettiin kaliumhydroksidin ja natriumhydroksidin seosta, joka impregnoitiin hiileen ultraäänen vaikutuksen alaisena. Materiaali käsiteltiin 800 °C:ssa, jolloin materiaalin pinta-ala kasvoi 10 m²/g:sta 790 m²/g:aan pinta-ala. (Bora, Benoy, Tamuly & Saikia 2021, 16–17.) Myös Zhang ym. käyttivät tutkimuksessaan impregnointivaiheessa ultraääntä. Heidän raaka-aineenaan oli sahanpuru ja aktivointikemikaalina fosforihappo. Aktivointilämpötilana oli käytetty 425 °C. Materiaaliin saatiin muodostettua parhaimmillaan 1506 m²/g:ssa pinta-ala. (Zhang, Liu, Li, Lei, Gao, Wu, Zhao, Wang, Zhou & Yao 2019, 207–211.)

3.2.1 Aktiivihiilen valmistus biomassasta kaliumhydroksidilla

KOH-aktivointia on testattu espanjalaiseen antrasiittiin, joka on rakenteeltaan tiivis ja kova kivihiili, jolla on amorfinen, järjestäytymätön kiderakenne. Lozano ym. käyttivät aktivoinnissa vastaavanlaista menetelmää kuin tässä tutkimuksessa käytettiin. Kaliumhydroksidi impregnoitiin jauhettuun ja seulottuun hiileen, joka kuivaamisen jälkeen laitettiin aktivointiuuniin 700–800 °C vähintään tunnin ajaksi. Aktivoinnin jälkeen hiili pestiin happoliuoksella ja lopuksi ionivedellä. Antrasiitin aktivoinnissa käytetyn kaasun virtausta kuitenkin vaihdeltiin 80 ja 800 ml/min välillä. Kaasuvirtauksen nostamisella oli suuri merkitys pinta-alan kasvulle. Aloitusvirtaus 80 ml/min antoi pinta-alaksi 945 m²/g:ssa, kun taas 800 ml/min antoi tulokseksi 3290 m²/g:ssa. (Lozano-Castello ym. 2000, 742–745.)

Kaliumhydroksidi sopii myös puumateriaalin ja pistaasipähkinöiden kuoren aktivoimiseen. Wua ym. ovat tutkimuksessaan valmistaneet aktiivihiiltä vesihöyryaktivoinnilla, minkä jälkeen ovat käsitelleet saatua aktiivihiiltä edelleen KOH-aktivoinnilla. Heidän tutkimuksessaan selvitettiin hiileen syntyneen huokosten tilavuutta ja huokosjakaumaa vesihöyryaktivoinnista ja KOH-aktivoinnista syntyneiden aktiivihiilien välillä. Valmistusprosessi on samankaltainen kuin edellä kuvatussa antrasiitin aktivoimisessa, sillä erotuksella, että antrasiittia ei vesihöyryaktivoitu ennen kemiallista aktivointia. Kuivattu raaka-aine jauhettiin ja seulottiin homogeeniseksi. Siihen imeytettiin kaliumhydroksidivesiliuos, jonka jälkeen seos kuivattiin. Kuivauksen jälkeen seos asetettiin keraamiseen uuniin, jonka lämpötila nostettiin 780 °C:een. Pitoajaksi oli määritetty 1 tunti. Uunin annettiin jäähtyä, jonka jälkeen syntynyt aktiivihiili pestiin puhtaaksi laimealla (0,1 M) suolahappoliuoksella ja vedellä. Puhdistettu aktiivihiili kuivattiin vakuumiunissa, minkä jälkeen siitä mitattiin pinta-ala, huokoskoko sekä huokosjakauma. Tulosten mukaan sekä fysikaalinen että KOH-aktivoinnilla hiilen pinta-alaksi muodostui noin 1000 m²/g:ssa. Huokoskoko oli vesihöyryaktivoidussa

materiaalissa suurempi ja saanto pienempi kuin KOH-aktivoitussa materiaalissa. (Wu, Tseng, Hu & Wang 2004, 303–305.)

3.2.2 Aktiivihiilen valmistus biomassasta sinkkikloridilla

Aktiivihiilen valmistus sinkkikloridiaktivoinnilla tapahtuu samaan tapaan kuin kaliumhydroksidin tapauksessakin. $ZnCl_2$ imeytetään raaka-aineeseen, kuivataan ja aktivoidaan. Aktivoinnin jälkeen hiilimateriaali pestään puhtaaksi. Aktivoimislämpötila on KOH-aktivointiin verrattuna maltillisempi (400–600 °C), johtuen matalammasta sinkkikloridin höyrystymislämpötilasta. Bosch ym. tutkivat sahateollisuuden jätevirroista saatavan puumateriaalin aktivoimista sinkkikloridilla uudella menetelmällä. Sinkkikloridin impregnoinnissa hiileen oli käytetty aiemmista menetelmistä poiketen ultraääntä. Ultraäänen tarkoituksena oli tehostaa aktivoitkemikaalin tunkeutumista materiaalin rakenteisiin. Ennen kuivaamista impregnoitusta materiaalista oli poistettu nesteosa suodattamalla. Tutkimuksessa ei käytetty aktivoitvavaiheessa inerttiä kaasua vaan se tapahtui muhveliuunissa kannellisissa keraamikupeissa. Tällä menetelmällä hiileen saatiin muodostettua 1219 m²/g:ssa suuruinen pinta-ala. (Bosch, Back, Gurtner, Giberti, Hofmann & Bockreis 2022, 300–303.)

Spagnoli ym. tutkivat sinkkikloridiaktivoitun cashewpähkinänkuoren adsorbointikykyä. He valmistivat aktiivihiilen impregnoimalla pähkinänkuoriin sinkkikloridia, minkä jälkeen materiaali hiilestettiin ja aktivoitiin eri lämpötiloissa (400–700 °C). Aktivoinnin jälkeen hiilestä poistettiin kemikaalijäämät laimealla suolahappoliuoksella ja lopuksi vedellä. Aktiivihiilelle saatiin tällä tavoin pinta-alaksi 1478 m²/g:ssa. (Spagnoli ym. 2017, 466–467.) Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa korkean adsorbointikyvyn omaavaa aktiivihiiltä myös turpeesta, kuten Varila ym. tutkimuksessaan ovat osoittaneet. Tutkimuksessaan he impregnoivat kuivaan turpeeseen sinkkikloridia eri massasuhteissa, kuivasivat ja aktivoivat materiaalin eri lämpötiloissa välillä 450–800 °C. Tutkimuksessa saatiin aktiivihiilelle suurimmillaan pinta-alaksi 1361 m²/g:ssa. (Varila ym. 2017, 8081, 8085.)

3.2.3 Aktiivihiilen valmistus biomassasta fosforihapolla

Fosforihappo on biomassan aktivointikemikaalina ympäristöystävällisempi vaihtoehto kuin sinkkikloridi, jolla on lisäksi laitteistoa korrosoiva ominaisuus. Kaliumhydroksidi soveltuu taas paremmin hiilestettyjen materiaalien ja kivihiilen aktivointiin. Yakout ym. ovat tutkineet fosforihapon soveltuvuutta oliivin kivien aktivoimisessa. Oliivin kivet ovat koostumukseltaan lignoselluloosaa, jossa on hemiselluloosaa, selluloosaa sekä ligniiniä. Oliivin kivet kuivattiin, jauhettiin ja niihin impregnoitiin eri väkevyyksistä fosforihappoa, jonka jälkeen materiaali aktivoitiin korkealämpöuunissa 500 °C lämpötilassa typpikaasuatmosfäärissä. Aktivoinnin jälkeen hiili pestiin puhtaaksi ionivedellä. Menetelmällä saatiin aktiivihiilelle pinta-alaksi suurimmillaan 1218 m²/g:ssa. (Yakout & Sharaf El-Deen 2016, 1156.)

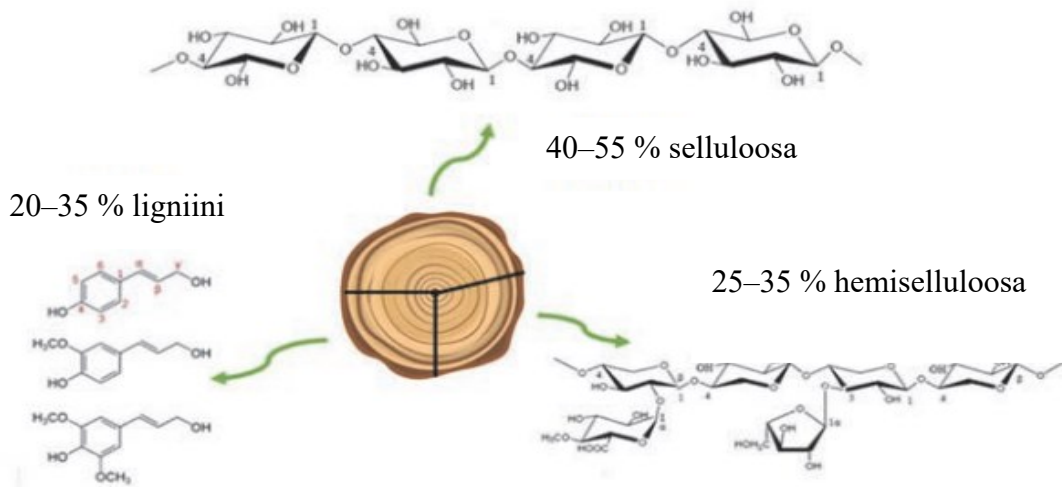
Molina-Sabloy ym. tutkivat fosforihappoaktivoinnilla valmistetut aktiivihiilen huokoisuutta, kun raaka-aineena oli persikankivi. Aktivointi antoi parhaimmillaan lopputuotteen pinta-alaksi 1634 m²/g:ssa. (Molina-Sabio, Rodriques-Reinoso, Caturla & Sellés 1995, 1109.)

3.3 Aktiivihiilen valmistuksessa yleisesti käytettävien raaka-aineiden ominaisuuksia

Aktiivihiilen ominaisuudet vaihtelevat hyvin laajasti aktivointiin valitusta raaka-aineesta ja prosessiolosuhteista riippuen. Aktivoitavaa raaka-ainetta valittaessa tulee miettiä tarkoin tavoiteltavia aktiivihiilen ominaisuuksia. Halutaanko mahdollisimman suuri pinta-ala ja mikrohuokoisuutta vai ovatko hiilen käyttökohteena jokin mesohuokoisuutta vaativa sovellus. Yleisimmät raaka-aineet ovat kivihiili, puu ja sahanpuru, turve sekä ruskohiili. Aktiivihiilen raaka-aineena käytetään myös bambua tai erilaisten pähkinöiden kuorta sekä maatalouden sivuvirtoja, heinää ja korsia. Yleensä ottaen mikä tahansa orgaaninen materiaali, jonka hiilipitoisuus on suhteellisen korkea, soveltuu aktiivihiilen raaka-aineeksi. (Pulkkinen 2010, 15–18.) Yleisesti aktiivihiilen raaka-aineet voidaan jakaa kahteen kategoriaan: lignoselluloosa- ja hiilipohjaiset materiaalit (Lillo-Rodenas ym. 2000, 742).

