
PYROLYYSIHILEN TEOLLINEN HYÖTYKÄYTTÖ



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö

Ympäristötekniologia

Hämeenlinna, kevät 2014

Jani Kinnunen



VISAMÄKI

Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikka

Tekijä	Jani Kinnunen	Vuosi 2014
Työn nimi	Pyrolyysihiilen teollinen hyötykäyttö	

TIIVISTELMÄ

Selvitin pyrolyysihiilen teollisen hyötykäytön mahdollisuuksia Valkeakoskella sijaitsevan Peatec Oy:n pyynnöstä. Peatec Oy valmistaa ajoneuvonrenkaista pyrolyysillä mm. hiilimustaa, jolle yritys etsii teollisia hyötykäytön sovelluksia. Tein selvitystyön käyttäen laajaa kansainvälistä tutkimusmateriaalia aiheesta ja olin yhteydessä useisiin kumi- ja muovialan yrityksiin selvittääkseni heidän tarpeitaan hiilimustan suhteen.

Käytettyjen ajoneuvonrenkaiden hyötykäytölle on kehitetty monenlaisia käyttökohteita, mutta renkaat soveltuvat erinomaisesti kemiallisen rakenteensa vuoksi hyödynnettäväksi pyrolyysin raaka-aineena. Silloin renkaiden suuri hiilipitoisuus ja muut ainesosat saadaan hyödynnettyä energian, hiilimustan, öljyn ja teräksen tuottamiseen.

Hiilimusta on maailman yleisempien teollisuuden käyttämien kemikaalien joukossa, ja sen ominaisuuksia hyödynnetään laajasti kumi-, muovi- ja väriainesovelluksissa sekä lukuisissa muissa sovelluksissa kuten aktiivihielessä. Pyrolyysillä tuotettu hiilimusta poikkeaa hieman kaupallisista hiilimustista, jotka on valmistettu öljystä tai kaasusta. Pyrolyysillä tuotetun hiilimustan pienempi hiilipitoisuus sekä sen sisältämät epäpuhtaudet vaikuttavat sen käyttöön ja hyödyntämiseen raaka-aineena. Sen soveltuvuutta erilaisten tuotteiden raaka-aineena on tutkittu laajasti maailmalla ja lupaavimpia käyttökohteita löytyy muovituotteiden ja aktiivihieksen valmistuksesta. Sitä voidaan myös hyödyntää musteiden ja maalien pigmenttinä sekä asfaltin lisäaineena. Pyrolyysillä valmistetun hiilimustan noin 91 %:n hiilipitoisuus rajoittaa sen käyttöä vaativimmissa kumiteollisuuden tuotteissa, mutta sen käyttöä joihinkin sovelluksiin olisi mahdollista hyödyntää. Pyrolyysillä tuotetun hiilimustan laatu kuitenkin riippuu paljon käytetystä laitteistosta, prosessiolosuhteista sekä raaka-aineena käytettävän kumin koostumuksesta. Hiilimustan jatkojalostuksella voidaan vaikuttaa merkittävästi sen lopullisiin ominaisuuksiin sovelluksissa.

Yritykset, joihin olin yhteydessä, olivat kiinnostuneita kierrätetystä raaka-aineesta valmistetusta hiilimustasta ja sen hyödyntämismahdollisuuksista teollisuuden sovelluksissa. Tämä vaatii yhteistyötä yritysten kanssa, jotta hiilimustalaadut saadaan jatkojalostettua kyseistä sovellusta vastaavaksi.

Avainsanat Pyrolyysi, hiilimusta, autonrenkaat, aktiivihieksi

Sivut 62 s. + liitteet 3 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Environmental Technology
Environmental Technology

Author	Jani Kinnunen	Year 2014
Subject of Bachelor's thesis	Possibilities in industrial use of pyrolysis carbon	

ABSTRACT

From the request of Peatec Oy located in Valkeakoski, I examined the possibilities an industrial use of pyrolysis carbon. Peatec Oy produces carbon black out of vehicle tires using pyrolysis, and the company is now searching for applications of an industrial use of it. In my research project, I used wide literature on this issue and I contacted several companies in the rubber and plastics industry to find out their needs for carbon black.


Many different purposes have been developed for using secondhand vehicle tires, but they can very well be used as raw material for pyrolysis because of their chemical structure. With pyrolysis, the high carbon concentration and other ingredients in the raw material can be utilized for producing energy, carbon black, oil and steel.

Carbon black is one of the most common industrial chemicals in the world, and its features are widely used in rubber, plastic and colourant applications as well as in several other applications, such as activated carbon. Carbon black produced with pyrolysis differs to some extent from commercial carbon black which is produced out of oil or gas. Smaller carbon concentration and contaminants in carbon black produced with pyrolysis affect its use and utilization as raw material. Its applicability as raw material for different kinds of products has been studied extensively all over the world, and the most promising purposes for its use are found in the production of plastic products and activated carbon. It can also be used as pigment in inks and paints as well as an additive in asphalt. The 91% carbon concentration in carbon black produced with pyrolysis sets limits to its use in more demanding products of rubber industry, but it could be utilized for some applications. The quality of carbon black produced with pyrolysis, however, depends considerably on the equipment used, the process conditions and the composition of rubber used as raw material. The final quality of carbon black in applications can be improved significantly by further processing.

The companies I contacted were interested in carbon black produced out of recycled raw material and in its use in industrial applications. However, this would demand cooperation with companies to get the different qualities of carbon black processed to correspond to the application in question.

Keywords Pyrolysis, carbon black, tires, activated carbon.

Pages 62 p. + appendices 3 p.



SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
1.1	Taustaa	1
1.2	Työn tarkoitus	2
1.3	Selvityksen tekeminen.....	2
2	PEATEC OY	2
3	RENKAIDEN KIERRÄTYS	3
3.1	Käytettyjen renkaiden hyödyntäminen.....	3
4	PYROLYYSIPROSESSI JA SEN RAAKA-AINEET	7
4.1	Pyrolyysiprosessi.....	7
4.2	Lämpötilan vaikutus pyrolysoitumisprosessiin.....	9
4.3	Pyrolyysilaitteistoja.....	11
4.3.1	Kaasupetireaktori.....	12
4.3.2	Rotaatio-uunipyrolyysilaitteisto	12
4.3.3	Liikkuva kaskadipeti reaktori	13
4.3.4	Ruuvipyrolysaattori	13
4.4	Käytettävät raaka-aineet	14
4.4.1	Kumi	14
4.4.2	Muovi	15
4.4.3	Bioraaka-aine.....	17
4.4.4	Yhdyskuntajäte	19
5	PEATEC OY:N PYROLYYSI PROSESSI.....	20
5.1	Prosessikuvaus	20
5.2	Raaka-aineet	20
5.3	Pyrolyysissä syntyvät tuotteet	21
5.3.1	Ölly	21
5.3.2	Hiilimusta	22
5.3.3	Teräs	22
5.3.4	Etaani ja metaani	22
5.3.5	Muut mahdollisesti hyödynnettävät aineet.....	22
6	HIILIMUSTAN VALMISTUS, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖ.....	23
6.1	Hiilimustan valmistus.....	23
6.1.1	Uunimusta (Furnace black)	25
6.1.2	Terminenmusta (Thermal Black)	26
6.1.3	Lamppumusta (Lampblack).....	26
6.1.4	Asetyleenimusta (Acetylene black).....	27
6.1.5	Channel black	27
6.2	Hiilimustien kapasiteetti, tuotanto ja kulutus.....	28
6.3	Hiilimustan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.....	30
6.3.1	Hiilimustapartikkelin koko	31
6.3.2	Epäpuhtaudet	34
6.3.3	Pinta-ala.....	34

6.3.4	Rakenne	35
6.3.5	Epäorgaaniset epäpuhtaudet	38
6.3.6	Polyaromaattiset hiilivedyt	38
6.3.7	Kosteuspitoisuus	38
6.3.8	Hienoaines	39
6.3.9	Pellettien kovuus	39
6.3.10	Pinta-aktiivisuus	39
6.4	Hiilimustapartikkelien jauhatus.....	39
6.5	Hiilimustan käyttö	41
6.5.1	Muoviteollisuus	42
6.5.2	Kumiteollisuus.....	43
6.5.3	Aktiivihiili	45
6.5.4	Väriaineteollisuus	46
6.5.5	Käyttö polttoaineena.....	46
6.5.6	Asfaltin parannusaine	47
6.5.7	Muut sovellukset	47
7	PYROLYYSIHIILEN TEKNILLISEN HYÖTYKÄYTÖN SELVITTÄMINEN ...	48
7.1	Hiilimustan laatuparametrit muovituotteille	48
7.1.1	Väri	49
7.1.2	Kiilto.....	50
7.1.3	Reologia.....	50
7.1.4	UV-säteilyn kestävyys	50
7.1.5	Sähkönjohtavuus.....	51
7.1.6	Fysikaaliset ominaisuudet	52
7.2	Renkaista valmistettu aktiivihiili.....	53
7.2.1	Aktiivihiilen adsorbenttien käyttö veden käsittelyssä	55
7.2.2	Kaasun varastointi	56
7.2.3	Kaasun puhdistus	56
7.3	Yritysten vaatimukset hiilimustalle.....	56
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	58
	LÄHTEET	60

- Liite 1 Hiilimustalaadut ASTM luokituksen mukaan, sekä niille tyypillisiä ominaisuuksia.
- Liite 2 Pyrolyysiprosessissa muodostuneiden tuotosten kemialliset pitoisuudet
- Liite 3 Pyrolyysiprosessissa muodostuneen tuhkan kemialliset pitoisuudet

1 JOHDANTO

1.1 Taustaa

Tilastojen mukaan joka vuosi noin 9 miljoonaa tonnia käytettyjä autonrenkaita hävitetään maailmanlaajuisesti. Autojen määrän ennustetaan lisääntyvän vuosittain 70 miljoonalla, jolloin käytettyjen renkaiden määrän lisääntyminenkin on suhteessa tähän kasvumäärään. Tästä aiheutuu merkittäviä ympäristöhaittoja, sillä vaikka käytettyjä autonrenkaita hävitetäänkin yleisesti maanparannusaineena, niin merkittävä osa renkaista päätyy kaatopaikoille, joista monet ovat epävirallisia. Ympäristössä olevat renkaat edistävät ympäristöhaittoja sekä malariaa, sillä ne antavat moskiit-tohyttyselle ihanteellisen lisääntymisympäristön. Lisäksi ne aiheuttavat suuren riskin laajamittaisille rengaspaloille, joista syntyy merkittäviä savukaasuongelmia lähiseudulle. Renkaiden palamisesta muodostuu vakava ympäristö- ja terveyshaitta. Renkaiden palamisessa muodostuu myrkyllisiä kaasuja, jotka sisältävät benzo(a)pyreeniä, bentseeniä, lyijyä, sinkkiä ja useita aromaattisia orgaanisia yhdisteitä.

Renkaita voidaan uusiokäyttää sellaisenaan esim. maantäyteaineena tai silputtuna maanteidenrakennusaineena. Renkaiden lämpöarvo on jopa korkeampi kuin hiilen, joten kumirengas on hyvä vaihtoehtoinen polttoaine lämpövoimaloille tai vastaaville. Renkaiden poltolla on kuitenkin omat haasteensa voimaloille. Ympäristöhaitat tulee ottaa huomioon sillä renkaidenpoltosta muodostuu haitallisia yhdisteitä kuten, NO_x, CH_x ja SO_x sekä raskasmetalleja kuten sinkkiä jne.

Renkaiden tertiäärinen kierrätys olisi kuitenkin järkevämpää. Tertiäärinen kierrätys pitää sisällään sekä kemiallisen että raaka-ainekierrätyksen. Kemiallinen kierrätys muuttaa materiaalin kemiallista rakennetta siten, että tuloksena syntyneet kemikaalit voidaan käyttää uudelleen alkuperäisen materiaalin valmistamiseen. Raaka-ainekierrätys puolestaan muuttaa materiaalin kemiallista rakennetta ja syntyneet kemikaalit voidaan käyttää muussa tarkoituksessa kuin alkuperäisen materiaalin valmistamiseen. Näitä tuotteita voidaan käyttää syöteaineina monissa teollisuuden jatkojalostusprosesseissa tai polttoaineina.

Renkaiden hyötykäytölle Suomessa näyttää olevan lisätilausta, sillä vuodesta 2007 käytettyjen renkaiden varasto-osuus on kasvanut selvästi. Renkaiden hyödyntämistä pyrolyysiprosessin raaka-aineena on tutkittu paljon ja saatu hyviä tuloksia, joissa renkaiden lämpöarvo ja renkaiden sisältämät raaka-aineet saadaan hyödynnettyä järkevästi. Yleisesti voidaan olettaa että rengas tuottaa pyrolyysiprosessissa noin 45 % öljyä, 10 % kaasua, 10 % terästä ja 35 % hiiltä. Prosessista saatu kaasu hyödynnetään prosessissa tarvittavan lämmön kehittämiseen. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)

1.2 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli selvittää Peatec Oy:n pyrolyysilaitoksen ajoneuvonrenkaista pyrolyysilla tuotetun hiilimustan hyödyntämismahdollisuuksia teollisuuden eri toimialueiden sovelluksissa.

Hiilimusta on kemianteollisuudessa yleisesti käytetty raaka-aine, mutta renkaista valmistetun hiilimustan laatu poikkeaa kaupallisista hiilimustista lähinnä hiilipitoisuutensa ja epäpuhtauksiensa osalta. Pyrolyysihiili on lämpöarvoltaan erinomainen polttoaine energialaitoksille, mutta ensisijaisesti olisi tärkeämpää hyödyntää sitä raaka-aineena teollisuuden tuotteissa. Tämän vuoksi työssä pyritään selvittämään Peatec Oy:n valmistaman hiilimustan potentiaalisimmat teollisuuden hyödyntämiskohteet sekä ominaisuudet, joita eri sovellukset vaativat hiilimustan osalta. Renkaista valmistetun hiilimustan hiilipitoisuus rajoittaa sen käyttöä kumiteollisuuden tuotteissa, joten työn painoarvo painottuu muihin hyödyntämiskohteisiin.