Orgaanisen raaka-aineiden kemiallisissa koostumuksissa on suuria eroja. Erityisesti puupohjaiset materiaalit sisältävät selluloosaa (40–55 %), hemiselluloosaa (25–35 %) ja ligniiniä (20–35 %), joiden myötä materiaalissa on monimutkaisia rakenteita ja toiminnallisia ryhmiä sekä erilaisia alkuaineita ja yhdisteitä. (Kupila 2021, 22–24.) Riippuen aktiivihiilen raaka-aineesta ja käsittelytavasta, se sisältää

massaprosentteina 70–98 % hiiltä, vetyä 1–5 %, typpeä 0–5 % sekä saman verran rikkiä. Hapetta voi esiintyä hiilen pinnassa 2–25 massaprosentin välillä. (Kupila 2021, 29.)



KUVA 2. Puubiomassan pääkomponentit (mukaihen Kupila 2021, 24).

Kivihiihijohjainen materiaali on syntynyt kasviperäisestä massasta miljoonien vuosien aikana. Kovan paineen alaisena kasviperäinen materiaali muuttui ensin turpeeksi, jonka jälkeen siitä muodostui ruskohiiltä ja edelleen ajan kuluessa kivihiihtä. Kivihiihtä on eri-ikäistä, vanhimpana niistä antrasiitti. (Kelola 2022.)

Tässä tutkimuksessa raaka-aineena käytetty hiili syntyy metaanin hajotusprosessista. Prosessia kutsutaan metaanin termokatalyyttiseksi hajottamiseksi. Prosessissa reaktorin lämpö yhdessä katalyytin kanssa aiheuttaa sinne syötettävän metaanin hajoamisen kiinteäksi hiileksi ja puhtaaksi vedyksi ilman hiilidioksidipäästöjä. Prosessin etuna on, että biometaanin käyttö syöttökaasuna on mahdollista ja katalyytti mahdollistaa matalammat prosessilämpötilat kuin nykyään metaanin hajotuksessa ovat yleisesti käytössä. (Hycamite TCD Technologies Ltd., 2024.)

Metaani on yksinkertainen hiilivety, joka sisältää yhden hiiliatomin ja 4 vetyatomia. Sen kemiallinen rakenne on hyvin yksinkertainen biomassapohjaiseen raaka-aineeseen verrattuna. Siitä huolimatta metaanin hajotusprosessissa syntyvän hiilen syntymekanismi on vielä epäselvä, jolloin syntyvän hiilen rakenteisiin on vaikea vaikuttaa. Käytetyistä prosessiolosuhteista ja katalyyttistä riippuen syntyvässä hiilituotteessa voi olla esimerkiksi grafiittista levymäistä rakennetta tai amorfista, agglomeroitunutta hiiltä, jossa pienet hiilipartikkelit muodostavat yhdessä isompia partikkeleita. Syntyvä hiili voi olla

myös hiilinanokuitua tai -putkea tai hiilimustaa. (Prabowo, Lai, Chivers, Burke, Dinh, Ye, Wang, Wang, Wei & Chen 2024, 4–9.)

3.4 Aktivointimenetelmän ja -parametrien vaikutus lopputuotteen huokoisuuteen

Aiemmin tekstissä kerrottiin erilaisten aktivointikemikaalien vaikutuksesta pinta-alan muodostumiseen. Lopputuotteen ominaisuuksiin, kuten huokosten kokoon ja niiden jakaumaan, vaikuttavat suuresti aktivointikemikaalin lisäksi myös raaka-aineen aktivointiolosuhteet. Kemiallisessa aktivoinnissa aktivointilämpötilat voivat olla osin matalampia kuin fysikaalisessa aktivoinnissa. Kulloinkin käytettävä lämpötila on riippuvainen paljolti aktivointikemikaalin höyrystymislämpötilasta. KOH-aktivoinnissa lämpötila on noin 700–900 °C ja ZnCl₂-aktivoinnissa noin 500 °C. (Bosch ym. 2022, 300.) Fosforihappoaktivoinnissa käytettävä aktivoimislämpötila on samaa luokkaa kuin KOH-aktivoinnissa. Yakout ym. aktivoivat tutkimuksessaan oliivien kiviä fosforihapolla 500 °C lämpötilassa muodostaen hiileen yli 1000 m²/g pinta-alan. (Yakout ym. 2016, 1155–1156, 1159.)

Bergna ym. ovat tutkimuksessaan vertailleet sekä fysikaalisesti että kemiallisesti kaliumhydroksidilla, sinkkikloridilla sekä natriumkarbonaatilla valmistettujen aktiivihiihen ominaisuuksia. Raaka-aineena tutkimuksessa käytettiin hydrolyysiligniiniä. Tutkimustulosten perusteella vesihöyryaktivointi tuotti aktiivihielelle pinta-alaksi noin 500 m²/g:ssa ja 93-96 % materiaalin huokosista oli mikrohuokosia (<2 nm). Natriumkarbonaatilla tehty koe antoi samansuuntaiset tulokset. Sinkkikloridiaktivointi tuotti huomattavasti suuremman pinta-alan (1740 m²/g:ssa). Lopputuotteen huokosjakauma oli myös erilainen. Aktiivihieeen oli muodostunut suhteessa enemmän mesohuokosia (2–50 nm). Kaliumhydroksidilla aktiivihieeen saatiin korkein pinta-ala, yli 2000 m²/g:ssa ja yli 90 % huokosista oli mikrohuokosia. Lämpötilan nostolla oli pinta-alaa kasvattava vaikutus. (Bergna ym. 2022, 3–4.)

Spagnoli ym. saivat sinkkikloridiaktivoituun cashewpähkinän kuoreen runsaasti mikrohuokosia mesohuokosten sijaan (Spagnoli ym. 2017, 467). Varila ym. selvittivät, että turpeen sinkkikloridiaktivoinnissa materiaaliin muodostui enimmäkseen mesohuokosia. Tuloksissa huomattiin myös, että kemikaalin ja hiilen suhteella oli merkitystä huokoskokoon ja -jakaumaan. Mitä enemmän raaka-aineeseen oli imeytetty sinkkikloridia, sitä enemmän huokosjakauma painottui mesohuokosiin. Myös lämpötilan nostolla oli merkittävä vaikutus pinta-alan kasvulle. (Varila ym. 2017, 8085).

Espanjalaisen antrasiitin KOH-aktivointiin keskittyvän tutkimuksen perusteella aktivointikemikaalin ja raaka-aineen massasuhteella on suuri merkitys pinta-alan kasvuun, mutta myös materiaaliin syntyvään huokoskokoon ja -jakaumaan. Lozano ym. ovat tutkimuksessaan osoittaneet, että massasuhteilla (antrasiitti: KOH) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ja 1:5 saadaan hiileen hyvin erilaisia pinta-aloja. 1:1-massasuhteella pinta-alaksi muodostui 726 m²/g:ssa, kun taas 1:4 massasuhteella pinta-ala oli 3290 m²/g:ssa. Pinta-alan kasvaessa, mikrohuokosten suhteellinen osuus laski 93 %:sta 87 %:iin. Tutkimuksessa lämpötila pidettiin vakiona (800 °C). Kaasuvirtauksella oli myös suuri merkitys pinta-alan kasvulle. Aloitustvirtaus 80 ml/ min antoi pinta-alaksi 945 m²/g:ssa, kun taas 800 ml /min antoi tulokseksi 3290 m²/g:ssa. (Lozano-Castello ym. 2000, 742–745.)

Molina-Sabio ym. saivat tutkimuksessaan selville, että aktivointikemikaalin ja hiilen massasuhteen lisäksi myös aktivointikemikaalin väkevyydellä on merkitystä loppumateriaalin pinta-alaan, huokoisuuteen sekä huokosjakaumaan. Aktivoidessaan persikankiviä eri väkevyyksillä fosforihappoliuoksilla, he huomasivat huokoskoon kasvavan, mitä väkevämmästä haposta oli kyse. 36 % happoliuos tuotti pääasiassa mikrohuokosia, 68 % happoliuos tuotti molempia huokoskokoja ja 85 % happo lähes pelkästään mesohuokosia. (Molina-Sabio ym. 1995, 1109.)

3.5 Aktiivihilituotteiden analyysimenetelmiä

Aktiivihiihen ominaisuuksien analysoimiseen on useita menetelmiä. Hiileen muodostuneiden yhdisteiden alkuaineet, kuten hiili, vety, typpi, rikki ja happi voidaan määrittää CHNS-O OES-laitteella (PerkinElmer, 2024). Hiilen absorptiokykyä voidaan tutkia ultraviolett- ja näkyvän valon alueella UV-VIS-spektroskopiolla sekä fysisorptioanalyysillä (SSA, spesific surface area). (Spagnoli ym. 2017, 466–467.) Hiilen kokonaishiilipitoisuus (TC, total carbon) voidaan määrittää hiilianalysointilaitteella, jolla näytteestä voidaan erottaa myös epäorgaanisen ja orgaanisen hiilen määrä (Skalar Primacs). Akkumateriaaliksi tarkoitetun hiilen sähkönjohtavuus on myös tärkeä tutkittava ominaisuus. SEM- (pyyhkäisyelektronimikroskooppi) ja TEM- (läpäisyelektronimikroskooppi) kuvauksella voidaan saada kuvaa hiilen pinnasta, jolloin voidaan visuaalisesti todentaa materiaaliin syntyneet huokokset ja muodostuneen pinnan rakennetta. Ramanspektroskopiolla saadaan tietoa materiaalin kemiallisesta koostumuksesta sekä kemiallisten sidosten luonteesta ja materiaalin kiderakenteesta. XRF (röntgenfluoresenssi) on menetelmä, jolla voidaan selvittää hiilessä olevien alkuaineiden pitoisuuksia. (Prabowo ym. 2024, 6–7; Oulun yliopisto.)

4 AKTIIVIIHILITUOTTEEN KOKEELLINEN VALMISTUS

Tutkimuksellinen osuus tehtiin toimeksiannon tehneen yrityksen laboratoriossa. Käyttöön annettiin yrityksen analyysilaitteet ja kemikaalit, korkealämpöuuni sekä aktivoitavaa materiaalia, jota tässä tutkimuksessa kutsutaan nimellä Carbon. Se on yrityksen omassa metaanin hajotusprosessissa syntyvää hiilimateriaalia. Yhdessä yrityksen hiilitutkijoiden kanssa laadittiin tutkimussuunnitelma, johon kirjattiin käytettävät aktivointikemikaalit ja niiden suhteellisen määrän hiileen nähden sekä aktivointiajossa käytettävät lämpötilat. Tutkimusta varten laadittiin työohje, jota päivitettiin tutkimuksen edetessä. Työohje laadittiin ainoastaan työntäjän sisäiseen käyttöön.

4.1 Koesuunnitelma

Koesuunnitelma laadittiin yhdessä opinnäytetyön työpaikkaohjaajien kanssa. Tutkimuksessa käytetty menetelmä pohjautui biomassapohjaisen aktiivihiiilen valmistamiseen liittyviin aiempiin tutkimuksiin. (Bergna 2019; Varila 2017; Lozano-Castello ym. 2000.) Aktivoitava raaka-aine oli yrityksen omasta metaanin hajotusprosessista saatava kiinteä hiili: Carbon. Aktivointikemikaaleiksi valittiin kolme hyvin yleisesti hiilen aktivoinneissa käytettävää kemikaalia: kaliumhydroksidi (KOH), sinkkikloridi ($ZnCl_2$) ja fosforihappo (H_3PO_4). Jokaisen aktivointikemikaalin kohdalla aktivointi suunniteltiin tapahtuvan kolmella eri lämpötilalla. Hiilen ja aktivointikemikaalien massasuhteet olivat 1:1, 1:2 ja 1:4, missä hiilen määrä pidettiin vakiona (2 g) ja vastaavasti aktivointikemikaalin määrä 2, 4 tai 8 grammaa. Kokeessa käytettävien aktivointikemikaalien valintaan vaikuttivat niiden soveltuvuus tutkimukseen, hinta ja niiden saatavuus. Kemikaalien valintaa ohjasi myös aiemmat vastaavanlaiset tutkimustyöt, joissa aktivointi oli onnistunut. Tällaisia tutkimuksia esiteltiin teoriaosassa kappaleessa 3.

Muuttuvia tekijöitä kokeissa olivat kemikaalit, niiden suhteellinen osuus hiileen verrattuna sekä korkealämpöuunin lämpötila ja pitoaika. Uuniin syötettävän typpikaasun virtaus pidettiin vakiona, 500 ml/min. Yksittäisiä kokeita olisi tullut vähintään 63 kappaletta, joten typpikaasun ja ajan säästämiseksi kokeita yhdisteltiin niin, että samassa lämpötilassa käsiteltävät, saman aktivointikemikaalin eri suhdeluvuilla olevat näytteet aktivoitiin yhtä aikaa samassa reaktoriputkessa, kolmen näytteen ryhminä. Jokaisen kokeen jälkeen mitattiin hiilen pinta-ala. Tulosten perusteella valittiin

jatkotutkimusta varten näyte, jonka pinta-alassa oli tapahtunut merkittävin muutos. Luvussa 4.3 olevassa taulukossa 1 on esitetty toteutuneiden aktivointien koesarja kokonaisuudessaan.

4.2 Tutkimuksessa käytetyt laitteet

Tässä tutkimuksessa seurattiin pinta-alan muutoksia sekä osin hiilipitoisuutta, koska niihin tarvittavat analyysilaitteet olivat saatavilla yrityksen omassa tutkimuslaboratoriossa. Kokeen onnistumisen arvioinnin tärkeimpänä mittarina pidettiin näytteen ominaispinta-alaa (BET SSA). Mitä suuremmaksi pinta-ala muuttui aktivoimattomaan hiileen verrattuna sitä onnistuneempana tehtyä koetta, voitiin pitää. Nollanäytteille eli käsittelemättömälle ja esikäsitellylle hiilelle tehtiin samanlaiset mittaukset kuin aktivoituille näytteille, jolloin saatiin selvitettyä lähtötaso pinta-alan kasvun seuranta varten. Pinta-alan määrittämisen lisäksi myös aktivoimattomien nollanäytteiden kokonaishiilipitoisuus määritettiin. Aktivointi suoritettiin putkimallisessa korkealämpöuunissa, joka pystyttiin ohjelmoimaan kulloinkin haluttuihin ajo-olosuhteisiin.

4.2.1 Pinta-alan määrittäminen perustuen Brunauer-Emmet-Teller -teoriaan

BET-teoria (Brunauer-Emmet-Teller) on julkaistu ensimmäisen kerran vuonna 1938 Brunauerin toimesta. Teorian avulla voidaan määrittää kaasumolekyylien määrä materiaalin pinnalle muodostuneessa kerroksessa (monolayer) suhteessa suhteelliseen paineeseen. BET-yhtälö on muotoa

$$\frac{1}{X[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (7)$$

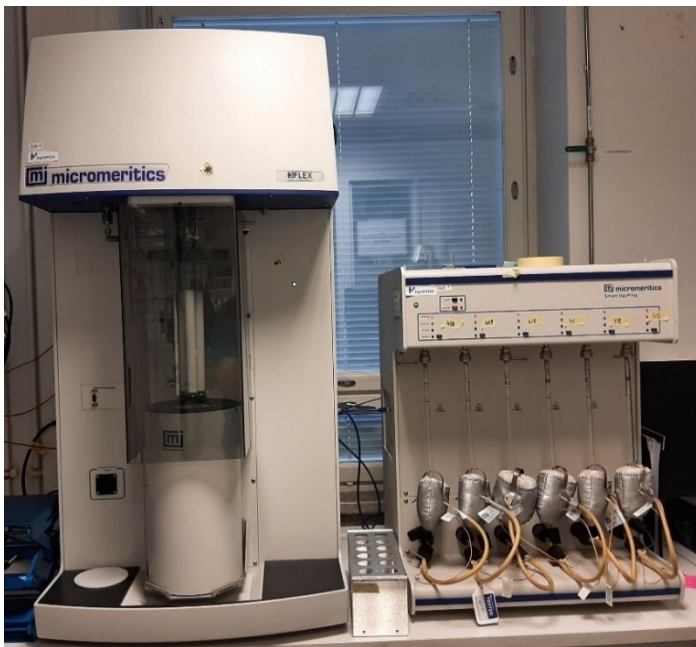
jossa X = adsorboituneiden kaasumolekyylien määrä
 P_0/P = suhteellinen paine
 X_m = monolayer, yhden typpimolekyylin paksuinen kerros
 C = adsorptiolämpöön liittyvä parametri

(Anton Paar 2024.)

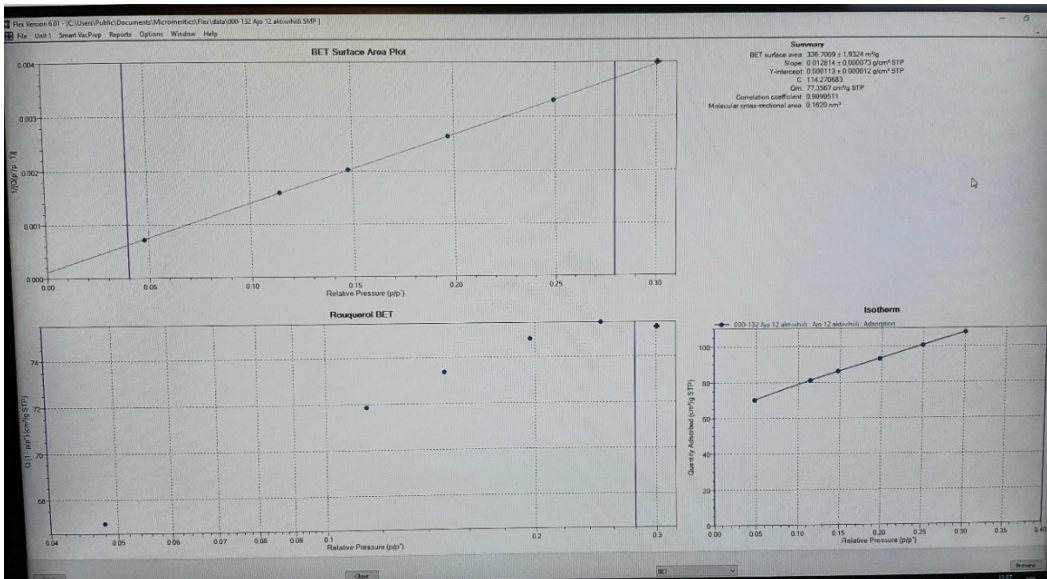
Tässä tutkimuksessa pinta-alan määrittämisessä oli käytössä Micromeritics 3Flex (KUVA 3), johon kuului erillinen kaasunpoistoyksikkö. Kaasunpoistoyksikön tarkoituksena oli esikäsitellä näyte siten, että siitä saatiin poistettua mahdollinen kosteus ja haihtuvat epäpuhtaudet, jotka saattoivat häiritä

mittausta. Hiiltä punnittiin näyteputkeen noin 200 mg ja se esikäsiteltiin 5 μmHg :n alipaineessa ja korkeassa lämpötilassa (350 °C) kolmen tunnin ajan. Esikäsitelyn jälkeen näytteen massa punnittiin uudelleen ja asetettiin mittausyksikköön.

Mittaus perustuu kaasun adsorptioon kiinteän näytteen pinnalle. Mittaus tapahtuu nestetyössä -196 °C:ssa isotermisesti eli vakio­lämpötilassa. Mittauksen alussa laite muodostaa näyteputkeen hyvin pienen lähtöpaineen ja syöttää sen jälkeen typpikaasua pienissä erissä, kunnes haluttu ja ohjelmaan määritetty painetaso on saavutettu. Tuloksena saadaan mittausisotermi, joista voidaan laskea näytteen pinta-ala käyttämällä BET-menetelmää (kaava 7). (Anton Paar 2024.) Kuvassa 4 on nähtävillä pinta-alamittauksen isotermikäyrä sekä BET- menetelmällä määritetty pinta-ala.



KUVA 3. Micromeritics 3Flex pinta-ala- ja huokosanalysointiyksikkö.



KUVA 4. Pinta-alamittauksen isotermikuvaaja ja BET- menetelmällä laskettu pinta-ala tulos.