1.3 Selvityksen tekeminen

Työn aiheeseen perehdyin tutustumalla Peatec Oy:n Valkeakoskella sijaitsevaan pilotlaitokseen sekä perehtymällä kirjoista ja internetistä löytyvään laajaan alan tutkimus-aineistoon. Aikaisempi työkokemukseni Nokian Renkailla renkaiden valmistuksessa auttoi ymmärtämään renkaiden kemialla ja sen hyödyntämistä pyrolyysiprosessissa. Selvittääkseni teollisuuden tarpeita ja halukkuutta käyttää renkaista valmistettua hiilimustaa olin yhteydessä sähköpostitse useisiin kemianalan yrityksiin sekä kävin henkilökohtaisesti tapaamassa yritysten edustajia alihankintamessuilla Tampereella.

2 PEATEC OY

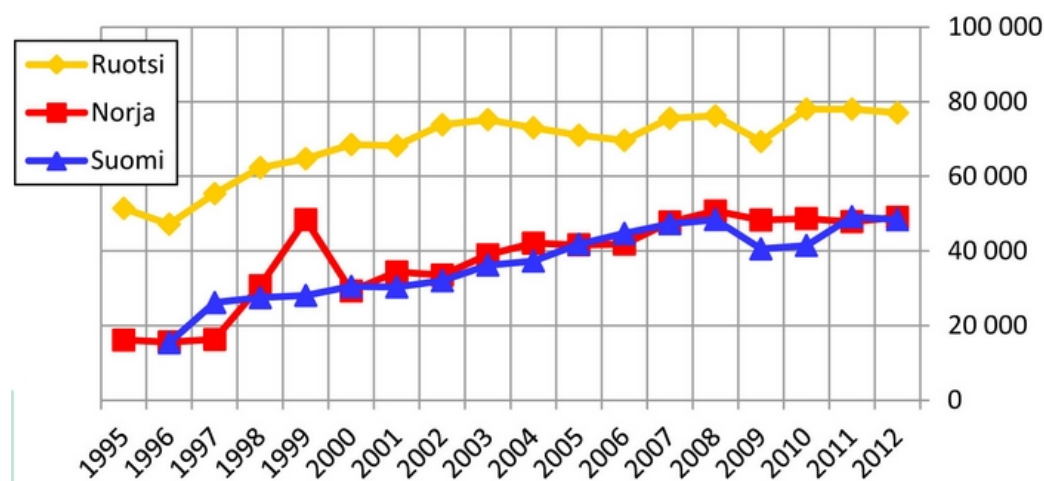
Peatec Oy on 2008 perustettu matalan lämpötilan pyrolyysiin perustuva ympäristö- ja energiatekniikkaan erikoistunut yritys Valkeakoskella, mikä käyttää raaka-aineenaan käytettyjä ajoneuvojenrenkaita sekä muuta kumi-jätettä. Tällä hetkellä toiminnassa on pilot-tuotantolaitos, jossa on tehty testiajoja varsinaista tuotantolaitosta varten.

Yrityksen tarkoituksena on rakentaa Valkeakoskelle UPM-Kymmenen Tervasaaren tehdasalueelle ensimmäisessä vaiheessa kaksilinjainen tuotantolaitos, jonka vuosittaisena kapasiteettina olisi käyttää 20 000 tonnia rengasjätettä. Myöhemmässä vaiheessa on tarkoituksena rakentaa lisälinjasto, jonka kapasiteetti olisi 10 000 tonnia rengasjätettä. Lisäksi voidaan hyödyntää jo olemassa olevaa pilotlaitteistoa, jossa voidaan suorittaa koeajoja uusien raaka-aineiden hyödyntämiseksi prosessissa, sekä optimoida prosessiajoja. Pilotlaitteiston kapasiteetti on 1000 tonnia rengaspilkettä vuodessa. Tulevaisuudessa selvitetään mahdollisuutta hyödyntää prosessin raaka-aineina kumin ohella myös muoviva, puuhaketta, olkea, maatalouden lantaa ja turvetta.

3 RENKAIDEN KIERRÄTYS

Suomessa renkaiden kierrätys toteuttaa jätelakia (646/2011) ja siihen liituvää valtioneuvoston asetusta, joiden mukaan renkaidentuottajat ovat velvollisia huolehtimaan markkinoille toimittamiensa renkaiden kierrätyksestä itse tai siirtämällä vastuunsa sopimuksella tuottajayhteisön hoidettavaksi. Renkaiden keräyksestä ja kierrätykseen toimittamisesta on vastannut 1.1.2007 alkaen Kuusakoski Oy, Suomen Rengaskierrätys Oy:n alihankkijana. Ajoneuvorenkaiden kierrätys rahoitetaan uusien renkaiden oston yhteydessä kuluttajalta perittävällä kierrätysmaksulla. Kierrätysmaksu määräytyy rengastyypin mukaan.

Tuoreen selvityksen mukaan Pohjoismaat ovat edelläkävijöitä tuottajavastuuseen perustuvan rengaskierrätyksen kehittämisessä. Suomessa, Ruotsissa ja Norjassa käytöstä poistettujen renkaiden hyödyntämisaste oli vakiintunut yli 90 prosentin tasolle jo vuosituhaten vaihteessa, kun se oli Euroopassa keskimäärin vain 50 prosentin tasolla. Vuonna 2011 käytetyistä renkaista hyödynnettiin Euroopassa peräti 95 prosenttia. Kuvassa 1 on esitetty Suomessa, Norjassa ja Ruotsissa käytettyjen ajoneuvojen renkaiden keräysmäärät. (Rengaskierrätys Oy.)



Kuva 1. Käytettyjen ajoneuvorenkaiden keräysmäärät tonneina vuodessa Suomessa, Ruotsissa ja Norjassa (Rengaskierrätys Oy).

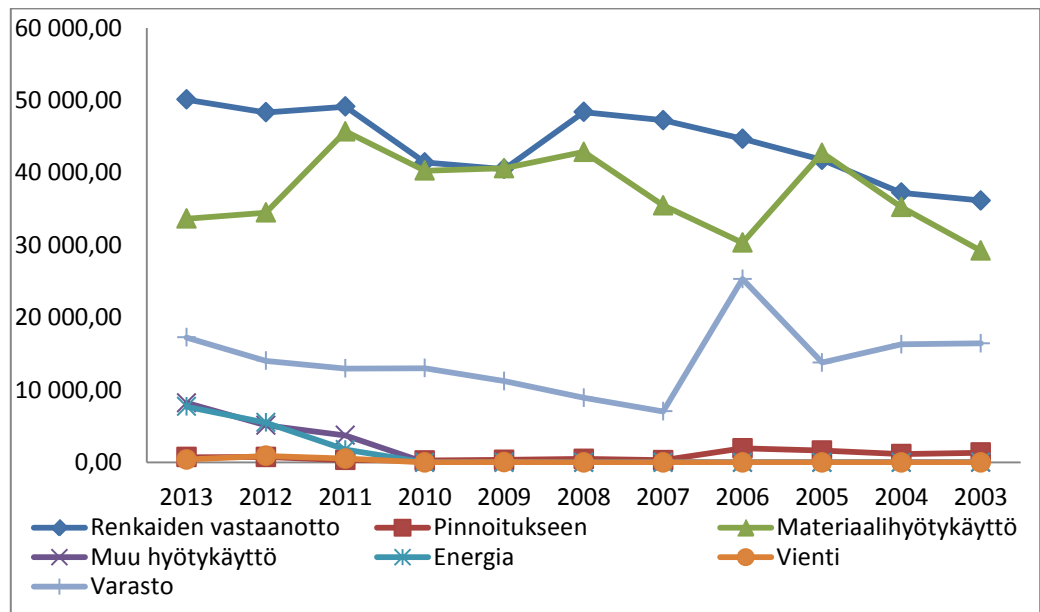
Vuosittain maassamme poistuu käytöstä noin 50 000 tonnia renkaita (vuoden 2013 keräysmäärä oli 50 111 tonnia), mikä vastaa kappaleiksi muutettuna noin 6 miljoonaa henkilöauton rengasta. Lähes koko vuotuinen määrä kerätään kierrätykseen ja uusiokäyttöön, hyödyntämisaste on jo vuosia ollut yli lain asettaman tavoitteen. Heinäkuussa 2013 voimaan tullut uusi valtioneuvoston asetus (527/2013) käytöstä poistettujen renkaiden erillis-keräyksestä ja hyödyntämisestä nostaa hyödyntämisvelvoitteen 90:stä 95 prosenttiin vuoteen 2015 mennessä. (Rengaskierrätys Oy.)

3.1 Käytettyjen renkaiden hyödyntäminen

Käytöstä poistetut renkaat luokitellaan jätteeksi, mikä tuo kierrätysprosessihin turhaa byrokratiaa ja lisäkustannuksia. Jätelainsäädäntö tarjoaa kui-

tenkin mahdollisuuden jätestatuksen päättymiseen, mikäli materiaali täyttää tietyt kriteerit käyttötarkoituksen ja kysynnän, teknisten vaatimusten ja standardien sekä ympäristö- ja terveysvaikutusten osalta.

Suomessa renkaista noin 95 % päätyy hyötykäyttöön, ensisijaisesti pääasiallisesti tien- ja maanrakennuskohteisiin ja pinnoitukseen sekä toissijaisesti energiatuotantoon. Kuvassa 2 on selvitetty käytettyjen ajoneuvon renkaiden vastaanotto ja niiden käyttö Suomessa vuosina 2003-2013. Siitä huomataan, että käytettyjen renkaiden määrät ovat kasvaneet tasaisesti muutamaa vuotta lukuun ottamatta. Hyötykäyttö materiaalina on pienentynyt ja energiakäyttö lisääntynyt viime vuosina. Renkaiden hyötykäytölle näyttää olevan lisätilausta, sillä vuodesta 2007 käytettyjen renkaiden varasto-osuus on kasvanut selvästi. (Rengaskierrätys Oy.)

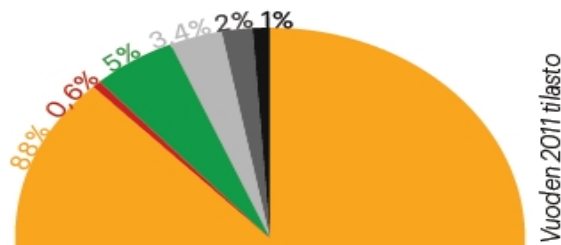


Kuva 2. Käytettyjen renkaiden vastaanotto ja hyödyntäminen Suomessa vuosina 2003-2013 (Rengaskierrätys Oy).

Pohjoismaita vertailtaessa renkaidenhyötykäytössä vuoden 2011 kierrätys-tilastojen mukaan Suomessa (kuva 3) ja Norjassa suurin osa renkaista hyödynnettiin materiaalina, lähinnä maanrakennustarpeisiin. Ruotsissa merkittävin osa käytettiin energialähteenä, mutta jatkossa hyötykäytössä painottuu myös urheilukenttärakentaminen uuden granulointitehtaan myötä. (Rengaskierrätys Oy.)

Renkaat hyötykäyttöön

● maarakennus	45 719
● pinnoitus	325
● räjäytysmatot	2 685
● energia ja pyrolyysi	1 756
● muu materiaalihyötykäyttö	1 034
● ulkomaille hyötykäyttöön	524
	tonnia



Kuva 3. Käytettyjen ajoneuvorenkaiden hyödyntäminen Suomessa vuonna 2011 (Rengaskierrätys Oy).

Rengaskierrätyksestä käytetyt renkaat toimitetaan kokonaisina renkaina, paaleiksi sidottuna tai rengasrouheeksi leikattuna tie- ja maanrakennustyömaille. Järeistä kuorma-auton renkaista työstetään räjäytysmattoja ja metsätieporjia. Hyväkuntoiset rengasrungot pinnoitetaan uusiorenkaiksi. Hienojakoista rengasgranulaattia käytetään joustoa vaativien alustojen kuten ratsastuskenttien, keinonurmien, urheilu- ja leikkikenttien pintarakenteissa.

Renkaat voidaan käyttää polttoaineena teollisuuden energianlähteenä, sillä renkaan ainepitoisuudet vastaavat energiahiiltä (taulukko 1). Rengasromua on varsin yleisesti käytetty sementtiuunien polttoaineena, joko kokonaisina tai murskana. Renkaiden polttoa on kokeiltu myös lisäpolttoaineena (10 - 30 %) kattilalaitoksilla, esimerkiksi Enso Yhteispalvelut Oy:n Anjalan-kosken laitoksella, Lahden Lämpövoima Oy:ssa ja Ekokem Oy:ssä. Tällöin rengasmurskan on yleensä oltava tasalaatuista. (Ranta, J. 1998.)

Taulukko 1. Alkuaineanalyysin pitoisuuksien vertailu renkaiden ja hiilen välillä (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000).

Wt %	Tire	Coal
C	79.7	75.5
H	7.5	6.1
N	0.5	1.0
S	1.7	0.5
O(by diff.)	11.1	16.9

Polttoa järkevämpää on renkaiden hyödyntäminen pyrolyysiprosessin raaka-aineena, jota on tutkittu maailmalla paljon ja saatu siitä hyviä tuloksia. Tällöin renkaiden lämpöarvo ja renkaiden sisältämät raaka-aineet saadaan

hyödynnettyä järkevästi. Renkaista saadaan tuotettua pyrolyysiprosessissa öljyä, kaasua, hiiltä ja terästä.

Hyötykäyttökohteita on useita ja uusia etsitään aktiivisesti, esim. käytetyistä autonrenkaista jalostettua rengasrouhetta voidaan käyttää biosuodatusmateriaalina. Heinolan jätevedenpuhdistamolla toteutettu tutkimusprojektin mukaan rengasrouheen avulla jätevedestä saadaan poistettua tehokkaasti typpeä ja fosforia. Suomen Rengaskierrätys Oy selvittää rengasrouheen soveltuvuutta myös eri teollisuusaloilla syntyvien jätevesien puhdistukseen. (Rengaskierrätys Oy.)

4 PYROLYYSIPROSESSI JA SEN RAAKA-AINEET

Pyrolyysi tarkoittaa massan kuumentamista ilman happea tai rajoitetulla hapensaannilla. Pyrolyysiä eli termokemiallista muuntamista kutsutaan myös kuivatuslaukseksi tai lämmöllä muuntamiseksi. Polttoprosessi tapahtuu ilman avointa liekkiä. Prosessiin voidaan vaikuttaa lähinnä reaktorin rakenteen ja tyyppin, lämpötilan, raaka-aineen viipymäajan, raaka-ainetyypin ja lisäysten, ym. avulla. Pyrolyysissä orgaaninen aine kuumennetaan ilman hapen läsnäoloa, jolloin orgaaniset yhdisteet hajoavat yksinkertaisimmiksi yhdisteiksi. Käytettäessä pyrolyysin raaka-aineena orgaanista jätettä kuten käytettyjä kumirenkaita, pyrolyysin tuotoksena saadaan öljyä, kaasua, ja hiilimustaa. Renkaiden sisältämä metalli ei hajoa pyrolyysissä vaan se kerätään prosessista ja metalli hyödynnetään sellaisenaan. (CalRecovery report. 1995.)

Kun rengaspartikkeleita kuumennetaan pyrolyysireaktorissa, niin pyrolyysireaktio alkaa kun partikkelit saavuttavat tarvittavan pintalämpötilan. Pyrolyysissä on kaksi vaihetta: varsinainen pyrolyysi ja sekundäärinen hajoaminen. Pyrolyysireaktiossa renkaan helposti haihtuvat yhdisteet reagoivat ensimmäisenä vapauttaen laajankirjon hiilivetyjä, jotka edesauttavat sekundaarivaihetta. Pyrolyysin kinetiikka liittyy eksotermiseen renkaan pyrolyysireaktioon sekä endotermiseen pyrolyysituotteiden haihtumiseen. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)

4.1 Pyrolyysiprosessi

Pyrolyysiprosessissa orgaanisilla polymeereillä voidaan havaita olevan neljä selvää mekaanista vaihetta: 1 satunnainen ketjujen halkaisu, 2 ketjujen päiden halkaisu, 3 ketjujen strippaus eli erottuminen ja 4 molekyylien uudelleen yhdistyminen.

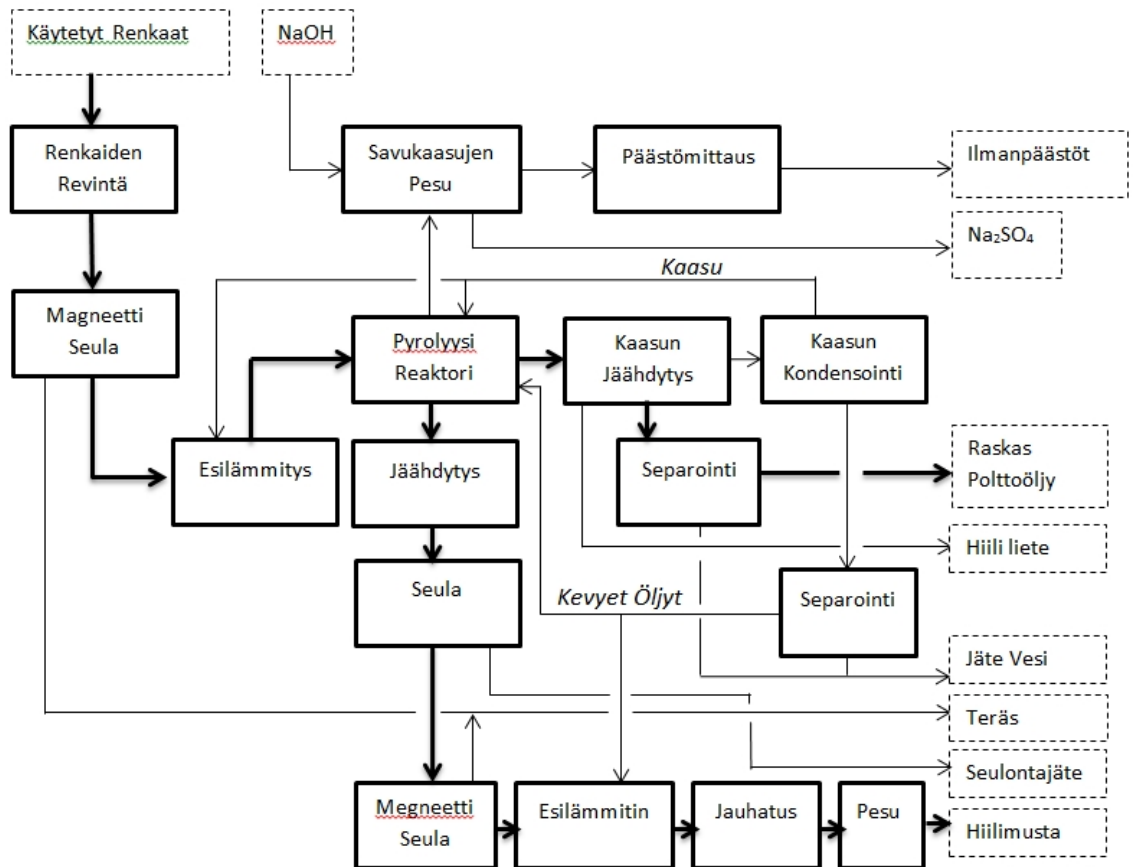
Pyrolyysiprosessiin voidaan vaikuttaa neljään parametriin vaikuttamalla:

1. Prosessin lämpötila
2. Helpostihaihtuvien yhdisteiden retentioaika reaktiovaiheessa
3. Prosessin paine
4. Pyrolyysireaktorin kaasun tyyppi

Pyrolyysireaktiossa orgaanisten yhdisteiden kemialliset sidokset hajoavat ja muodostavat uusia yhdisteitä kiinteässä ja kaasumaisessa olomuodossa. Useimmat pyrolyysiprosessit käyttävät reaktorin lämpötilana 250 - 500 celsiusasteen väliltä, kuitenkin prosessissa voidaan käyttää korkeampia lämpötiloja aina 900 celsiusasteeseen saakka. Lämpötilan ollessa 250 celsiusasteen yläpuolella kumirengaspilke alkaa vapauttaa nestemäisiä öljyjä sekä kaasuja. Lämpötilan ylitettäessä 400 celsiusasteen alkavat hiilen ja öljyn saantomäärä laskea kaasumaisten ainesosasten määrän alkaessa nousta. (CalRecovery report. 1995.)

Pyrolyysilaitteistoja on kehitetty useanlaisia, joiden peruseräite on kuitenkin samankaltainen. Kuvassa 4 on esitetty tyypillisen pyrolyysilaitoksen prosessikaavio. Tyypillisen pyrolyysilaitteiston toiminta on seuraava:

1. Käytetyt renkaat punnitaan, minkä jälkeen renkaat voidaan syöttää prosessiin kokonaisina tai silputaan halutun kokoiseksi paloiksi reaktoriin syöttöä varten. Silputtu rengasjake usein ajetaan magneettilajittimen kautta, jolloin saadaan rengasjakeessa oleva irtonainen metallijake poistettua ennen reaktoriin menoa. Tämä vähentää reaktorin kuormaa.
2. Rengasjakeet kuivataan ja esilämmitetään käyttämällä prosessista saatua kaasua. Samalla syöttestä poistetaan happi tai vähennetään happipitoisuutta reaktorikaasun ja typpikaasun seoksella.
3. Reaktiolämpötila sekä prosessointi-aika ovat kaksi tärkeintä kriteeriä suunniteltaessa reaktoria. Reaktorissa käytetään ilmanpainetta korkeampaa painetta ehkäisemään ilman hapen pääsyä prosessiin.
4. Nesteytymisvaiheessa kumista muodostunut öljy kondensoidaan ja jäädytetään. Kevyemmät ja raskaammat öljyjakeet voidaan käsitellä erikseen. Öljyssä mahdollisesti oleva vesihöyry poistetaan separoimalla ja suodatetaan epäpuhtauksien poistamiseksi.
5. Reaktorista saadut hiilijakeet jäädytetään tyypillisesti vesijäädyttimellä. Hiilijakeet seulotaan suurempien jakeiden poistamiseksi ja magneettiseulalla poistetaan metallipitoiset aineet hiilijakeesta. Hiilijake pestään ja voidaan jauhaa haluttuun partikkelikokoon hiilimustatuotteiksi.
6. Reaktorissa olevat kaasut ylläpitävät reaktoripainetta sekä lämpötilaa ja takaavat tasaiset prosessiolosuhteet jatkuvatoimisissa prosesseissa.
7. Reaktorista ja magneettiseuloilta poistettu teräsjae paalataan kuljetusta varten. (CalRecovery report. 1995.)



Kuva 4. Tyypillinen pyrolyysilaitoksen prosessikaavio (CalRecovery report. 1995).

Aromaattisten yhdisteiden mahdollisimman suuren saannin takaamiseksi suositetaan noin 700-800 celsiusasteen prosessilämpötilaa. Polttoöljyä muodostuu noin 500 celsiusasteessa, jolloin ei muodostu vielä paljoa kaasuja ja hiilen muodostuminen alkaa vähetä kun lämpötilaa nostetaan 300 celsiusasteesta 720 celsiusasteeseen. Vaadittaviin prosessilämpötiloihin ja reaktionopeuksiin vaikuttavat, myös kumin laatu esim. luonnonkumi vaatii hieman korkeamman prosessilämpötilan verrattuna butadieenikumiin, halettuun reaktioasteeseen pääsemiseksi.

Pyrolyysiteknologioita tutkittaessa on huomattu kantajakaasun (carrier gas) läsnäolon vaikuttavan merkittävästi pyrolyysiprosessin lopputuotteiden saantoon erityisesti öljyn saanto lisääntyi ja kaasun sekä hiilimustan saanto pienentyi. Kantajakaasun laatu vaikuttaa myös saantoihin sekä öljyn ja hiilimustan rikkipitoisuuteen. Kun vesihöyryä käytettiin kantajakaasuna saatiin alempi öljyn rikkipitoisuus (0,12 wt%) ja korkeampi hiilimustan rikkipitoisuus (2,5 wt%) kun taas N₂ tai H₂ kaasua käytettäessä saatiin päinvastaiset tulokset.

Prosessista saatu kaasu hyödynnetään prosessissa tarvittavan lämpötilan kehittämiseen. Kaasut muodostuvat seoksesta josta on havaittu H₂, CO, CO₂, C₄H₆, C₂H₆ sekä CH₄ yhdisteitä. Kaasun lämpöarvoksi on mitattu 34,6 – 40,0 MJ/m³. Pyrolyysiöljyjen analyyseistä on havaittu alkaalien, ketonien tai aldehydien, aromaattisten sekä polyaromaattisten yhdisteiden muodostamia ryhmiä. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)

4.2 Lämpötilan vaikutus pyrolysoitumisprosessiin

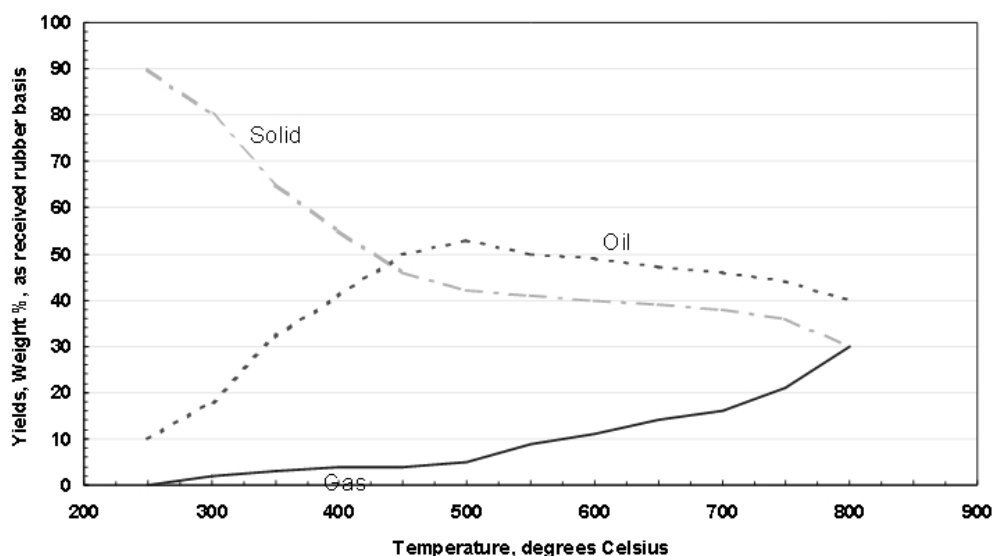
Pyrolyysiprosessissa lämpötila on keskeinen tekijä kokonaisreaktion aikaansaamiseksi. Prosessilämpötila vaikuttaa olennaisesti reaktionkulkuun ja muodostuvien ainesosien syntyyn. Prosessina voidaan käyttää joko nopeaa tai hidasta pyrolisointia (kuva 5):

- Nopeassa pyrolyysissa reaktori kuumennetaan nopeasti, noin sekunnissa, 300-550 °C
- Hitaassa pyrolyysissa lämmitysajat ovat tunteja tai vuorokausia. Lämpötila voidaan joko nostaa kerralla tavoitelämpötilaan tai kuumentaa vaiheittain. Lopputulos riippuu suuresti sekä käsittelyajasta, kuumennusnopeudesta ja jaksotuksesta. (CalRecovery report. 1995.)