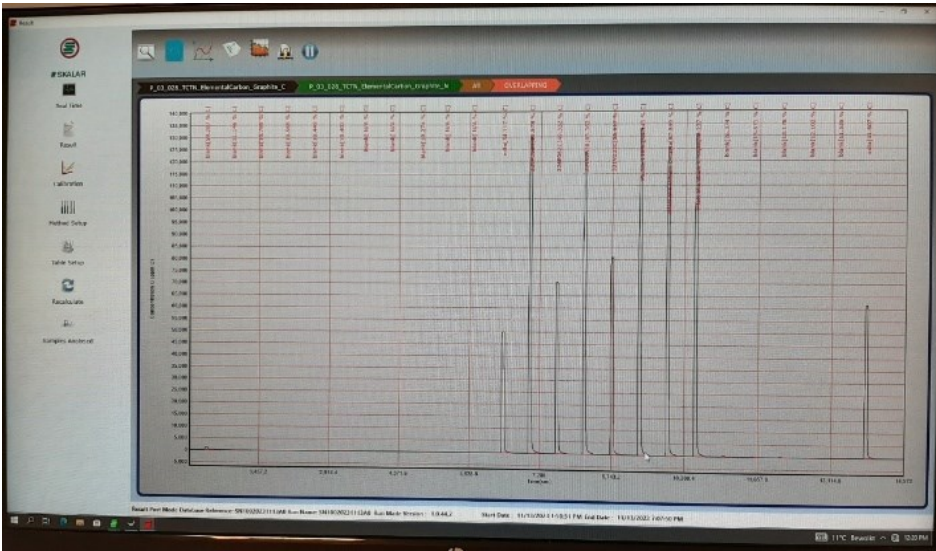
4.2.2 Kokonaishiilipitoisuuden määrittäminen

Kokonaishiilipitoisuuden (TC, total carbon) mittaaminen perustuu näytteen polttamiseen korkeassa lämpötilassa hapen läsnä ollessa. Tässä tutkimuksessa käytettiin Scalar Primacs -sarjan SNC-100 hiili- ja typpianalysaattoria (KUVA 5).



KUVA 5. Scalar Primacs -sarjan SNC-100 hiili- ja typpianalysaattori.

Yhdessä korkean lämmön (1200 °C) ja uuniin syötettävän erittäin puhtaan happikaasun (99,995 %) kanssa näytteestä palaa kaikki orgaaninen materiaali. Laite mittaa palamisreaktiossa syntyvissä palokaasuissa olevan hiilen määrän (hiilidioksidi). Palokaasut kulkeutuvat kantokaasun (helium) mukana puhdistimien läpi NDIR-detektorille (nondispersive infrared sensor), jonka antaman signaalin mukaan ohjelma piirtää kuvaajan eli piikin (peak, KUVA 6). Laite laskee hiilipitoisuuden piikin pinta-alaan ja näytteen massan suhteesta vertaamalla sitä kalibraatio-suoran tunnettuihin arvoihin.



KUVA 6. Hiilipitoisuuden mittauksessa syntyvät, näytteen hiilipitoisuutta kuvaavat piikit.

Kalibraatio-suora laaditaan punnitsemalla laitevalmistajan ohjeen mukaiset määrät glysiiniä ja mittaamalla ne. Laite muodostaa mittauksen perusteella kalibraatio-suoran, jonka tarkkuudesta kertovan korrelaatiokertoimen tulee olla luokkaa 0.9999. Kalibraatio-suoran toimivuus tarkistetaan etyleenidiamiinitetraetikkahapolla eli EDTA:lla, jonka kemiallinen kaava on $C_{10}H_{16}N_2O_8$. EDTA:n moolimassa (M_{EDTA}) on 292.2438 g/mol ja hiilen moolimassa (M_C) on 12.011 g/mol ja hiilimolekyylejä on EDTA:ssa kymmenen. Hiilen prosentuaalinen osuus EDTA:sta voidaan laskea siten kaavalla

$$C\% = 10 \times M_C / M_{EDTA} \times 100 \% \quad (8)$$

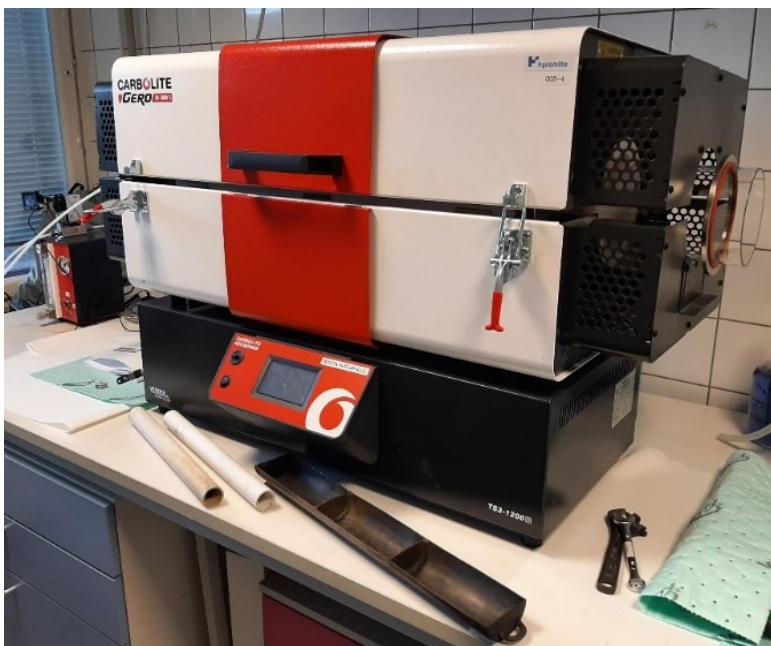
$$10 \times 12.011 \text{ g/mol} / 292.2438 \text{ g/mol} \times 100 \% = 41.099 \%$$

EDTA:n tunnettu hiilipitoisuus on 41.1 %.

(Skalar Primacs, 2022)

4.2.3 Raaka-aineen aktivoimiseen käytetty korkealämpöuuni

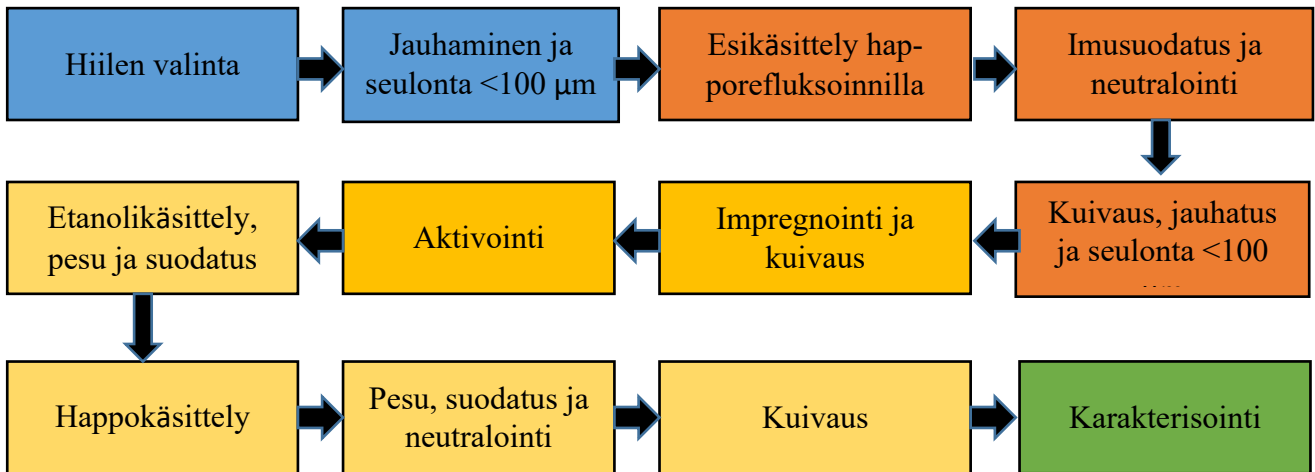
Materiaalin aktivoimiseen käytettiin putkimallista korkealämpöuunia Carbolite Gero TS3-1200 (KUVA 5). Uuniin voidaan ohjelmoida haluttu lämmitysnopeus ja pitoaika. Uunin sisäputki on joko keraaminen tai kvartsilasia. Aktivoitavan materiaalin voi laittaa suoraan sisäputkeen, jos materiaalia on satoja grammoja tai tilavuudellisesti paljon. Pienten määrien kohdalla, materiaalin voi laittaa pienempiin näyteputkiin tai kaukaloihin, joka ovat keraamisia tai ruostumattomasta teräksestä valmistettuja. Tutkimuksessa käytettiin isoa keraamista sisäputkea, jonka sisälle asetettiin keraaminen tai teräksinen kaukalo.



KUVA 5. Carbolite Gero korkealämpöuuni sekä aktivoinnissa käytetyt näyteputket ja –kaukalo.

4.3 Koesarjan toteutus

Suunnitelma jaettiin kolmeen koesarjaan aktivoitkemikaalin mukaan. Koesarjojen toteutus aloitettiin kaliumhydroksidilla, jonka jälkeen otettiin käyttöön sinkkikloridi ja viimeisenä fosforihappo. Kuviossa 1 on esitetty aktivointiprosessin vaiheet. Aktivointiprosessissa edettiin saatujen analyysitulosten perusteella muuttaen aktivoitkemikaalin ja hiilen massasuhdetta, partikkelikokoa, impregnoititapaa sekä aktivointiuunin lämpötiloja ja pitoaikoja. Prosessi kehittyi vaiheittensa osalta tutkimustyön edetessä useaan kertaan lopulliseen versioonsa.



KUVIO 1. Vuokaavio aktivointiprosessin eri vaiheista.

Aktivointikokeita tehtiin yhteensä 18 kappaletta. Taulukossa 1 on esitetty lopullisten toteutuneiden kokeiden aktivointiolosuhteet ja materiaalit. Taulukko ei siis kuvaa tutkimussuunnitelman mukaista koesarjaa. Näytteet nimettiin käytetyn aktivointikemikaalin, massasuhteen ja esikäsitelyn mukaan. KOH 1:4 pre tarkoittaa väkevällä typpihapolla esikäsiteltyä raaka-ainetta, johon impregnoitu kaliumhydroksidia massasuhteella 1:4 eli raaka-ainetta on 2 tai 5 g ja kaliumhydroksidia 8 tai 20 g. Keraamiputkien vaihtaminen teräksisiin kaukaloihin mahdollisesti raaka-aineen ja aktivointikemikaalin massojen kasvattamisen hieman suuremmiksi. Massasuhde pysyi samana. Koenumerot 1–5 olivat esikäsittelemätöntä raaka-ainetta. Näytteet 6–11 ja 13–18 oli käsitelty ennen aktivointia väkevällä typpihapolla. Koenumero 12 oli yksittäinen koe, jossa kokeesta numero 11 saatu hiilimateriaali impregnoitiin uudelleen kaliumhydroksidilla ja aktivoitiin. KOH-aktivoinnissa lämpötiloja vaihdeltiin 700–1000 °C välillä. Virtaus pidettiin vakiona jokaisessa kokeessa, lukuun ottamatta näytettä numero 1, jossa virtaus oli huomattavasti pienempi. Sinkkikloridiaktivoinnissa lämpötila pidettiin vakiona (600 °C). Pitoajat vaihtelivat yhdestä kuuteen tuntiin. Partikkelikokoa vaihdeltiin tutkimuksen edetessä ja päätyi lopulta alle 100 µm:iin.