Technology	Processing Time	Heat	Temp. (°C)	Main Products
Carbonisation	hours - days	very low	300 - 500	charcoal
Pressure Carbonisation	15 min - 2 hr	medium	450	charcoal
Conventional Pyrolysis	hours	low	400 - 600	char, oil, syngas
	5 - 30 min	medium	700 - 900	char, syngas
Vacuum Pyrolysis	2 - 30 sec	medium	350 - 450	oil
Flash Pyrolysis	0.1 - 2 sec	high	400 - 650	oil
	<1 sec	high	650 - 900	oil, syngas
	<1sec	very high	1000 - 3000	syngas

Kuva 5. Pyrolyysiprosessien vertailua keston, lämpötilan ja tuotoksen suhteen. (Kouei Industrial Internatanational)

Sopivan pyrolysointiprosessin valinta riippuu käytetystä raaka-aineesta, halutusta lopputuotoksesta sekä lopputuotosten suhdejakaumasta. Reaktiolämpötilasta riippuen pyrolyysiprosessin tuotossuhteet vaihtelevat merkittävästi kaasun, hiilen ja öljyn välillä käytettäessä raaka-aineena kumi-
renkaita. Kuvassa 6 huomataan että lämpötila-alueella 450 - 500 celsiusastetta tuotossuhteet ovat kokolailla stabiilit öljytuotoksen ollessa maksimissaan 500 celsiusasteessa. Kaasutuotoksen määrä lisääntyy 6 - 31 prosentilla lämpötila alueelle 500 - 800 celsiusastetta mentäessä. Tästä korkeammat lämpötilat lisäävät orgaanisen aineksen kaasuuntumista edelleen. (CalRecovery report. 1995.)



Kuva 6. Pyrolyysiprosessin lämpötilan vaikutus tuotossuhteisiin (CalRecovery report. 1995).

Panosprosessissa lämpötilan nousunopeudella ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) on myös merkittävä tekijä tuotossuhteisiin. Mitä nopeammin haluttuun reaktiolämpötilaan päästään sitä enemmän saadaan öljyä ja kaasua, kun taas hiilen osuus jää pienemmäksi. Lämpötilalla on vaikutusta myös kaasun koostumukseen. Korkeammassa lämpötilassa bentseenin, pentani-2 ja metanoliyhdisteiden määrä on korkeampi ja pentani-1 ja etanolin muodostus on vähäisempää.

Kaasutusprosessi koostuu raaka-aineen kuivumisesta, pyrolyysistä, sekä jäännöshiilen kaasutus- ja palamisreaktioista. Kiinteä orgaaninen raaka-aine muunnetaan kaasutustekniikalla kaasumaiseen muotoon. Tämä tapahtuu korkeassa lämpötilassa ja ali-ilmalla. Kuivaus- ja kaasunpoistovaiheessa haihtuvat yhdisteet esim. hiilivedyt ja vesi höyrystyvät yleisesti lämpötila-alueella 100 - 250 $^{\circ}\text{C}$. Tämän vaiheen prosessit eivät edellytä hapettimien käyttöä ja niihin vaikuttaa ainoastaan syötetty lämpöenergia. Kaasutusvaiheessa kiinteä orgaaninen aine muutetaan kaasumaisiksi tuotteiksi. Prosessi tapahtuu yleensä lämpötilavälillä 500 - 600 $^{\circ}\text{C}$ ja siihen vaikuttavat lämpötilan lisäksi vesi-, höyry- ja happipitoisuus. (CalRecovery report. 1995.)

Taulukko 2. Pyrolyysiprosessin lämpötilan vaikutukset vaiheittain (Nurulhuda B. 2008)

Lämpötila, °C)	Pyrolyysiprosessin vaihe
20-100	Kuivatusvaihe, jossa pääasiassa vesi poistuu höyrystymällä
100-150	Terminen hajotusreaktio alkaa
200-500	De-polymerisaatio, H ₂ S erotus, olefiini-, parafiini-, hiilivety- ja pysyvät kaasuyhdisteet muodostuvat
500-600	Pitkäketjuiset hiilivety-yhdisteet hajoavat vedyksi, hiilidioksidiksi, metaaniksi ja olefiineiksi
>600	Pääasiassa aromaattiset radikaalireaktiot, jolloin aromaattisten yhdisteiden muodostuminen alkaa

Kaasutusreaktiot ovat endotermisiä, joten tarvittava lämpö saadaan joko jäännöshiilen palamisesta tai ulkoisen lämmönsiirtoaineen muodossa. Palamisessa tarvittavaa ilmamäärää voidaan pienentää syötettävän ilman esilämmityksellä, höyryn tulistuksella tai esim. lisäämällä typpikaasua reaktoriin. Prosessissa muodostunut kaasu koostuu pääasiassa metaanista, etaanista, hiilimonoksidista ja vedystä. Käyttötarkoituksen mukaan tuotekaasu voidaan joutua puhdistamaan sen sisältämistä epäpuhtauksista. Tuotettu kaasu voidaan hyödyntää polttolaitoksissa energiantuotantoon. (CalRecovery report. 1995.)

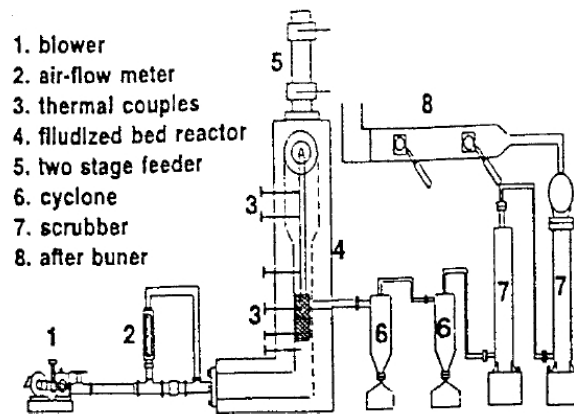
4.3 Pyrolyysilaitteistoja

Koska käytetyt renkaat sisältävät paljon hyödynnettäviä raaka-aineita joita voidaan jatkojalostaa teollisuuden tarpeisiin, niin on kehitetty eri menetelmiä renkaiden sisältämien ainesosien saamiseksi tehokkaalla tavalla hyödynnettäväksi. Pyrolyysi, nesteytys ja kaasutus ovat varteenotettavimpia teknologioita joita on kehitetty nimenomaan hyödyntämään raaka-aineena käytettyjä renkaita. Näistä teknologioista pyrolyysi on kaikkein yleisin. Pyrolyysilaitteistot voivat toimia joko panostoimisesti tai jatkuvatoimisena. Panostoimisessa prosessissa reaktori ladataan kerralla täyteen ja prosessin päätyttyä tyhjennetään kiinteästä jäännöksestä, jonka jälkeen voidaan aloittaa uusi täyttö. Jatkuvatoimisessa prosessissa reaktoria täytetään tasaisella virtauksella ja myös tuotosta poistetaan jatkuvatoimisesti. (CalRecovery report. 1995.)

Pyrolyysiprosessin tehokkuuteen vaikuttaa merkittävästi reaktoriin syötettävä rengassilpun koko. Prosessin ajavana voimana toimii partikkelien lämmönjohtokyky, jolloin partikkelien koko ja laatu vaikuttavat reaktionopeuteen selvästi. Eri kumilaadut johtavat lämpöä eri tavalla, joten prosessissa käytettävällä kumilaadulla on merkittävä vaikutus pyrolyysin reaktionopeuteen. Reaktiotehokkuuteen voidaan vaikuttaa merkittävästi pyrolyysilaitteistojen suunnittelulla ja prosessiolosuhteiden valinnalla. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)

4.3.1 Kaasupetireaktori

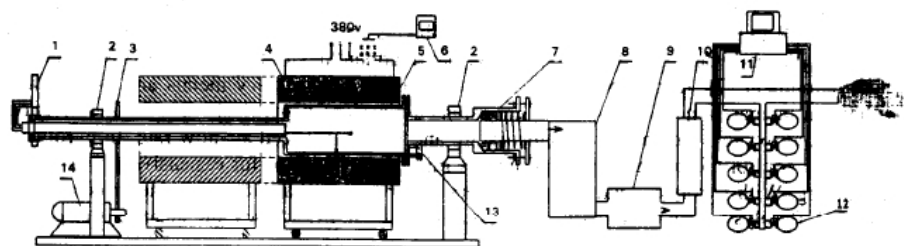
Kaasupetireaktori (gas fluidized bed reactor) on tehokas nimenomaan renkaiden pyrolysointia varten. Reaktorissa käytetään hyväksi upotettuja kuumennusputkistoja joilla saadaan tehokas lämpökonvektio reaktiokammioon. Laitteisto on kuitenkin kalliimpi kuin tavanomaiset pyrolyysilaitteistot. Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen kaasupetireaktori, laitteisto koostuu puhaltimesta, kumin syöttimestä, syklonista ja kaasunpesulaitteesta. Reaktori koostuu sylinterimäisestä kolonnista jossa on laajennettu leijutusalue. Reaktorissa käytetään leijupetimateriaalina kristallihiekkaa ja leijutukseen käytetään jalokaasua. Syklonit keräävät hienoaineksen ja kaasupesurit puhdistavat syntyneet kaasut reaktorista. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)



Kuva 7. Kaasupetireaktorin pyrolyysilaitteisto (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000).

4.3.2 Rotaatio-uunipyrolyysilaitteisto

Rotaatio-uunipyrolysaattorissa (rotary-kiln pyrolysis) on pyörivä polttokammio, jonka pyörimisnopeutta voidaan säädellä 0.5-10 rpm välillä (kuva 8). Uunia kuumennetaan ulkoisesti reaktorin vaippaan johdettavalla kuumalla kaasulla, yleensä pyrolyysistä saatavaa kaasua hyödyntäen. Erittäin pyrolyysiuunia varten suunnitellun sulkumenetelmän vuoksi kammiossa saadaan pidettyä normaalia ilmanpainetta korkeampaa painetta. Pyrolyysiin käytettävää raaka-ainetta voidaan syöttää pyrolyysikammioon joko jatkuvana syöttönä tai panostoimisesti. Rotaatio-uunipyrolyysi laitteisto on edullinen verrattaessa muihin pyrolyysilaitteistoihin. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)



1 = thermometer, 2 = bearing, 3 = gear transmission, 4 = electric furnace, 5 = rotary kiln, 6 = temperature controller, 7 = seal, 8 = two-step condenser, 9 = filter, 10 = total flowmeter, 11 = computer, 12 = gas sampler, 13 = feed and discharge opening, 14 = adjustable-speed motor.

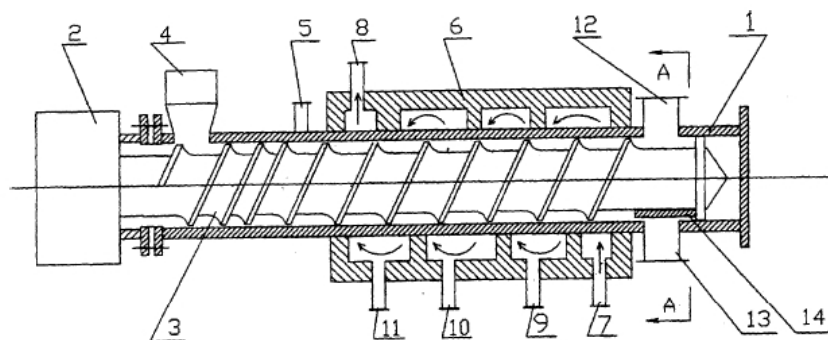
Kuva 8. Rotaatio-uunipyrolyysilaitteisto (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000).

4.3.3 Liikkuva kaskadipeti reaktori

Hieman erilaisempi pyrolyysi menetelmä on ns. liikkuva kaskadipeti laitteisto (cacade moving bed, CMB), jossa on sisäinen kuumennusyksikkö. Silputtu rengaspilke syötetään CMB-reaktoriin jossa edestakaisessa liikkeessä olevat kuumennetut levyt työntävät pilkettä prosessissa eteenpäin. Levyt sisältävät lämmönsiirtoputkiston, jota kuumennetaan sähköenergialla. Levyihin muodostunut koksi kaavitaan levyihin asennetuilla kaavareilla. Prosessissa syntynyt hiili poistetaan reaktorin pohjalta ruuvikuljettimella jatkuvatoimisesti. Muodostuneet kaasut poistetaan reaktorista ja puhdistetaan kaasupesureilla. CMB-prosessissa on tehokas lämmönsiirtokyky, suuri kapasiteettikyky sekä laitteisto on rakennuskustannuksiltaan edullinen. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)

4.3.4 Ruuvipyrolysaattori

Ruuvipyrolysaatio (screw pyrolyser) laitteistossa on sekä ulkoinen että sisäinen lämmitysyksikkö, nämä mahdollistavat alhaiset rakennus- ja käyttökustannukset (kuva 9). Reaktorin ruuvikuljettimen vaippaa ympäröivät kuumennusyksiköt joita lämmitetään kuumalla kaasulla. Prosessi on jatkuvatoiminen. Ongelman reaktorissa muodostavat renkaiden sisältävät teräsrakenteet, mitkä hiertävät ja kuluttavat reaktorin pintaa helposti ruuvikuljetin kammiossa, jolloin lämmitysyksiköt voivat vaurioitua. (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000.)



1-horizontal vessel;2-gear box;3-screw shaft;4-hopper;5-mouth for balance;6-jacket heating; 7-inlet of heating gas;8-outlet of heating gas;9,10,11-drainpipes; 12-outlet for volatile gas;13-char discharge;14-baffle.

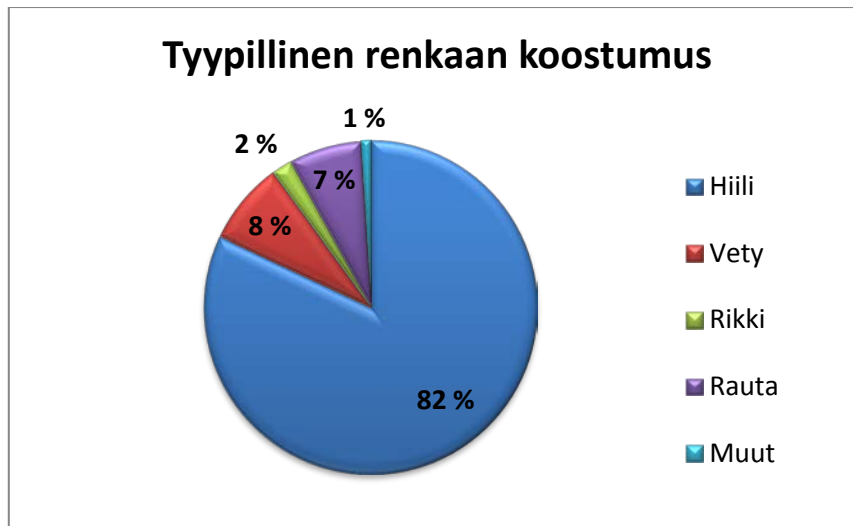
Kuva 9. Ruuvi-pyrolyysilaitteen havainnekuva (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000).

4.4 Käytettävät raaka-aineet

Pyrolyysin raaka-aineena voidaan käyttää useita eri lähteistä saatavia raaka-aineita, mitkä sisältävät hiilivetyjä. Raaka-aineena voidaan käyttää biomateriaalia, yhdyskunnan ja teollisuuden jätteitä. Hyväksi raaka-aineeksi on havaittu öljypohjaiset tuotteet kuten muovi- ja kumituotteet mitkä sisältävät paljon hiiltä.

4.4.1 Kumi

Kumijätettä syntyy maailmalla eniten käytetyistä ajoneuvorenkaista. Käytettyjen renkaiden lisäksi kumijätettä syntyy mm. renkaiden valmistuksessa sekä pieniä määriä syntyy monissa kumialan yrityksissä ja rengaspinnoittamoissa. Kumin (renkaiden) hyödyntämistä pyrolyysiprosessin raaka-aineena on tutkittu paljon ja saatu hyviä tuloksia joissa renkaiden lämpöarvo ja renkaiden sisältämät raaka-aineet saadaan hyödynnettyä järkevästi (Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000). Kuvassa 10 on esitetty tyypillisten renkaiden sisältämien alkuaineiden osuuksia, jotka on saatu pyrolyysissä käytettävästä rengaspilkkeestä.



Kuva 10. Tyypillinen alkuaineiden koostumus käytetyissä renkaissa. (CalRecovery report. 1995)

Renkaiden koostumus riippuu tyypistä ja valmistuspaikasta. Länsimaisissa renkaissa on synteettisten kumilaatujen (butaanidieenikumi, styreeni-butadieenikumi) osuus korkea. Talvirenkaissa taas luonnonkumia on enemmän kuin kesärenkaissa. Rengas koostuu yli 20 komponentista, joissa käytetään erilaisia kumilaatuja ja muita vahvikeaineita kuten terästä sekä koordikangasta. Ajoneuvon renkaan koostumus vaihtelee myös sen tyypin osalta lähinnä teräksen ja kuitumaisten osuuksien suhteen (taulukko 3). (Ranta, J. 1998.)

Taulukko 3. Ristikudos- ja teräsvyörenkaan raaka-ainejakauma prosentteina (Ranta, J. 1998).

Raaka-aine	Ristikudos	Teräsvyö
Kumi	47	43
Noki	21,5	21
Teräs	16,5	27
Kuitu	5,5	-
ZnO	1	2
S	1	1
Muut	7,5	6

4.4.2 Muovi

Muovit koostuvat polymeereistä sekä erityyppisistä seos- ja apuaineista, jotka parantavat muovien työstettävyyttä ja käyttöominaisuuksia. Muovijätteet voidaan jaotella alkuperänsä perusteella kotitalousjätteisiin ja teollisuusjätteisiin. Teollisuusjätemuovit ovat yleensä puhtaita ja saatavina suurissa määrissä. Suurin osa teollisuuden tuottamasta muovijätteestä on myös homogeenistä ja näin ollen helpommin kierrätettävissä kuin kotitalousmuovijäte. Suomessa suurin osa hyödynnettävästä muovijätteestä on-

kin juuri teollisuuden ja kaupan pakkausjätettä. Kotitalouksien muovijäte puolestaan on usein likaista ja sisältää monia erilaisia muovilaatuja. Kaatopaikalle päätyvästä muovijätteestä yli 99 % on peräisin yhdyskunnista. Näiden muovien kierrättämisessä on runsaasti haasteita.

Euroopassa vuonna 2009 syntyneen muovijätteen määrästä 54 % (13,1 miljoonaa tonnia) hyödynnettiin materiaalina tai energiana ja 46 % (11,2 miljoonaa tonnia) päätyi loppusijoitettavaksi kaatopaikalle. Hyödyntämättömän ja hyödynnetyn muovijätteen määrä on siis tällä hetkellä karkeasti noin puolet ja puolet. Hyödynnettäväksi päätyneestä muovista 5,5 miljoonaa tonnia kierrätettiin ja 7,6 miljoonaa tonnia hyödynnettiin energiana. Suomessa yhdyskunnista peräisin olevaa muovijätettä syntyi noin 275 000 tonnia vuonna 2007. Suomen kaikista muovijätteistä noin neljännes hyödynnetään energiana. Muovin kysynnän ja kulutuksen odotetaan edelleen lisääntyvän voimakkaasti talouskasvun myötä erityisesti Aasia kehittyvissä maissa ja Itä-Euroopan uusissa EU-valtioissa.

Erilaisia muovilaatuja on noin 50 erilaista, joista jokainen on kierrätettävissä. Yleisimmin käytetty muovi on polyeteeni (PE); lisäksi polypropreenin (PP), polystyreenin (PS), polyvinyylikloridin (PVC) ja polyeteenitereflataatin (PET) käyttö on yleistä. Nämä viisi yleisintä muovilaatua kattavat noin 75 % koko Euroopan muovitarpeesta. Vaikka teoriassa puhtaita muovilaatuja voidaan kierrättää on tänä päivänä usein taloudellisesti kannattavampaa hankkiutua eroon osasta muoveja kuin kierrättää niitä. Käytännössä vain PET- ja HDPE-muovien kierrätys on laajamittaista. Kierrätettyjä muoveja voidaan käyttää monissa erilaisissa käyttötarkoituksissa. Sekalaisesta muovijätteestä voidaan kuitenkin valmistaa vain toisarvoisia tuotteita, eikä niitä voida käyttää kuten alkuperäistä raaka-ainetta.

Muovijätteet ovat hyviä polttoaineita, sillä useimpien jakeiden lämpöarvo on lähes yhtä suuri kuin hiilellä. Vaikka suuri osa muoveista soveltuu poltettavaksi, on muovilaatujen joukossa silti myös sellaisia, joille poltto ei sovellu. Näistä yleisin on klooripitoinen PVC. Pyrolysoitavaksi muovijätteeksi sopii hyvin PE-, PP- ja PS- muovit. PVC:n käyttö pyrolyysissä ei ole järkevää, sillä niiden esiintyminen suhteellisen pieninäkin pitoisuuksina heikentää tuotteena syntyvän öljyn laatua.

Vertailtaessa pyrolyysilaitteistoja joissa käytetään raaka-aineen rengasjätettä tai muovia voidaan tarkastelussa olettaa, että prosessi voisi toimia muovijätteille pääpiirteissään samoin kuin rengasjätteille, vaikka todellisuudessa prosessien välillä olisi ainakin laiteteknisiä eroja. Muovien syötön onnistuminen on prosessin toimivuuden kannalta ensiarvoisen tärkeää. Koska muovi on kevyttä rengasmurskeeseen verrattuna, voi syöttimien suunnittelu muodostua isoksi ongelmaksi tai muovi vaatii komprimointia ennen syöttöä reaktoriin. Muita mahdollisia eroavaisuuksia voi syntyä esimerkiksi muovien helpommasta hajoamisesta, jolloin rummun koko vs. laitoksen kapasiteetti ei ole sama kuin rengaspyrolyysissä. Myös lauhdutinosa on suhteessa erikoinen kuin renkaiden tapauksessa, koska öljysaanto on suhteessa suurempi. Muovien pyrolyysi ei kuitenkaan vaatine metallien erotusta toisin kuin rengaspyrolyysi, joten tätä kautta prosessi voisi toimia hieman yksinkertaisemmin.

Muoviöljyn saannon voidaan arvioida olevan noin 70–75 % muovisyötteen määrästä. Pyrolyysiprosessilla tapahtuvan muoviöljyn tuotannolla voidaan korvaavan raskaan polttoöljyn valmistusta. Kierrätysmuovista voidaan pyrolysoimalla valmistaa myös esimerkiksi erikoisraskasta polttoöljyä (ERP). Etuja tavalliseen ERP:n verrattuna tuo muoviöljyn rikittämyys, jolloin sillä voidaan säätää ERP:n rikkivaihteluita. Energia- ja hiilisällöltään muoviöljyn oletetaan vastaavan raskasta polttoöljyä, mutta sen etuina ovat alhaisempi rikkipitoisuus ja mahdollisesti alhaisemmat hiukkaspäästöt. Myös sen lämpöarvo on suuri (noin 42–43 MJ/kg), eikä öljyn viskositeetti ole haitallisen korkea. Parhaimpana käyttökohteena on esitetty laivojen moottoreita, koska meriliikenteelle asetettaneen lähitulevaisuudessa tiukemmat rikkidioksidipäästörajoitukset. Muovijätteen sisältämä PVC ja muovien lisäaineiden sisältämät raskasmetallit saattavat aiheuttaa kuitenkin epäpuhtauksia syntyvään polttoaineeseen, mitkä heikentävät sen laatua verrattuna raakaöljystä jalostettuun tuotteeseen. Ongelmia saattaa muodostua myös öljyn sisältämistä kaksoissidoksista, mitkä voivat polymerisoiua uudelleen moottorissa. (Punkkinen, H., Teerioja, N. & Merta, E. 2011.)

4.4.3 Bioraaka-aine

Bioraaka-aineet voivat olla peräisin metsästä, maataloudesta, lannasta sekä muusta maatalousjätteestä, yhdyskuntajätteestä tai ne voivat olla esim. prosessiteollisuuden jätettä. Pyrolyysituotannossa voidaan käyttää hyväksi kotimaisia puuraaka-aineita, hakkuujätteitä ja ruokohelpiä. Ulkomaista bioraaka-aineista esim. kookoksen kuoret ja sokeriruokotuotannon tähteet sopivat hyvin pyrolyysin raaka-aineeksi. Kookoksen kuorista pyrolyysillä saatava hiilimusta soveltuu erittäin hyvin esim. aktiivihieksi.

Bioraaka-ainetta käytettäessä pyrolyysin tavoitteena voi olla joko biohiilen valmistaminen (esimerkiksi grillihiili) tai pyrolyysinesteet (bioöljy, terva).

Biomassan pyrolyysin vaiheet voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri lämpötila-alueeseen, joiden sisällä pääasiassa pysytään eri tuotteiden saamiseksi.

- Hiilletys, normaali puuhiilen valmistus tapahtuu usein lämpötilavälillä 300-500 °C.
- Pyrolyysiöljyn nesteytys, käytetyt lämpötilat ovat usein 400-650 °C.
- Kaasutus tuotekaasun valmistukseen Bio-synteesikaasua varten, (tai Bio-SNG), silloin lämpötila-alue on 700-1200 °C.

Biomassalle on olemassa monia erilaisia nopeita pyrolyysiprosesseja, joissa on eri lämpötilat ja viipymäajat. Integroidussa puuhiilen, pyrolyysiöljyn ja puukaasun valmistuksessa käytetään korkeampaa lämpötila-aluetta (400-600 °C) kuin normaalissa puuhiilen valmistuksessa. (Korkeasti jalostettuja bioenergiatuotteita kaasutuksen kautta. 2011.)

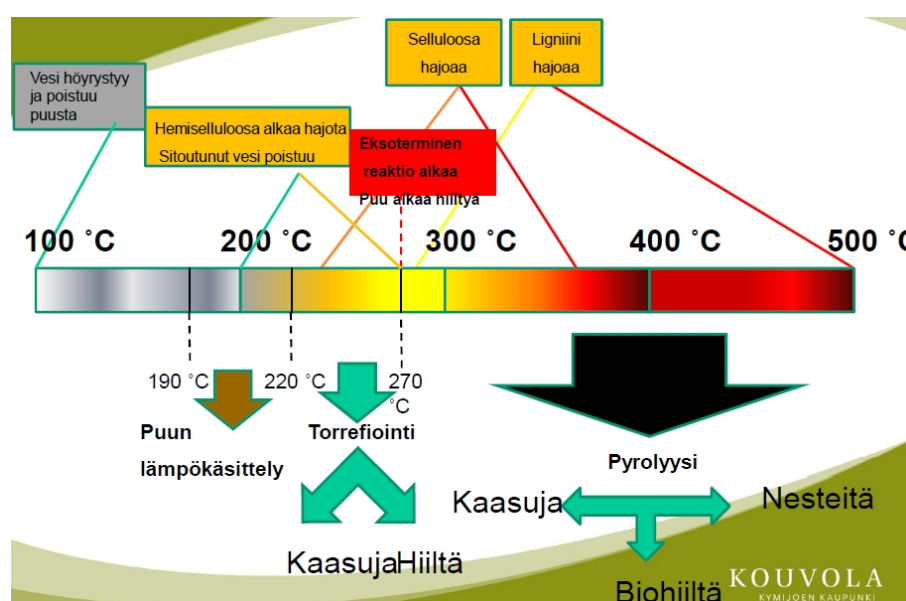
Tavanomaista hidasta pyrolyysiä on käytetty tuhansia vuosia tuottamaan puuhiiltä. Hitaassa pyrolyysissa lämmitysajat ovat tunteja tai vuorokausia.