TAULUKKO 1. Toteutuneen koesarjan aktivointiolosuhteet

Koe-numero	Näyte-ID	Lämpötila [°C]	Kaasuvirtaus [ml/min]	Pitoaika [h]	Partikkelikoko [µm]
1	KOH 1:1	700	10	2	710–1400
2	KOH 1:2	750	500	2	710–1400
3	KOH 1:4	750	500	2	710–1400
4	KOH 1:4	750	500	2	<50
5	KOH 1:4	1000	500	2	<50
6	KOH 1:1 pre	800	500	2	100–300
7	KOH 1:2 pre	800	500	2	100–300
8	KOH 1:4 pre	800	500	2	100–300
9	KOH 1:4 pre	1000	500	1	<100
10	KOH 1:4 pre	800	500	4	<100
11	KOH 1:4 pre	900	500	6	<100
12	Tupla-aktivointi (ajosta 11)	800	500	4	<100
13	ZnCl ₂ 1:1 pre	600	500	2	<100
14	ZnCl ₂ 1:2 pre	600	500	2	<100
15	ZnCl ₂ 1:4 pre	600	500	2	<100
16	ZnCl ₂ 1:1 pre	600	500	4	<100
17	ZnCl ₂ 1:2 pre	600	500	4	<100
18	ZnCl ₂ 1:4 pre	600	500	4	<100

Aktivointiprosessi aloitettiin valitsemalla tarkoitukseen sopiva tutkittava raaka-ainehiili, Carbon. Valinnan perusteena oli materiaalin korkea hiilipitoisuus sekä yrityksen prosessista syntyvän hiilen massaltaan suurin fraktio. Partikkelikoko valitun fraktion hiilellä oli 710–1400 µm ja mitattu hiilipitoisuus tarkoitukseen sopiva, yli 90 %. Ensimmäiset aktivointitestit tehtiin tästä partikkelikoosta, mutta myöhemmässä vaiheessa hiili jauhettiin ja seulottiin ensin alle 50 µm:n kokoon. Jauhamisen tarkoituksena oli homogenisoida ja kasvattaa näyttemateriaalin pinta-alaa, jolloin aktivointikemikaalin imeytyminen olisi tehokkaampaa. Näin hieno materiaali oli kuitenkin hankalaa käsitellä ja vaarana oli materiaalin kulkeutuminen kaasuvirran mukana reaktoriputkesta ulos. Parhaimmaksi vaihtoehdoksi päätettiin alle 100 µm:n partikkelikoko, jolloin materiaalin käsittely oli vielä suhteellisen helppoa eikä reaktoriputkesta uloskulkeutumisen vaara ollut enää niin suuri.

Prosessiin lisättiin ensimmäisten kokeiden (kokeet 1–5) jälkeen esikäsittelyvaiheeksi myös happokäsittely. Käsittelyn tarkoituksena oli rikkoa hiilen rakennetta niin, että käytetty aktivointikemikaali pystyisi tunkeutumaan tehokkaammin hiileen. Esikäsittely tehtiin refluksoimalla

hiiltä 1 tunti väkevässä typpihapossa (65 %). Happokäsittelyn jälkeen hiiltä pestiin kuumalla vedellä, kunnes suodatussuppilosta tuleva suodosvesi oli neutraalia. Pesun ja imusuodatuksen jälkeen hiiltä kuivattiin 12 tuntia lämpökaapissa 105°C:ssa. Kuivauksen jälkeen hiili oli valmis impregnointia varten. Tälle hiilimateriaalille annettiin tutkimuksessa nimeksi Carbon Pre.

Aktivointikemikaalin imeyttämässä käytettiin tutkimuksen alussa (kokeet 1–9) märkäimpregnointia eli aktivointikemikaali liuotettiin dekanterilasissa pieneen määrään vettä. Veden määrä pidettiin mahdollisimman pienenä, mutta kuitenkin riittävänä, ettei liuokseen jäänyt kemikaalia kiinteän muotoon. Kun aktivointikemikaali oli saatu liuotettua, seokseen lisättiin hiili. Aktivointikemikaalin ja hiilen suhde oli määritelty tutkimussuunnitelmassa 1:1, 1:2 ja 1:4. Hiilen määrä pidettiin vakiona (2 ja 5 g) ja aktivointikemikaalin määrä muuttui edellä mainituissa suhteissa. Seosta lämmitettiin magneettisekoituksessa dekanterilasissa lämpölevyllä 85 °C:ssa 180 minuuttia. Sekoituksen kierrosnopeus oli 250 rpm (rounds per minute). Käsittelyn jälkeen materiaali kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa. Materiaalin kuivaaminen osoittautui haastavaksi korkeampien aktivointikemikaalin pitoisuuksien kohdalla, koska materiaali ei kuivunut impregnoinnin jälkeen, vaikka kuivatusaikaa jatkettiin jopa kolminkertaiseksi. Reaktoriputkeen ei voinut laittaa märkää näytettä, koska vaarana oli materiaalin kulkeutuminen kaasulinjastoon. Tämän ongelman vuoksi siirryttiin kuivaimpregnointiin kokeista 10 lähtien. Kuivaimpregnoinnissa kiinteä aktivointikemikaali (sinkkikloridi tai kaliumhydroksidi) ja hiili sekoitettiin sellaisenaan keskenään tutkimussuunnitelman mukaisissa suhteissa. Impregnoinnin jälkeen seokset laitettiin reaktoriputkiin tai kaukaloon, ne punnittiin ja asetettiin aktivointiuuniin. Käytössä olleeseen korkealämpöuuniin asetettavan näytteen tuli olla suhteellisen kuivaa, jottei se pääse valumaan typpivirtauksen mukana putken poistopäähän. Tämän vuoksi koesarjan ulkopuolelle jätettiin nestemäisellä fosforihapolla aktivoitava hiili. Fosforihapolla impregnoitu hiili ei kuivunut lämpökaapissa riittävän kuivaksi pienimmälläkään massasuhteella vaan jäi parhaimmillaankin epähomogeeniseksi, löysäksi massaksi.

Aktivointikemikaalilla impregnoitun ja kuivatun hiilen aktivointi suoritettiin aktivointiuunissa inertin (reagoimaton) typpikaasun läsnä ollessa. Typpikaasuvirtauksella estettiin aktivoitavan materiaalin reagointi ilman hapen kanssa ja palaminen korkeassa lämmössä. Lämpötilat vaihtelivat 600–1000 °C:een välillä. Kaasun virtaus oli vakio, 500 ml/min. Pitoaikoja vaihdeltiin 1–6 tunnin välillä.

Aktivoinnin jälkeen, putkien jäähtyttyä, typpikaasun virtaus katkaistiin ja näyteputket poistettiin. Putket punnittiin ja sisältö tyhjennettiin dekanterilasiin. Kaliumhydroksidilla käsitelty hiili tyhjennettiin aina etanolia sisältävään dekanterilasiin. Tällä estettiin hyvin reaktiivisen kaliumin

jäämien reagoiminen ilman kosteuden kanssa ja sitä kautta mahdollinen hiilen syttyminen. Kun kuplinta etanolissa lakkasi, seos vakuumsuodatettiin ja huuhdeltiin ionivedellä. Hiili siirrettiin puhtaaseen dekanterilasiin, johon lisättiin noin 100 ml 1 M suolahappoliuosta. Näin hiilessä vielä olevat epäpuhtaudet ja kemikaalijäämät saatiin pestyä pois. Happopesun jälkeen seos vakuumsuodatettiin ja sitä pestiin samalla kuumalla vedellä niin kauan, että suodatussuppilosta tulevan veden pH oli 6–7. Hiili kerättiin huolellisesti talteen puhtaaseen dekanterilasiin ja kuivattiin lämpökaapissa vähintään yön yli, jonka jälkeen se oli valmis pinta-alamittausta varten. Aktivointimenetelmä oli samanlainen kummallakin aktivointikemikaalilla, lukuun ottamatta etanolikäsitelyä. Sinkkikloridiaktivoidulla hiilellä ei ollut samanlaista syttymisriskiä sen päästessä kosketuksiin ilman kosteuden kanssa.

4.4 Hiilituotteen karakterisointi

Karakterisoinneissa pääpaino oli pinta-alan määrittämisessä. Näytteiden kokonaispinta-alan määrittäminen tehtiin yrityksen omassa laboratoriossa Micromeritics 3Flex pinta-ala- ja huokosanalysointilaitteella. Tyhjä näyteputki korkkeineen punnittiin analyysivaa'alla ja putken massa merkittiin punnitustaulukkoon. Vähintään yön yli kuivattua hiiltä punnittiin näyteputkeen noin 200 mg ja putki suljettiin korkilla. Putki näyteineen punnittiin ja merkittiin niiden yhteinen massa ylös punnitustaulukkoon. Näyteputki asetettiin kaasunpoistoyksikköön ja valittiin laitteelta BET-mallin mukainen mittausohjelma. Tähän mittaukseen liitetyn kaasunpoisto-ohjelman tarkoituksena oli poistaa näytteen huokosista epäpuhtaudet, kuten ilma, mahdollinen kosteus sekä aktivoinnissa syntyneet kaasut ja muut epäpuhtaudet. Kaasunpoisto-ohjelman päätyttyä jäähtynyt näyteputki punnittiin ja merkittiin sen massa näytetaulukkoon. Näyteputki siirrettiin mittausyksikköön ja käynnistettiin BET-mallin mukainen mittausohjelma, johon oli määritetty 6 painepistettä. Ohjelman päätyttyä pystyttiin ohjelman muodostaman isotermikuvaajan perusteella määrittämään näytteen pinta-ala grammaa kohti (m^2/g). Jokainen näyte käsiteltiin samalla tavalla ja mittauksessa käytettiin samaa ajo-ohjelmaa ja laskutapaa.

Käsittelemättömälle hiilelle (Carbon) tehtiin kokonaishiilen määrittäminen raaka-aineen hiilipitoisuuden määrittämiseksi. Näytteet mitattiin yrityksen omassa laboratoriossa Skalar Primacs SNC-100 hiilianalysointilaitteella. Kuivauksessa paakkuuntunut hiili jauhettiin alle 1 mm raekokoon. Näytettä punnittiin näytepokkaaseen noin 50 mg. Näytepokka asetettiin näytekaruselliin, josta laite kuljetti sen automaattisesti 1200 °C:een hajotusuuniin. Näytteistä tehtiin kolme rinnakkaista mittausta, joista laskettiin keskiarvo.

Jokaisen kokeen aktivointiparametrit ja huomiot kirjattiin laboratoriapäiväkirjaan. Analyyseistä saadut tulokset kirjattiin sekä laboratoriapäiväkirjaan että sähköiseen muotoon Excel-tiedostoiksi. Sähköinen dokumentaatio tehtiin ja tallennettiin luotettavasti ja hyviä tutkimuskäytänteitä noudattaen toimeksiantajan tietojärjestelmiin.