Materiaali on tyypillisesti haketta tai pilkettä. Lämpötila voidaan joko nostaa kerralla tavoitelämpötilaan tai kuumentaa vaiheittain. Lopputulos riippuu suuresti sekä käsittelyajasta, kuumennusnopeudesta ja jaksotuksesta. Tyypillisesti kuitenkin kaasu/neste/hiili jakauma on kolmasosa kutakin. Nopea pyrolyysi tuottaa pääasiassa nestemäistä bioöljyä. Nopeassa pyrolyysissä hienojakoinen aine kuumennetaan nopeasti, noin sekunnissa, 300 - 550 °C lämpötilaan jolloin noin 70 % massasta muuttuu jäähtyessään nesteiksi, noin 15 % jää kaasuksi ja 15% jäännöshiileksi. Tavoitteena ovat pääasiassa nesteet kuten ”bioöljy”. Flash-pyrolyysiä pidetään parannettuna versiona nopeasta pyrolyysistä, jossa reaktioaika on muutamia sekunteja (taulukko 4). Nestejakeen määrä voidaan maksimoida nopealla flash-pyrolyysillä. (Taulukko 4). (Lassi, U. & Wikman, B. 2011.)

Taulukko 4. Hitaan-, nopean- ja flash pyrolyysin vertailua (Lassi, U. & Wikman, B. 2011).

	Hidas pyrolyysi	Nopea pyrolyysi	Flash pyrolyysi
Pyrolyysin lämpötila (°C)	300–700	600–1000	800–1000
Lämmitys (°C/s)	0.1–1	10–200	>1000
Partikkelikoko (mm)	5–50	<1	<0.2
Kiinteä viipymäaika (s)	300–550	0.5–10	<0.5

Pyrolyysiprosessin ja lopputuotteiden tavoitteet voivat olla erilaisia. Prosessia ohjataan lähinnä reaktorin rakenteen ja tyyppin, lämpötilan, biomassan viipymäajan, biomassatyyppin, lisäysten, ym. avulla. Bioraaka-aineita pyrolysoitaessa sen kosteudesta ei ole haittaa vaan on jopa etua, koska vesihöyry aiheuttaa hydrolyysiä (veden aiheuttama kemiallinen hajoamisreaktio), jolloin erityisesti hemiselluloosat ja ligniini alkavat hajoamaan alhaisemmissa lämpötiloissa ja pyrolyysi tehostuu. Kuvassa 11 on havainnollistettu bio(puu)pohjaisen materiaalin reagointi- ja tuotoslämpötiloja. (Infokortti 16.)



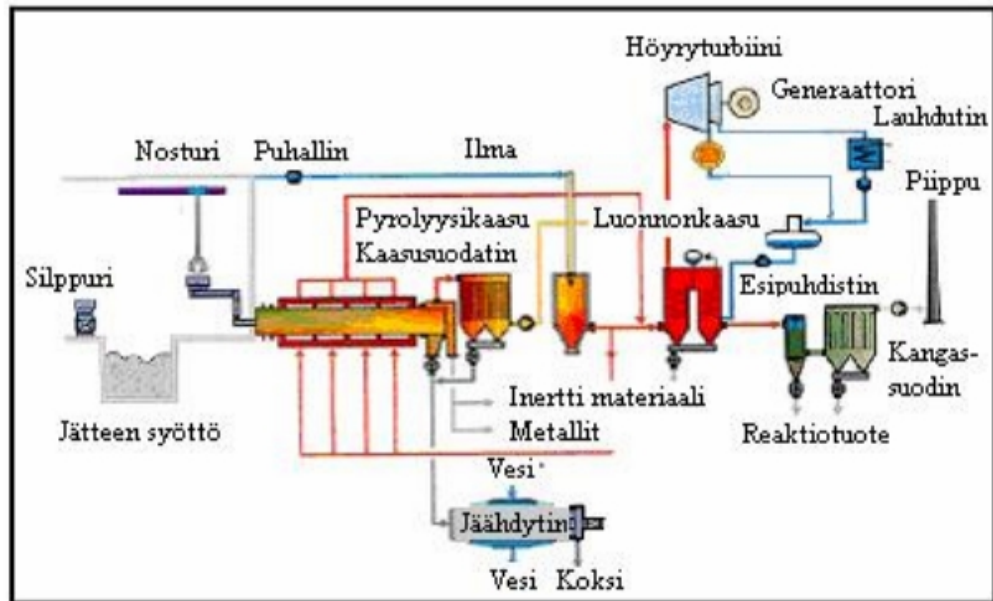
Kuva 11. Bio(puu)pohjaisen materiaalin reagointi lämpötiloja (Soilio, J. 2012).

4.4.4 Yhdyskuntajäte

EU:n jätelainsäädännön mukaan kaatopaikoille sijoitettavan biohajoavan yhdyskuntajätteen määrän tulee vähentyä 35 prosenttiin vuoteen 2016 mennessä laskettuna vuoden 1995 määrästä. Tämä lisää jätteiden energiahyödyntämisen sekä biologisen käsittelyn osuuden kasvua ja uusien käsittelylaitosten rakentamista ja uusien tekniikoiden hyödyntämistä.

Yhdyskuntajätteiden termisen käsittelyn tavoitteena on pienentää jätteiden tilavuutta ja haitallisuutta sekä estää vapautuvien aineiden pääsy ympäristöön. Lisäksi terminen käsittely mahdollistaa energian, mineraalien ja kemiallisten aineiden sekä muiden jakeiden talteenoton jätteestä.

Jätteenkäsittelyyn soveltuvassa pyrolyysilaitteistossa on tyypillisesti esikäsittelyvaihe, jossa käsiteltävä jäte jauhetaan tasalaatuiseksi. Esikäsiteltyä jätettä kuivataan, jolloin reaktiokaasujen lämpöarvo nousee ja kaasu-kiintoainereaktio tehostuu. Kuivausvaihetta seuraa varsinainen pyrolyysivaihe, jossa syntyvän pyrolyysikaasun lisäksi muodostuu metalleja ja mineraaleja sisältävää koksia. Pyrolyysivaihetta seuraa pyrolyysikaasun ja koksien jälkikäsittelyvaihe, jossa niiden sisältämä energia otetaan talteen joko hyödynnettäviä öljyseoksia kaasuista erottamalla tai kaasua ja koksia polttamalla. Kuvassa 12 on esitetty yhdyskuntajätteen käsittelyyn soveltuva pyrolyysilaitteisto. (Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U. & Vahanne, P. 2005.)

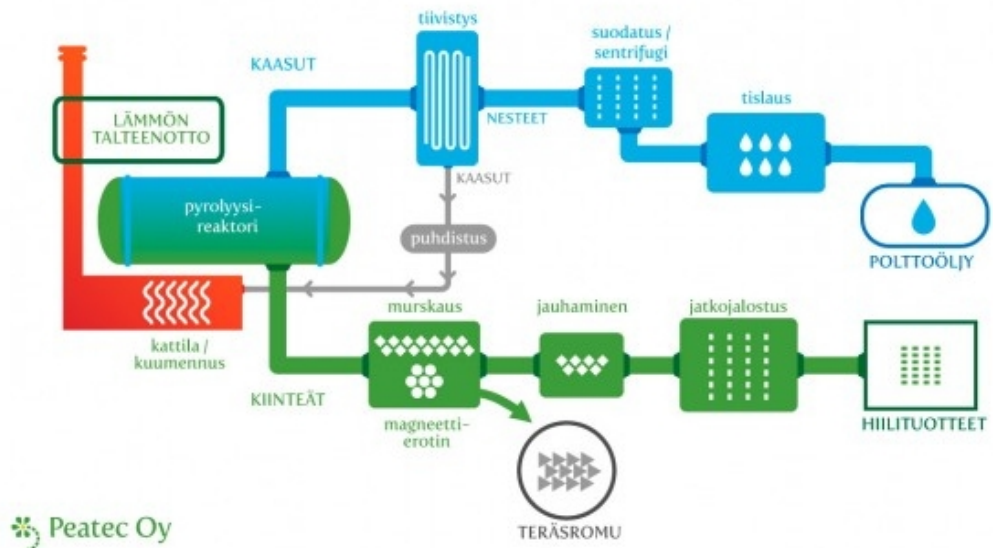


Kuva 12. Yhdyskuntajätteen käsittelyyn soveltuva pyrolyysilaitteisto (Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U. & Vahanne, P. 2005).

5 PEATEC OY:N PYROLYYSI PROSESSI

5.1 Prosessikuvaus

Peatec Oy:n suunnittelema laitteisto tulee perustumaan matalan lämpötilan pyrolyysitekniikkaan, jossa hapettomissa oloissa kiinteää materiaalia kuumentamiseen höyryksi. Renkaat esikäsitellään laitoksen alueella eli ne pilkotaan noin 20x20 mm:n kokoiseksi pilkkeeksi ja niistä poistetaan osa metallista. Tämän jälkeen rengaspilke syötetään kaksivaippaiseen pyrolyysikammioon, jossa niitä kuumennetaan hapettomasti vaippojen välissä kulkevan kuuman kaasun avulla. Prosessin lämmittämiseen käytetään pyrolyysistä muodostuvia kaasuja. Prosessilämpötilana kammiossa käytetään noin 500 celsiusastetta. Kuvassa 13 on esitetty Peatec Oy:n tulevan laitoksen prosessikaavio.



Kuva 13. Peatec Oy laitteiston prosessikaavio (Peatec Oy).

Renkaiden kaasuuntuneet hiilivedyt kerätään kammioista ja tiivistetään eli kondensoidaan nestemäiseen muotoon. Tämä pyrolyysineste voidaan jallostaa edelleen esim. kevyeksi polttoöljyksi laivojen polttoaineeksi tai lämmityskattiloiden polttoaineeksi. Kaikki kaasu ei kuitenkaan kondensoidu, ja nämä kaasut puhdistetaan ja poltetaan laitoksen kattilassa lämmön ja energian saamiseksi. Poltettavat kaasut muodostuvat pääosin metaanista ja etaanista. Renkaiden kiinteä, palamaton osa koostuu lähinnä teräksestä sekä hiilestä.

5.2 Raaka-aineet

Pyrolyysiprosessissa käytetään ensisijaisesti kumimateriaalia, pääasiassa käytettyjä ajoneuvorenkaita, mutta myös kumiteollisuuden jättekumia. Tulevaisuudessa selvitetään myös muiden vaihtoehtoisten raaka-aineiden käyttöä, kuten muovia, puuhaketta, turvetta ja olkea.

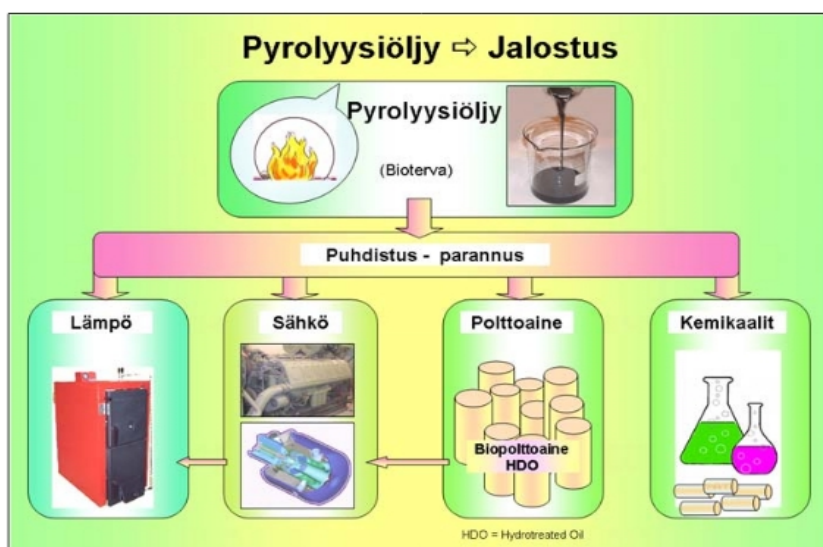
Suomessa syntyy vuosittain arviolta noin 40 000 tonnia rengasromua, josta Peatec Oy pystyy käsittelemään ensimmäisessä tuotantolaitoksessaan noin 20 000 tonnia. Raaka-aineen tuotantolaitoksen tarpeisiin toimittaa Kuusakoski Oy, jonka kanssa on solmittu monivuotinen yhteistyösopimus.

5.3 Pyrolyysissä syntyvät tuotteet

Pyrolyysiprosessissa, minkä raaka-aineena käytetään ajoneuvorenkaita, tuotoksena saadaan noin 45 % öljyä, 10 % kaasua, 10 % terästä ja 35 % hiiltä. Nämä jakeet puhdistetaan ja mahdollisesti jatkojalostetaan asiakastarpeiden mukaan hyödynnettäväksi teollisuudessa.

5.3.1 Öljy

Pyrolyysiöljyn valmistus isommassa mittakaavassa on nykyisin kiinnostava raaka-aine lähinnä liikennepolttoaineiden kehittämiseen sekä kemian teollisuudelle, sillä sen lämpöarvo on sama kuin polttoöljyssä. Pyrolyysiöljyä voidaan käyttää suoraan polttamiseen sellaisenaan (fossiilisen raskaan- tai kevyen polttoöljyn sijaan) suurissa lämpö- ja CHP-laitoksissa, joissa lämpöä ja sähköä tuotetaan yhteistuotantona. Pyrolyysiöljyä on jalostettava, jos sitä käytetään muuhun kuin suoraan polttoon. Prosessista saatava öljy puhdistetaan sekä sen rikkipitoisuutta alennetaan. Öljy käsitellään kemiallisilla lisäaineilla leimahduspisteen laskemiseksi. Sillä voi olla hyvin vaihteleva sisältö, happamuus, happipitoisuus ja se voi olla termisesti ei-stabiili. Puhdistus kiinteistä partikkeleista tapahtuu usein yhden tai useamman syklonin läpi sekä suodattamalla. Pyrolyysiöljyä voidaan jalostaa polttoaineeksi eri tavoin, esim. siitä voidaan vaihtoesteröimällä saada Biodieseliä. Pyrolyysiöljystä voi myös jalostaa kemikaaleja teollisuuden tarpeisiin (kuva 14).