5 TULOKSET

Tässä kappaleessa esitetään valikoiduin osin koesarjojen tuloksia. Aktivointikokeiden onnistumista arvioitiin vertaamalla niistä saatuja tuloksia aktivoimattomiin raaka-aineisiin eli nollanäytteisiin. Nollanäytteinä toimivat metaanin hajotusprosessista syntyvä, käsittelemätön hiili (Carbon) sekä väkevällä typpihapolla esikäsitelty hiili (Carbon pre). Aktivoidut hiilinäytteet nimettiin käytetyn aktivointikemikaalin, massasuhteen ja mahdollisen esikäsittelyn mukaan, kuten aiemmin mainittiin. Tulosten oikeellisuutta ja vertailukelpoisuutta on arvioitu pohdintakappaleessa jäljempänä. Ennen aktivointeja nollanäytteistä analysoitiin kokonaishiilipitoisuus, joka oli molemmissa yli 90 %.

Aktivointivaiheessa käytetyt keraamiset reaktoriputket eivät kestäneet vaativia olosuhteita vaan ne rikkoontuivat. Keraamisten putkien tilalle teetettiin hapon ja korkean kuumuuden kestävä teräsputket sekä suuremman näyte-erän käsittelyyn sopivat teräksiset kaukalot. Näiden teräsosien valmistusmittojen mukaan hidasti tutkimuksellista osuutta huomattavan paljon. Kokeet 1–9 tehtiin keraamisissa putkissa märkäimpregnoidulla hiilellä. Kokeissa 10–17 käytössä oli teräksiset näytekaukalot ja kuivaimpregnointi. Koska käytössä oli isommat näytekaukalot, kokeissa 11–17 hiilen massaa nostettiin kahdesta grammasta viiteen grammaan. Aktivointikemikaalin määrää kasvatettiin samassa suhteessa viiteen, kymmeneen ja kahteenkymmeneen grammaan. Koesuunnitelmassa mainittu fosforihappoaktivointi jätettiin tämän tutkimuksen ulkopuolelle, koska materiaalin kuivaaminen ei onnistunut.

5.1 Aktivointi kaliumhydroksidilla

Taulukossa 2 on esitetty nollanäytteiden sekä kaliumhydroksidilla (KOH) aktivoitujen hiilien pinta-alatulokset (BET SSA) m^2/g :ssa. Taulukossa on esitetty myös aktivointikokeiden prosessiolosuhteet, kuten typpikaasuvirtaus (ml/min), aktivointilämpötila ($^{\circ}\text{C}$), pitoaika tunteina (h) sekä näytteen partikkelikoko (μm). Näytteen 1 typpikaasuvirtaus oli poikkeuksellisesti 10 ml minuutissa ja lämpötila poikkeaa muista kokeista, joten näytteen tulos ei ole täysin vertailukelpoinen muiden tulosten kanssa. Nollanäytteinä toimineet Carbon ja Carbon pre saivat näyttenumerot 0 ja 00. Kunkin kokeen jälkeen analysoitiin hiilen pinta-ala ja arvioitiin kokeen onnistumista sekä prosessiparametrien säätämistä.

TAULUKKO 2. KOH-aktivoinnilla valmistetun hiilituotteen aktivointiolosuhteet ja pinta-aratulokset

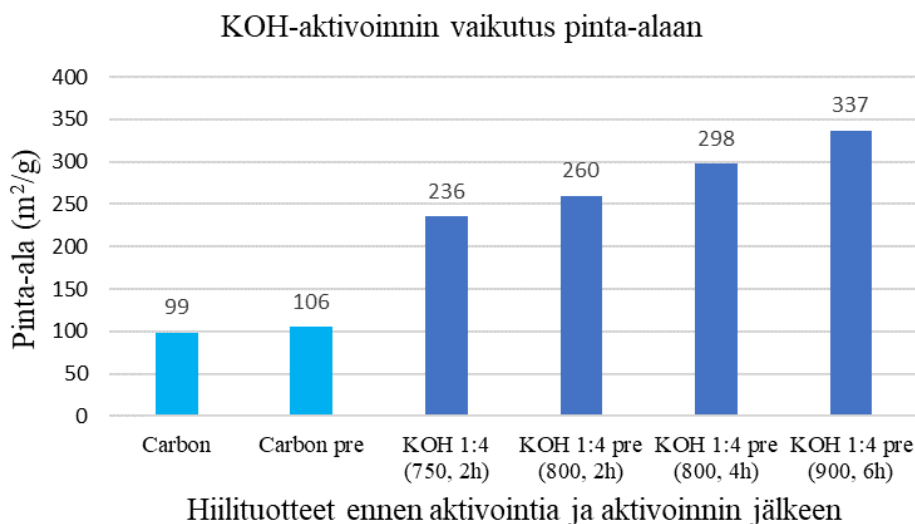
Näyte-numero	Näyte-ID	Virtaus [ml/min]	Lämpötila [°C]	Pitoaika [h]	Partikkelikoko [µm]	BET SSA [m ² /g]
0	Carbon	500			710–1400	99
00	Carbon pre	500			710–1400	106
1	KOH 1:1	10	700	2	710–1400	130
2	KOH 1:2	500	750	2	710–1400	114
3	KOH 1:4	500	750	2	710–1400	236
4	KOH 1:4	500	750	2	<50	204
5	KOH 1:4	500	1000	2	<50	282
6	KOH 1:1 pre	500	800	2	100–300	144
7	KOH 1:2 pre	500	800	2	100–300	222
8	KOH 1:4 pre	500	800	2	100–300	260
9	KOH 1:4 pre	500	1000	1	<100	225
10	KOH 1:4 pre	500	800	4	<100	298
11	KOH 1:4 pre	500	900	6	<100	337
12	Tupla-aktivointi (kokeesta 11)	500	800	4	<100	102

Lähtötilanteessa käsittelemättömän raaka-aineen pinta-ala oli 99 m²/g:ssa. Taulukossa 2 esitettyjen tulosten perusteella voitiin päätellä, että hiilen ja aktivoitkemikaalin massasuhteella oli merkitystä pinta-alan kasvuille. 1:2 massasuhteella pinta-ala nousi vain hieman (114 m²/g:ssa), mutta 1:4 massasuhteella pinta-alan kasvu oli selkeä (236 m²/g:ssa). Koe numero 4 osoitti, että materiaalin jauhaminen pienempään partikkelikokoon, pienensi pinta-alaa (204 m²/g:ssa) verrattuna karkeampaan materiaaliin, mutta lämmön nostaminen 1000 °C:een antoi sille jälleen korkeamman tuloksen (282 m²/g:ssa). Lämmöllä oli siis huomattava vaikutus. Alle 50 µm:n raaka-aineen valmistaminen oli kuitenkin hidasta ja materiaalin käsittely hankalaa, joten seuraavissa kokeissa otettiin käyttöön hieman suurempi partikkelikoko (100–300 µm).

Tutkimuksessa päätettiin kokeilla, vaikuttaako happokäsittely ennen impregnointia jollakin tavoin hiilen aktivointiin. Tulosten (kokeet 6–8) mukaan esikäsitteilyllä oli hieman vaikutusta. Raaka-aineiden pinta-aloissa ei ollut juurikaan eroa, mutta aktivoitun materiaalin pinta-ala suhteella 1:4 oli jonkin verran suurempi (260 m²/g:ssa) kuin esikäsittelemättömän materiaalin (236 m²/g:ssa). Tosin kokeissa 6–8 lämpötila oli 50 °C korkeampi kuin kokeissa 1–3. Tutkimuksen tässä vaiheessa huomattiin, että massasuhteella 1:4 saatiin suurin pinta-alan kasvu, joten kokeita jatkettiin sillä. Raaka-aineena oli esikäsitelty Carbon pre.

Kokeissa 9–11 tutkittiin lämpötilan ja pitoajan vaikutusta. Kokeessa 9 lämpötila nostettiin tuhanteen asteeseen ja pitoaika pudotettiin kahdesta tunnista tuntiin. Pinta-ala laski hieman ($225 \text{ m}^2/\text{g}$:ssa), joka osoitti sen, että lämmön nosto ei kompensoi suoraan pitoaikaa, jonka näyte on korkealämpöuunissa. Kokeessa 10 lämpötila palautettiin takaisin $800 \text{ }^\circ\text{C}$:een ja nostettiin pitoaika neljään tuntiin. Pinta-ala kasvoi $298 \text{ m}^2/\text{g}$:ssa ja oli myös suurempi kuin kokeessa 8, jossa ainoana erona oli puolet lyhyempi pitoaika. Pitoajalla oli siis pinta-alaa kasvattava vaikutus.

Teoriaosassa esitelyjen tutkimusten mukaan KOH-aktivoinnissa lämpötilat ovat yleensä $700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bosch ym. 2022, 300). Lozano-Castello ym. (2000, 742–745) olivat käyttäneet tutkimuksessaan aktivointilämpötilana $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ja Wu ym. (2004, 303–305) $780 \text{ }^\circ\text{C}$. Kokeessa 11 lämpötilaksi valittiin suositeltu maksimilämpötila $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ja asetettiin pitoajaksi 6 h. Koe antoi KOH-aktivointisarjan parhaimman tuloksen $337 \text{ m}^2/\text{g}$:ssa. Kokeessa 12 tutkittiin, mitä pinta-alalle tapahtuu, jos aktivointi tehdään kaksi kertaa. Materiaalina käytettiin kokeesta 11 saatua materiaalia. Tupla-aktivointi mitä ilmeisemmin rikkoi aiemmassa kokeessa syntyneen huokoisen rakenteen ja pinta-ala romahti takaisin nollanäytteiden pinta-alan tasolle. Koska korkea lämpö, pitkä pitoaika sekä korkea raaka-aineen ja aktivointikemikaalin suhde yhdessäkään eivät saaneet pinta-alaan kovin merkittävää kasvua. Kuviossa 2 on tulosten selkeyttämiseksi esitetty KOH-aktivoinnilla saavutetut merkittävimmät tulokset.



KUVIO 2. KOH-aktivoinnin vaikutus pinta-alaan.