Kuva 14. Pyrolyysiöljyä voi jalostaa useisiin käyttökohteisiin (Projekti INFO 27. 2011).

5.3.2 Hiilimusta

Prosessissa syntynyt hiilimustasta poistetaan teräsjäämät magneettikäsitteilyllä, poistetaan ylijäämä rikki, jauhetaan ja granuloidaan pakattavaksi. Hiilimusta on yleinen teollisuuden käyttämä raaka-aine kumi- ja muoviteollisuudessa, aktiivihiiilen valmistuksessa sekä sitä käytetään yleisesti pigmenttinä muste- ja maaliteollisuudessa. Hiilimustan hyödyntämisestä lisää kappaleessa kuusi.

5.3.3 Teräs

Ajoneuvon renkaissa terästä käytetään vahvistamaan renkaan rakennetta rungossa sekä vannealueella. Pyrolyysiprosessissa osa renkaan sisältämästä teräksestä poistuu silputettaessa renkaita pilkkeeksi ja loput teräksestä poistetaan prosessista sen eri vaiheissa. Teräs paalataan ja kuljetetaan edelleen jatkojalostettavaksi asiakkaalle.

5.3.4 Etaani ja metaani

Prosessissa syntyneet kaasut puhdistetaan, poistetaan rikki, varastoidaan paineistettuihin säiliöihin, josta sitä käytetään pääasiassa prosessin lämmittämiseen sekä ylijäämä kaasuilla voidaan tuottaa energiaa tehdastilojen lämmittämiseen sekä myyntiin.

5.3.5 Muut mahdollisesti hyödynnettävät aineet

Raaka-aineena käytettyjä renkaita käytettävässä pyrolyysiprosessissa syntyneessä tuhkassa voidaan havaita useita epäpuhtauksia. CalRecoveryn tekemien tutkimusten mukaan merkittävimmät tuhkan epäpuhtaudet olivat sinkki oksidi ZnO 37,8 prosenttia ja piioksidi SiO₂ 22,3 prosenttia tuhkan painosta. Tuhka sisälsi myös kalsiumoksidia CaO 5,7 %, rautaoksidia Fe₂O₃ 7,4 % ja sulfaatteja SO₃ 7,0 %. Näiden yleisten mineraalien talteen ottaminen ja hyödyntäminen ovat herättäneet myös hieman kiinnostusta maailmalla. Muita pienempiä konsentraatioita tuhkassa olevia aineiden oksideja on havaittu tutkimuksissa: titanium, magnesium, natrium, kalium ja alumiini. Näiden aineiden pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, ettei niiden talteen ottaminen ole taloudellisesti järkevää. (CalRecovery report. 1995.)

6 HIILIMUSTAN VALMISTUS, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖ

Hiilimusta voidaan määrittää koostuvaksi erittäin pienistä partikkeleista, mitkä muodostavat aggregaatteja. Hiilimustien partikkelin koko ja rakenne vaihtelee paljon valmistusmenetelmästä riippuen. Hiilimustat ovat luokiteltu ja nimetty järjestysnumeroon perustuvalla menetelmällä, joka määrittyy hiilimustan pinta-alan ja rakennemittauksiin perustuen. (Cancarb. Technical manual.)

Hiilimusta on rakenteeltaan hienojakoinen pulverimainen aine, joka on yksi stabiilein kemiallinen raaka-aine teollisuudessa. Hiilimustan erittäin pieni partikkelikoko vaihtelee kymmenestä nanometristä muutamaan sataan nanometriin, mikä tekee siitä monipuolisen raaka-aineen useaan käyttötarkoitukseen erilaisissa tuotesovelluksissa. Puhtaaksi kaupalliseksi hiilimustaksi luokitellaan laatuja, joiden hiilipitoisuus on yli 97 %. Hiilimusta kuuluu maailman 50 käytetyimmän kemikaalin joukkoon maailmanlaajuinen tuotantomäärän ollessa 10 miljoonaa tonnia vuonna 2005 (Patnaik, T. & Brown, B. 2010). Hiilimusta on jaettu useaan laatuluokkaan sen partikkelikokoon perustuvaan luokituksen mukaan. Hiilimustalaatujen luokituksessa käytetään kansainvälistä ASTM-luokitusta (liite1). Pelkästään kumituotteisiin tarkoitettuja hiilimustalaatuja on rekisteröity yli 40 kappaletta. (IARC Monographs, volume 9. 2010.)

Hiilimustaa ennen paremmin tunnettua lamppumustaa (lamb black) on käytetty jo tuhansia vuosia mm. pigmenttinä. Hiilimusta koostuu hiilestä, mutta sen molekulaarinen rakenne eroaa neitseellisistä hiilen muodoista kuten grafiitti tai timantti. Siksi myös hiilimustan fysikaaliset ominaisuudetkin eroavat neitseellisen hiilen ominaisuuksista. Hiilimustan fysikaalinen rakenne on pehmeämpi kuin grafiitilla ja sen mustan väri on intensiteetiltään tummempi kuin grafiitilla. Hiilimustan mustan värisävyt eroavat kuitenkin merkittävästi valmistustavasta ja partikkelin koosta riippuen. Hiilimustan värisävyyden vaikuttaa myös hiilimustassa olevat epäpuhtaudet, kuten esimerkiksi sinkkioksidi vaalentaa mustan sävyä merkittävästi.

Hiilimustaa valmistetaan polttamalla kontrolloidusti happivajaisissa olosuhteissa hiilivetyä sisältävää polttoainetta. Yleisemmin käytetty raaka-aine hiilimustan valmistuksessa on kerosiini. (Polyprocessing Co.)

6.1 Hiilimustan valmistus

Moderni hiilimustan tuotantoprosessi pohjautuu jo 3500 vuotta vanhaan kiinalaiseen lamppumustamenetelmään. Lamppumusta ei kuitenkaan ollut kovin puhdasta hiilimustaa ja eroakin kemikaalisilta rakenteiltaan nykyisistä hiilimustista. 1970-luvulta lähtien suurin osa hiilimustista tuotetaan uunimustaprosessilla (oil furnace). (International carbon black association. 2004.)

Hiilimustaa valmistetaan happivajaalla kuumakäsittelyllä hiilivetyä sisältävistä kaasuista tai liuoksista. Useita prosesseja on kehitetty vuosien saatossa, joiden saanto ja ominaisuudet vaihtelevat valmistusmenetelmästä ja lähtöaineesta riippuen. Valmistusmenetelmä ja raaka-aine vaikuttavat hii-

limustan partikkelikokoon, rakenteeseen ja puhtauteen. Tyypillisiä hiilimustan valmistusmenetelmiä ovat uunimusta, terminen hiilimusta (thermal black), lamppumusta, asetyleenimusta (acetylene black) ja channel black. Hiilimustaa on valmistettu vuosisatoja musteen ja lakan raaka-aineena lamppumustaprosessilla. Maakaasun tullessa saataville 1800-luvulla, kehitettiin chanel black -menetelmä, mutta silloinkin hiilimustan maailmanlaajuinen tuotanto oli vain 1000 tonnia vuodessa. Hiilimustan käyttö lisääntyi nopeasti 1900-luvulla kumituotannon kasvun myötä ja kaasuuunimustaprosessi kehitettiin 1920-luvulla. 1940-luvulla öljy syrjäytti kaasun hiilimustan valmistuksen raaka-aineena ja hiilimustan valmistus lisääntyi lähes kaikkiin teollisuusmaihin. Uunimustamenetelmä on hallitseva valmistusmenetelmä hiilimustalle 95 %:n osuudella maailman hiilimustan valmistuksesta. Terminen musta on vähemmän käytetty hiilimusta ja muilla tavoin valmistettuja hiilimustia käytetään erityissovelluksiin. Molemmat prosessit toimivat käytännössä samalla tavalla, mutta lähtöaineet poikkeavat. Termisessä mustaprosessissa hiilimustan lähtöaine on maakaasu, kun taas uunimustaprosessissa käytetään korkea-aromaattista öljyä. (Patnaik, T. & Brown, B. 2010.)

Suurin osa eli noin 70 % hiilimustan tuotannosta käytetään renkaiden valmistukseen, 20 % käytetään muissa kumituotteissa ja 10 % käytetään muihin kuin kumituotteiden valmistukseen, kuten muovin, maalien, musteen ja muiden sovellusten raaka-aineena. Hiilimusta antaa renkaalle sen mustan värin sekä sillä on vaikutuksia renkaan moniin ominaisuuksiin. Kaksi muuta kaupallista hiilimustatuotetta ovat aktiivihiihi ja luumusta (bone black). Aktiivihiihi on erittäin huokoista hiiltä, jota tuotetaan kaasuttamalla hiiltä kemikaalien kanssa. Rakenne sisältää usein jopa 20 % mineraaleja, kuten piidioksidia ja maametalleja. Luumustaa syntyy sivutuotteena valmistettaessa luuhiiltä sokeriteollisuuden tarpeisiin. Luumustaa käytetään pigmenttiaineena öljyvärimaaleissa sekä verhoilukankaiden värjäyksessä.

Hiilimustaa voidaan valmistaa myös muista hiiltä sisältävistä lähdeaineista kuten jäteöljystä, hiilestä, paperista, kumista, muovista, kotitalousjätteestä sekä polttoöljyistä. Näistä tehdystä lähdeaineista jää kuitenkin hiilimustaan usein erinäisiä epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien määrä riippuu paljon lähdeaineen materiaalista, puhtaudesta ja prosessista sekä prosessin parametreista.

Uunimustamenetelmällä tuottaessa hiilimustaa, voidaan ominaisuuksiin vaikuttaa laaja-alaisesti. Termisellä mustamenetelmällä hiilimusta partikkelit ovat suurimpia ja siten niillä on pieni ominaispinta-ala, joilla on pallomainen rakenne, pieni aggregoitumisaste ja pieni happipitoisuus (kuva 15). Lamppumustan aggregaatit ovat järjestäytyneet korkea-asteisesti, aggregaattiin sitoutuneet partikkelit ovat keskikokoja ja omaavat pienen pinta-alan. Asetyleenimusta on erittäin puhdasta, jonka hiilipitoisuus on jopa 99,7 % ja aggregaatit ovat järjestäytyneet erittäin korkea-asteisesti ja on kiteisin tai grafiitin omaisin hiilimustalaatu. Chanel black-hiilimustan rakenteen partikkelikoko on erittäin pienikokoista ja omaa korkean pintahäpetuskyvyn. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Carbon black	Surface area (m ² /g)	Approximate diameter of primary particle size (nm)	Diameter of aggregate (nm)	Size of agglomerate
Oil-furnace	12–240	10–400	50–400	Large (<2 mm)
Thermal	6–15	120–500	400–600	Large (<2 mm)
Impingement (channel)		10–30	50–200	Large (<2 mm)
Lampblack	15–25	60–200	300–600	Large (<2 mm)
Acetylene black	15–70	30–50	350–400	Pelletizes poorly

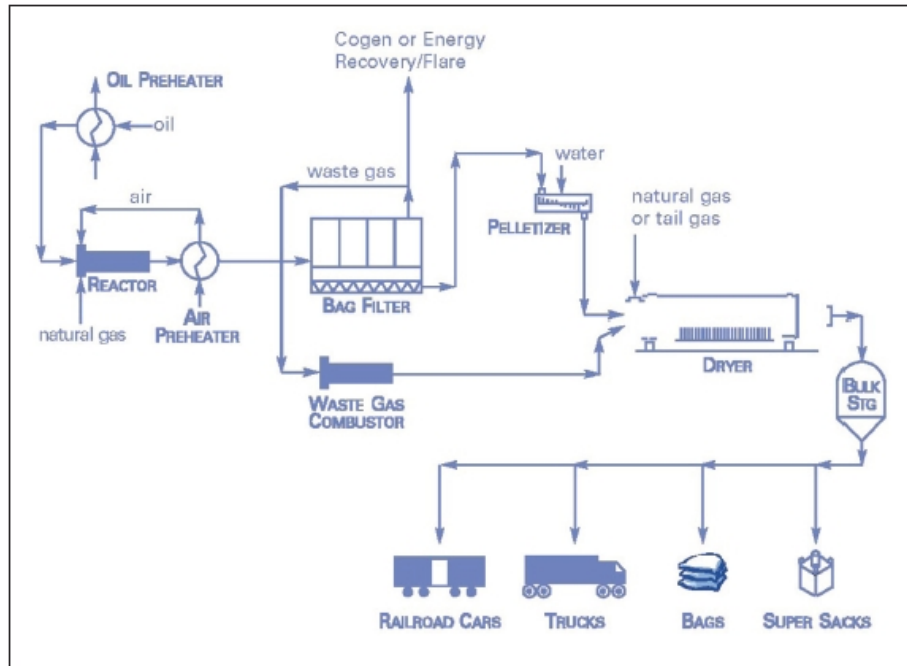
Compiled by the Working Group from Kuhlbusch *et al.* (2004); Kirk-Othmer (2005)

Kuva 15. Eri menetelmillä valmistettujen hiilimustalaatujen ominaisuuksia (IARC Monographs, volume 93. 2010).