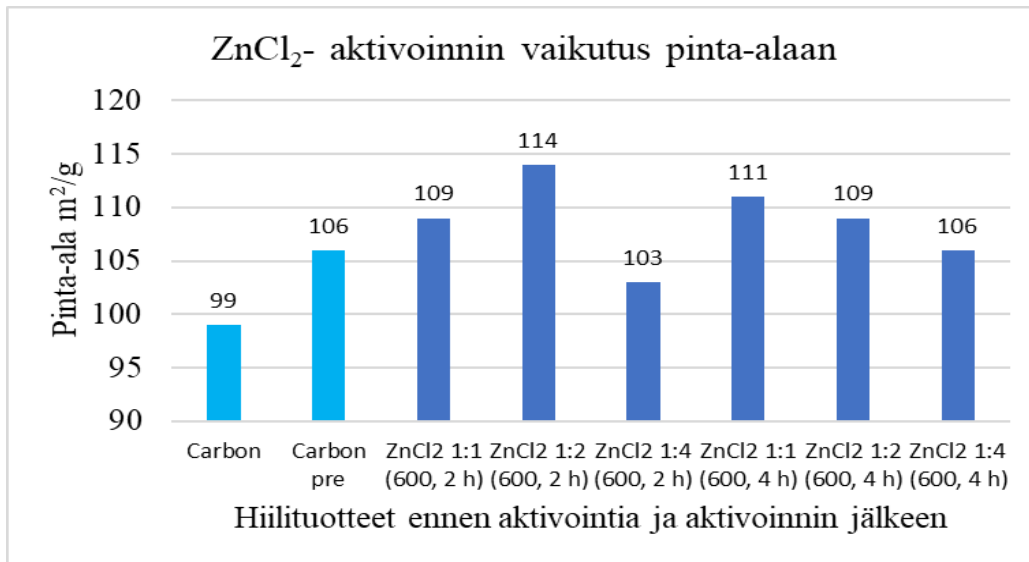
5.2 Aktivointi sinkkikloridilla

Sinkkikloridiaktivointi tehtiin isommilla materiaalimassoilla kuin KOH-aktivoinnit. Syynä tähän oli näytekaukalo, johon oli mahdollista laittaa suurempia määriä aktivoitavaa materiaalia. Koska suhteella 1:4 aktivoitavaa materiaalia ei saatu kuivattua, sekoitettiin raaka-aine ja aktivointikemikaali keskenään kuivana (kuivaimpregnointi). Teoriaosassa esitellyissä muissa tutkimuksissa sinkkikloridiaktivoinnit ovat tapahtuneet 400–800 °C:ssa (Spagnoli ym. 2017, 466–467; Varila ym. 2017, 8081, 8085; Bosch ym. 2022, 300–303). Koska samoissa tutkimuksissa on todettu lämpötilalla olevan vaikutusta pinta-alan kasvulle, valittiin heti alkuun matalan 400 °C sijaan korkeampi, 600 °C lämpötila. Taulukossa 3 ja kuviossa 3 on esitetty sinkkikloridiaktivoinnin toteutuneet kokeet sekä pinta-alatulokset. Näytteet on nimetty samalla logiikalla kuin KOH-aktivoinnin näytteet.

TAULUKKO 3. ZnCl₂-aktivoinnilla valmistetun hiilituotteen aktivointiolosuhteet ja pinta-alatulokset

Näyte-numero	Näyte-ID	Virtaus [ml/min]	Lämpötila [°C]	Pitoaika [h]	Partikkelikoko [mm]	BET SSA [m ² /g]
0	Carbon	500			710–1400	99
00	Carbon pre	500			710–1400	106
13	ZnCl ₂ 1:1 pre	500	600	2	<100	109
14	ZnCl ₂ 1:2 pre	500	600	2	<100	114
15	ZnCl ₂ 1:4 pre	500	600	2	<100	103
16	ZnCl ₂ 1:1 pre	500	600	4	<100	111
17	ZnCl ₂ 1:2 pre	500	600	4	<100	109
18	ZnCl ₂ 1:4 pre	500	600	4	<100	106

Taulukosta 3 nähdään, että kokeiden 13–15 pinta-alassa ei tapahtunut juurikaan muutosta nollanäytteisiin (Carbon ja Carbon pre) verrattuna edes suurimmalla raaka-aineen ja aktivointikemikaalin kohdalla (1:4). KOH-aktivoinnissa huomattiin, että pitoajan pidentämisellä oli pinta-alaa kasvattava vaikutus, joten pitoaikaa kasvatettiin seuraavassa testissä kahdesta neljään tuntiin. Pitoajan kasvattamisella ei tulosten mukaan ollut kuitenkaan merkitystä pinta-alan kasvulle suurimmallakaan massasuhteella (koe 18) vaan se oli sama kuin nollanäytteellä, aktivoimattomalla raaka-aineella (Carbon pre). Sinkkikloridiaktivoinnin koesarjaa ei jatkettu menetelmän ilmeisen tehottomuuden vuoksi enää pidemmälle.



KUVIO 3. ZnCl₂- aktivoinnin vaikutus pinta-alaan.

5.3 Aktivointi fosforihapolla

Fosforihappoaktivoiteja ei tehty tässä tutkimuksessa koesuunnitelmasta poiketen lainkaan.

Ongelmaksi muodostui aktivoitavan materiaalin saaminen impregnoinnin jälkeen niin kuivaksi, että sen siirtäminen keraamiseen reaktoriputkeen olisi ollut mahdollista. Liian märkä materiaali olisi voinut liikkua typpikaasuvirran mukana reaktoriputkessa ja pahimmassa tapauksessa tukkia kaasulinjan ulostulon.

6 POHDINTAA JA JOHTOPÄÄTÖKSET TULOXSISTA

Koesarja jäi suunniteltua lyhyemmäksi johtuen laiterikoista ja fosforihapon soveltumattomuudesta kyseiseen menetelmään. Kuitenkin kaksi kolmesta aktivointikemikaalista saatiin testattua ja tuloksia saatiin kohtuullinen määrä. Fosforihapon sijasta olisi voinut tehdä kokeita natriumhydroksidilla, mutta aiempien viivästysten ja laiterikkojen vuoksi sitä ei tehty. Sekä kaliumhydroksidi- että sinkkikloridiaktivoinnit aiheuttivat suurta räsitusta korkealämpöuunin keraamisille osille, minkä vuoksi keraamiset näyteputket vaihdettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin kaukaloihin. Putkien vaihtamisen vaikutusta kaukaloihin on vaikea arvioida.

Kaliumhydroksidilla saatiin pinta-alaa kasvatettua lähes 340 m²/g:ssa. Kasvanut pinta-ala indikoi huokoisuuden lisääntymistä. Aktivointikemikaalin ja hiilen massasuhteella oli selkeä huokoisuutta lisäävä vaikutus. Optimaalisin määrä oli tutkimuksen perusteella 1:4. Korkeammalla lämpötilalla ja pidemmällä pitoajalla oli myös vaikutusta pinta-alan kasvuun. Tämä kertoo siitä, että aktivointikemikaalilla oli aikaa reagoida raaka-aineen kanssa. Nämä tulokset ovat samansuuntaisia kuin mm. Lozano-Castello ym. (2000, 742–745) saivat tutkimuksessaan selville. Sinkkikloridin kohdalla muutokset pinta-alassa olivat hyvin pieniä, mistä voitiin päätellä sinkkikloridin olevan Carbonin aktivoimiseen tehoton aktivointikemikaali, vaikka se tutkimusten mukaan biomassapohjaisen materiaalin aktivoimiseen olikin sopiva (Bergna ym. 2022, 3–4; Varila ym. 2017, 8085; Spagnoli ym. 2017, 467).

Teoriaosassa kerrottiin kaliumhydroksidissa olevien K⁺- ionien pyrkimyksestä tunkeutua hiilen eri kerrosten väliin (interkaloituminen) (Bergna, Romar & Lassi 2018, 2). Carbonin aktivoimistulosten perusteella voi olettaa, ettei reaktio pääse tapahtumaan samalla tavoin tai se jää vajavaiseksi. Kaliumhydroksidin reagoiminen hiilen kanssa tapahtuu ilmeisimmin muualla kuin hiilikerrosten välissä, todennäköisimmin vain hiilen pintaosissa ja reunoilla. Syyn arvioiminen on hankalaa, mutta Carbonin kiderakenne saattaa olla järjestäytyneempää kuin biopohjaisen hiilimateriaalin, minkä vuoksi aktivointikemikaali ei pysty tunkeutumaan hiilen rakenteeseen. Rakenteen osittainen rikkominen voisi auttaa kaliumionien interkaloitumisen hiilikerrosten väliin. Raaka-aineen esikäsittely väkevällä typpihapolla ei kuitenkaan antanut tällaista vaikutusta.

Tässä tutkimuksessa kaasuvirtaus pidettiin vakiona eikä sitä muutettu tutkimuksen missään vaiheessa. Lozano-Castello ym. (2000, 742–745) tutkimus espanjalaisen antrasiitin KOH-aktivoimisesta osoitti

kaasuvirtauksella olevan suuri merkitys huokoisuuden muodostumiseen. Kaasuvirtauksen merkitys jäi Carbonin aktivoimisessa todentamatta ja antaakin aiheen lisätutkimukselle.

Tässä tutkimuksessa oli tarkoitus selvittää, sopivatko tunnetut ja yleisesti biomassan aktivoimiseen käytetyt kemialliset aktivointimenetelmät Carbonin aktivoimiseen. Tutkimuksen rajauksen takia raaka-aineille tai aktivoituille materiaaleille ei tehty tässä tutkimuksessa kuvantamisia esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Kuvantaminen voi antaa lisäinformaatiota hiilen rakenteesta, sen muuttumisesta ja huokoistumisesta aktivoinnin aikana. Lisätutkimuksia olisi syytä tehdä myös esikäsitellyn merkityksestä eli partikkelikoon, happokäsittelyn ja impregnoititavan merkityksestä aktivoimisprosessissa. Bosch ym. (2022, 300–303) olivat impregnoitivaiheessa käyttäneet ultraääntä, mitä voisi kokeilla myös Carbonin impregnoinnissa. Ultraääni voi edesauttaa aktivointikemikaalin tunkeutumista hiilen kerrosten väleihin ja rakenteisiin ja sitä kautta parantaa materiaalin huokoisuutta, kuten myös Bora ym. (2021, 16–17) ja Zhang ym. (2019, 207–211) tutkimuksissaan osoittivat. Myös hiilen pinnassa olevien toiminnallisten ryhmien olemassaolo olisi hyvä todentaa lisätutkimuksilla ja analyyseillä. Toiminnallisten ryhmien muuttuminen aktivoinnin aikana olisi mielenkiintoista selvittää, koska niillä on suuri merkitys hiilen adsorptiokykyyn, joka on aktiivihiihen tärkein ja tavoiteltavin ominaisuus.

Myös taloudellista näkökulmaa on syytä pohtia, vaikkei euromääräisiä laskelmia tässä tutkimuksessa tehtykään. Jos aktivointiprosessi ei ole taloudellisesti kannattava, ei yrityksen ole sitä luonnollisestikaan järkevää toteuttaa. Vaikka aktivoitavaa raaka-ainetta olisi runsaasti tarjolla, tutkimuksessa käytetyssä menetelmässä oli lukuisia työvaiheita, jotka lisäsivät aktiivihiihen valmistuskustannuksia. Menetelmässä tarvittiin myös useita erilaisia kemikaaleja, jotka osaltaan tekisivät suuremman kokoluokan prosessista kalliin. Osalla kemikaaleista oli lisäksi syövyttävä ominaisuus, mikä asettaisi haasteita laitteiston materiaalin valinnalle. Suuri korkealämpöuuni tai reaktori olisi arvokas investointi ja sen suuri energiankulutus tekisi käyttökustannuksista korkeat. Aktivointiprosessiin liittyvät materiaalin kuivaukset vaativat myös energiaa ja pesuvaiheissa käytetään runsaasti vettä. Taloudellisten näkökulmien lisäksi on tärkeää arvioida menetelmää myös ympäristön näkökulmasta. Aktivointiprosessissa käytettävät kemikaalit olivat suurimmaksi osaksi syövyttäviä ja jopa hengenvaarallisia hengitettyinä. Kemikaalijätteen hävittäminen vaarallisena jätteenä nostaisi prosessin kustannuksia. Prosessista syntyvän jätteen kierrätys omaan käyttöön lisäisi työvaiheita, mutta olisi periaatteessa mahdollista.

Vaikka tutkimuksella ei saatu luotua optimaalista menetelmää, jolla Carboniin saataisiin aktiivista pinta-alaa yhtä suuressa määrin kuin biomassapohjaiseen materiaaliin, se antoi runsaasti tietoa erilaisista aktivoimismenetelmistä ja -mahdollisuuksista. Teoriaosuutta laadittaessa löytyi useita tutkimuksia, joista sai ideoita jatkotutkimuksiin sekä käytetyn aktivointimenetelmän kehittämiseen Carbonin aktivoinnissa. Tutkimuksesta saatiin myös se tieto, ettei yleisesti tunnetuilla aktivointimenetelmillä pystytä aktivoimaan metaanin hajotuksesta syntynyttä hiiltä kuin osittain. Tutkimus lisäsi tietoa tämän tyyppisen hiilen aktivointiin liittyvistä haasteista ja osoitti hiilen rakenteen tutkimisella olevan suuri merkitys. Näiltä osin tutkimus vastasi alussa asetettuihin tutkimuskysymyksiin ja asetettuihin tavoitteisiin.

Erilaisten hiilimateriaalien, aktiivihiihen ja aktivointimenetelmien kirjo on hyvin laaja. Aktivointiprosesseissa on monta muuttujaa ja niiden optimaalinen yhteensovittaminen haastavaa. Erilaisten hiilimateriaalien ja aktivointimenetelmien tutkimisessa sekä niiden kehittämisessä ja optimoinnissa taloudellisesti kannattavaan ja ympäristöystävälliseen muotoon on tehtävänä vielä paljon mielenkiintoista työtä.

7 YHTEENVETO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia metaanin hajotusprosessista saatavan hiilimateriaalin aktivoimista yleisesti tunnetulla menetelmällä. Aktivointikemikaaleina käytettiin kaliumhydroksidia ja sinkkikloridia. Kaliumhydroksidiaktivoinnilla hiilimateriaalin pinta-ala saatiin kasvatettua noin kolminkertaiseksi, 100 m²/g:sta 340:een m²/g:aan. Tulos oli huomattavasti pienempi kuin biomassapohjaisten materiaalien aktivoimiseen liittyvissä tutkimuksissa, joissa pinta-ala saattoi olla jopa kymmenkertainen. Sinkkikloridilla ei pinta-alan kasvua saatu materiaaliin lainkaan.

Tutkimuksessa käytetty menetelmä ei ollut sellaisenaan soveltuva metaanin hajotuksesta syntyvän hiilen aktivoimiseen. Prosessi on lisäksi useine työvaiheineen ja suurine energiankulutuksineen kallis. Käytettävät kemikaalit ovat vaarallisia ja ne asettavat haasteita suuremman mittaluokan prosessilaitteiden materiaalin valintaan. Lisäksi kemikaalijätteen hävittämisestä tai uudelleen kierrättämisestä syntyy kustannuksia.

Metaanin hajotuksesta syntyvän hiilimateriaalin rakenteeseen ja pinnan toiminnallisiin ryhmiin keskittyvä tutkimus voi lisätä ymmärrystä aktivoinnissa tapahtuvista reaktioista ja hiilen rakenteen muutoksista. Ymmärryksen ja tiedon lisääntyminen voi mahdollistaa uusien aktivointimenetelmien kehittämisen ja korkealuokkaisen aktiivihiilen valmistamisen kestävästi ja taloudellisesti ympäristönäkökulma huomioiden.

LÄHTEET

- Ahmadpour, A., & Do, D. D. 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4), 471–479. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00204-9). Viitattu: 24.10.2023.
- Anton Paar, 2024. *BET-theory*. Saatavissa: <https://wiki.anton-paar.com/mx-es/teoria-de-bet/>. Viitattu: 2.4.2024.
- Bergna, D. 2019. *Activated Carbon from Renewable resources. Carbonization, activation and use*. Oulu: Oulun yliopisto. Acta Universitatis Ouluensis. C 725. Väitöskirja. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:9789526224121>. Viitattu: 30.9.2023.
- Bergna, D., Romar, H., Lassi, U. 2018. Physical activation of wooden chips and the effect of particle size, initial humidity, and acetic acid extraction on the properties of activated carbons. *C – Journal of Carbon Research*, 4(4), 66. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/c4040066>. Viitattu: 21.1.2024.
- Bergna, D., Varila, T., Romar, H., Lassi, U. 2022. Activated carbon from hydrolysis lignin: Effect of activation method on carbon properties. *Biomass and bioenergy*, 159, 106387. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106387>. Viitattu: 29.9.2023.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M. & Sillanpää, M. 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>. Viitattu: 24.10.2023.
- Bora, M., Benoy, S., Tamuly, J. & Saikia, B. 2021. Ultrasonic-assisted chemical synthesis of activated carbon from low-quality subbituminous coal and its preliminary evaluation towards supercapacitor applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104986. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104986>. Viitattu: 3.5.2024.
- Bosch, D., Back, J.O., Gurtner, D., Giberti, S., Hofmann, A. & Bockreis, A. 2022. Alternative feedstock for the production of activated carbon with ZnCl₂: Forestry residue biomass and waste wood. *Carbon resources conversion*, 5(4), 299-309. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.creon.2022.09.001>. Viitattu: 1.4.2024.
- Hycamite TCD Technologies Ltd., 2024. *Sustainable carbon*. Saatavissa: <https://hycamite.com/sustainable-carbon>. Viitattu: 4.3.2024.
- Kelola, K. 2022. *Kaikki mitä olet halunnut tietää hiilestä - ja vähän enemmänkin*. Helen, 27.5.2022. Saatavissa: <https://www.helen.fi/artikkelit/2022/hiili>. Viitattu: 4.4.2024.
- Kupila, R. 2021. *Catalytic conversion of furfural and glucose over activated carbon-supported metal catalysts*. Oulu: Oulun yliopisto. Acta Universitatis Ouluensis. C 815. Väitöskirja. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:9789526231594>. Viitattu: 30.9.2023.
- Lillo-Rodenas, D., Cazorla-Amoros, A, Linare-Solano, A. 2002. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into chemical activation mechanism. *Carbon*, 41(2), 267–275. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8). Viitattu: 21.1.2023.

Lozano-Castello, D, Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, A., Linare-Solano, A. 2000. Preparations of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, 39 (5). Saatavissa: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00185-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00185-8). Viitattu: 21.2.2024.

March, H. & Reinoso, F.R. 2006. *Activated Carbon*. Elsevier Science Ltd. Oxford, UK. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>. Viitattu: 17.3.2024.

Molina-Sabio M., Rodriques-Reinosa, F., Caturla, F., Sellés, M.J. 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33(8), 1105-1113. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00059-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00059-M). Viitattu: 6.4.2024.

Mordor Intelligence, 2024. *Europe Activated Carbon Market Size & Share Analysis – Growth Trends & Forecasts (2024-2029)*. Raportti. Saatavissa: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-activated-carbon-market>. Viitattu: 4.4.2024.

Neova group, 2024. *Aktiivihiihi*. Saatavissa: <https://www.neova-group.com/fi/tuotteet/aktiivihiihi/#e376c877>. Viitattu: 4.4.2024.

Oulun yliopisto, 2024. *Tutkimuslaitteet*. Saatavissa: <https://www oulu.fi/fi/tutkimus/tutkimusinfrastruktuurit/materiaalianalyysikeskus/tutkimuslaitteet>. Viitattu: 3.4.2024.

Perkin Elmer, 2024. *2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis*. CHNS/O-laiteopas. Saatavissa: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_2400_SeriesII_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf. Viitattu: 4.4.2024.

Prabowo, J., Lai, L., Chivers, B., Burke, D., Dinh, A., Ye, L., Wang, Y., Wang, Y., Wei, L & Chen, Y. 2024. Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: Current understandings and recent progress. *Carbon*, 216, 118507. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118507>. Viitattu: 4.4.2024.

Pulkkinen, M. 2010. *Aktiivihiihiin aktiivointi, regenerointi ja käyttö*. Kokkola: Centria ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201101111202>. Viitattu: 30.9.2023.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, L. A., Rouquerol, J. & Siemieniowska, T. 1985. *International union of pure and applied chemistry physical chemistry division reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, 57(4), 606. Saatavissa: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>. Viitattu: 24.10.2023.

Skalar Primacs, 2022. PrimacsSNC original usermanual. Viitattu: 15.3.2024.

Spagnoli, A., Giannakoudakis, D. & Bashkova, S. 2016. Adsorption of methylene blue on cashew nut-shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of molecular liquids*, 229, 465-471. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>. Viitattu: 1.4.2024.

Statista, 2023. *Leading activated carbon exporting countries worldwide in 2021, based on value*. Raportti. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/1296584/global-activated-carbon-export-value-by-country/>. Viitattu 17.3.2024.

Varila, T. 2017. Activated Carbon production from Peat using $ZnCl_2$: Characterization and Applications. *BioResources*, 12(4), 8078–8092. Saatavissa: <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.8078-8092>. Viitattu: 30.9.2023.

Wu, F-C., Tseng Ru, L-C., Hu, C-C & Wang, C-C., 2005. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 144(1), 302-309. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.020>. Viitattu: 1.4.2024.

Yakout, M. & Sharaf El-Deen, G. 2016. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*, 9(2), 1155-1162. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>. Viitattu 1.4.2024.

Zhang, Z., Liu, X., Li, D., Lei, Y., Gao, T., Wu, B., Zhao, J., Wang, Y., Zhou, G. & Yao, H. 2019. Mechanism of ultrasonic impregnation on porosity of activated carbons in non-cavitation and cavitation regimes. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 51, 206–213. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.024>. Viitattu: 3.5.2024