6.1.1 Uunimusta (Furnace black)

Öljy-uunimustaprosessi on yleisimmin käytetty valmistusmenetelmä hiilimustan valmistuksessa. Yli 95 % kaikesta hiilimustasta valmistetaan tällä menetelmällä. Öljy-uunimustamenetelmä kehitettiin 1943-luvulla ja se korvasi nopeasti kaasuun pohjautuvan valmistusmenetelmän korkeamman saannon vuoksi sekä se mahdollistaa laaja-alaisemman modifioitujen hiilimustalaatujen valmistamisen. Menetelmällä saatiin tehokkaammin partikkelit kerättyä talteen ja lisäksi ympäristöpäästöt olivat kaasumenetelmää pienemmät. Öljyn kuljettaminen oli helpompaa kuin kaasun, mikä mahdollisti hiilimustatehtaiden rakentamisen lähemmäksi asiakkaita ts. kumi- tuotteiden valmistajia, jolloin saatiin kuljetuskustannuksia pienennettyä, sillä öljy on huomattavasti tiheämpää kuin hiilimusta. Tämä auttoi hiilimustatehtaiden rakentamista ympäri maailmaa. Öljy-uunimustaprosessin raaka-aineena suositaan raskaita polttoöljyjä kuten jakotislauksen pohjaöljyä josta katalyytti on poistettu, etyleenin tislauksen jäännöstuotteita sekä kivihiilitervaa. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Öljy-uunimustaprosessissa esilämmitetty öljy syötetään suuttimien läpi mikropisaroina kuumaan polttokammioon, jonka lämpötilaa ja painetta säädellään vesisuihkulla tai höyryllä halutun reaktioasteen mukaan (Patnaik, T. & Brown, B. 2010). Öljy kaasuuntuu ja voidaan syöttää polttokammioon jossa kaasuuntunut öljy poltetaan korkeapitoisen hapettimen läsnä ollessa. Hiilimustaa syntyy noin 1400 - 1800 celsiusasteen lämpötilassa. Kaasuvirtauksen läpi syötetään vesisuihku, johon hiilimustapartikkelit muodostuvat. Hiilimustapitoinen vesi johdetaan lämmönvaihtimien kautta pussisuodattimille. Pussisuodattimet erottelevat hiilimustapartikkelit sivutuote kaasusta, joka sisältää pääasiassa tyypeä ja vesihöyryä. Pussisuodattimiin jäänyt kuohkea hiilimusta sekoitetaan veteen, jolloin muodostuu märkärakeita, mitkä kuivataan pyörivässä kuivaimessa. Saatu kuiva hiilimusta pakataan sellaisenaan tai pelletöidään asiakkaille tai jatkojalostusta varten. Hiilimustalaatuihin vaikuttavat lähtöaine, prosessiolosuhteet sekä jatkokäsittely, mikä käytännössä tarkoittaa jauhatusmenetelmän ja jauhatustason valintaa. Kuvassa 16 on esitetty uunimustalaitteisto. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)



Kuva 16. Uunimustaprosessi (Patnaik, T. & Brown, B. 2010).

6.1.2 Terminemusta (Thermal Black)

Termisenmustaprosessin raaka-aineena käytetään maakaasua, koksauunista saatavaa kaasua tai nestemäistä hiilivetyä. Termisenmustan taloudellinen tuotanto vaatii halvan luonnonkaasuun käyttämistä raaka-aineena. Siitä saatava hiilimusta on kuitenkin markkinoiden kalleinta ja sitä käytetäänkin sen erityisominaisuuksiensa vuoksi vaativissa kumi- ja muovituotteissa kuten o-renkaissa ja tiivisteissä, letkuissa, renkaansisäpintakomponentin valmistuksessa, hammashihnojen sekä ristosilloitetun polyeteenin (PEX) valmistuksessa. Ristosilloitettua polyeteeniä käytetään mm. kylmä- ja kuumavesiputkina sekä vaihtosähkökaapeleiden eristeinä.

1922-luvulla kehitetty terminemustaprosessi on jaksottaisesti toimiva, kahdesta kuumuutta kestävästä sylinterimäisestä uunista tai generaattorista koostuva laitteisto. Kun toinen generaattori kuumennetaan noin 1300 asteeseen celsiusta, niin toinen esilämmitetty generaattori täytetään luonnonkaasulla, joka hajoaa hiilimustaksi ja vedyksi. Kammioiden välinen sykli vaihtuu joka viides minuutti vuorotellen esilämmityksen ja varsinaisen polttoprosessin välillä (Patnaik, T. & Brown, B. 2010). Poistuva kaasu, joka sisältää noin 90 % vetyä, johdatetaan torniin, jossa vesisuihkuilla lasketaan kaasun lämpötilaa ennen pussisuodattimia. Pussisuodattimista kerätty hiilimusta seulotaan, jauhetaan ja säkitetään tai pelletöidään. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.1.3 Lamppumusta (Lampblack)

Lamppumustaprosessi on vanhin ja alkukantaisin hiilimustan valmistusmenetelmä joka on vieläkin käytössä. Jo muinaiset egyptiläiset ja kiinalaiset käyttivät hiilimustan valmistustekniikkaa, mikä vastaa modernia lamp-

pumusta erotusmenetelmää kylmiä pintoja hyväksikäyttäen. Lamppumusta prosessissa palavaa nestettä tai sulaa ainetta poltettiin avoimessa matalassa pannussa tiilillä reunustetun hormin alla, jossa pystyttiin rajoittamaan hapen pääsyä. Hiilimusta kerääntyi laskeutuskammioihin, joista hiilimusta saatiin kaavittua talteen. Moderneimmista laitteistoista hiilimusta kerätään talteen sykloneilla ja suodattimilla. Lamppumustalla on samankaltaiset ominaisuudet kuin pienipinta-alaisella öljy-uunimustilla. Tuotanto on pienimittakaavaista ja käyttökohteina on lähinnä maalien sävyaine, silloin kun maalilta vaaditaan sinertävää sävyä. Lamppumustaa käytetään myös kumiteollisuuden erikoistuotteissa. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.1.4 Asetyleenimusta (Acetylene black)

Asetyleenin korkea hiilipitoisuus (92 %) ja sen eksoterminen hiilen ja vedyn hajotusprosessi tekevät siitä kiinnostavan raaka-aineen hiilimustan valmistuksessa. Asetyleenimustaa valmistetaan jatkuvatoimisessa hajotusprosessissa normaalipaineessa, jonka lämpötila on 800 - 1000 celsiusastetta. Eksoterminen reaktio on omavarainen lämmöntuoton suhteen ja tarvitsee jäähdytysvettä säilyttääkseen prosessin tavoitelämpötilan. Hiilimustaa sisältävä vetykaasu jäähdytetään hiilimustan erotusta varten. Asetyleenimusta on erittäin kuohkeaa ja sen ominaispaino on vain noin 19 kg/m³, joten sitä on hankala pelletöidä. Kaupalliset laadut puristetaan kuitenkin noin 200 kg/m³ ominaispainoon. Asetyleenimustan erityisominaisuuksina voidaan pitää korkeaa sähkön- ja lämmönjohtokykyä, alhaista kosteuden adsorptiokykyä ja korkeaa nesteiden absorptiokykyä. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.1.5 Channel black

Ensimmäisen ja toisen maailmansodan aikana channel black-prosessilla tuotettiin suurin osa hiilimustasta kumi- ja pigmenttisovelluksiin. Viimeinen channel black-tehdas suljettiin Yhdysvalloissa vuonna 1976. Channel black-tuotantolaitokset jouduttiin lopettamaan niiden aiheuttamien ympäristöongelmien, ilman saastumisen sekä öljy-uunimustaproessin ja sillä tuotettujen hiilimustalaatujen nopean kehittymisen vuoksi. Öljy-uunimustaa laadut vastasivatkin jo channel black-laatuja tai olivat jopa parempia nimenomaan renkaidenvalmistuksessa käytettävien kumilaatujen raaka-aineena.

Channel black on hiilimustaa, joka muodostuu kun rautalaattaa poltettiin kaasuliekillä. Hiilimusta muodostui laatan alapinnalle, josta se kerättiin talteen. Nykyään channel black-prosessiin pohjautuvassa hiilimustan valmistuksessa luonnonkaasun sijasta käytetään hiilitervajakeita ja teräslevyt on korvattu vesijäähdytteisillä teloilla. Hiilimusta kaavitaan telanpinnalta ja ohivirtauskaasut johdetaan pussisuodattimille, joista kaasuun sitoutunut hiilimusta saadaan kerättyä talteen. Prosessissa lähdeaineena käytettävä öljy on kaasutettava ja johdettava useille pienille polttimille, joissa apukaasuina käytetään koksiumin kaasuja. Channel black-prosessin hiilimustasaanto kumilaaduille on 60 % ja korkealaatuiselle pigmenteille saanto on

10 - 30 %. Vanhemmalla channel black-menetelmällä ja uudemmalla telamenetelmällä valmistettujen hiilimusta laatujen ominaisuudet ovat samankaltaiset. Hiilimustalaatujen joiden partikkelien koko on suurempi (noin 30nm) käytetään kumeissa ja pienempiä laatuja käytetään pigmentteissä. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.2 Hiilimustien kapasiteetti, tuotanto ja kulutus

Hiilimustia valmistetaan maailmanlaajuisesti joka puolella. Taulukossa 5 on ilmoitettu maailman hiilimustan tuotantomäärät ja taulukossa 6 läntisen Euroopan tuotantomäärät vuonna 2005. Hiilimustan vuotuinen kysyntä kasvoi läntisessä Euroopassa 2000-luvulle asti 1509 tuhanteen tonniin, mutta on laskenut 2004-luvulle tultaessa 1397 tuhanteen tonniin. Kysynnän laskun myötä tuotantoakin on laskettu tällä aikavälillä 1455 tuhannesta tonnista 1273 tuhanteen tonniin. Hiilimustan tuotantomäärät ovat kuitenkin lisääntyneet Itä- ja Keski- Euroopassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa sekä useissa kehittyvissä maissa. Nopeinta on ollut Itä- ja Keski- Euroopan maiden tuotantomäärän kasvu vuosien 1994 ja 2004 välillä, jolloin hiilimustan tuotantomäärä kasvoi 357 tuhatta tonnia (taulukko 7). (IARC Monographs, volume 93. 2010)

Taulukko 5. Maailmanlaajuinen hiilimustan tuotantokapasiteetti vuonna 2005 (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Region	Million tonnes	Percentage of total
North America ^a	2.3	25
South America	0.5	6
Western Europe	1.3	14
Eastern Europe	1.4	16
Japan	0.8	9
Other Asia ^b	3.3	26
Africa and Middle East	0.4	4
Total	10.0	100

From Auchter (2005)

^a Canada, Mexico and the USA

^b Australia, China, India, Indonesia, Malaysia, the Philippines, Republic of Korea, Singapore and Thailand

Taulukko 6. Läntisen Euroopan hiilimustan tuotantokapasiteetti vuonna 2005 (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Country	No. of plants	Thousand tonnes	Percentage
Belgium	1	6	<1
France	4	264	21
Germany	4	322	25
Italy	3	221	17
Netherlands	2	155	12
Portugal	1	35	3
Spain	1	60	5
Sweden	1	40	3
United Kingdom	2	170	13
Total	19	1273	100

From Auchter (2005)

Taulukko 7. Hiilimustan tuotantomäärät (tuhatta tonnia) Itä- ja Keski Euroopassa vuosina 1994-2004 (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Year	Croatia	Czech Republic	Hungary	Poland	Romania	Russia	Other ^a	Total
1994	22	41	42	26	19	350	40	540
1997	24	53	50	25	21	316	25	514
2000	21	65	50	24	13	425	23	621
2002	20	80	50	26	16	529	26	747
2004	25	95	50	19	18	670	20	897

From Auchter (2005)

^a Mainly Slovakia and the Ukraine

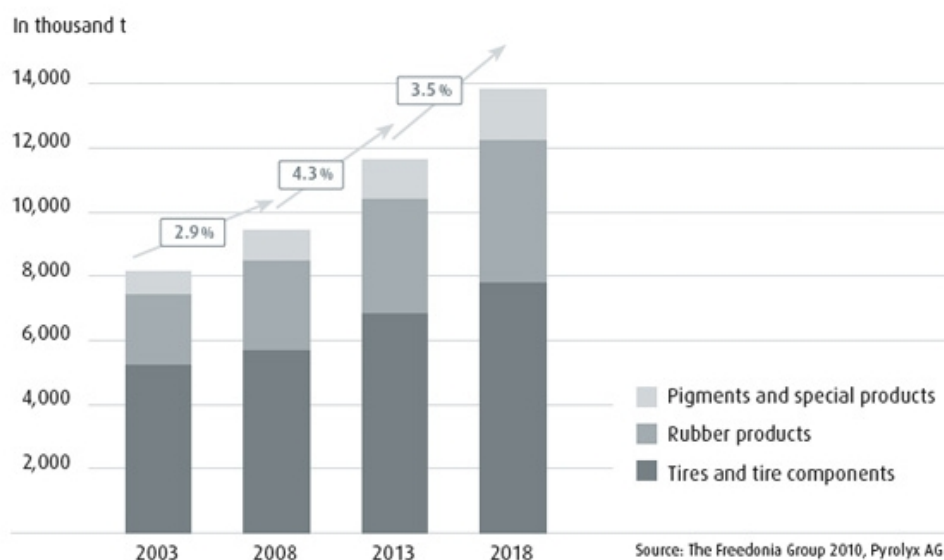
Hiilimustan kulutuksesta vuonna 2004 päämarkkina-alueilla Yhdysvalloissa, läntisessä Euroopassa ja Japanissa (taulukossa 8) voidaan päätellä hiilimustan kulutuksen keskittyvän Yhdysvaltoihin ja Euroopan maihin, Yhdysvaltojen hallitessa kulkuneuvoihin liittyvien kumituotteiden valmistusta ja Euroopan hallitessa muiden kumituotteiden valmistusta. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Taulukko 8. Taulukko 8 Hiilimustan kulutus (tuhatta tonnia) alueittain vuonna 2005 (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Use	USA	Western Europe	Japan
Automotive use			
Tyres, tubes and tread	1098	936	655
Belts, hoses and miscellaneous	159		
Other rubber products (industrial, molded and extruded goods)	145	335	170
Non-rubber use (paint, plastics, paper, ink, ceramics and other)	191	126	47
Total	1593	1397	872

From Auchter (2005)

Kehittyvien maiden teollistuessa ja etenkin autojen määrän kasvaessa ja siten autonrenkaiden kulutuksen kasvaessa hiilimustan käyttö lisääntyy taasisesti, kuten kuvasta 17 voidaan havaita. Myös muovi-, pigmentti ja erityissovelluksiin käytettävän hiilimustan määrä tulee kasvamaan.



Kuva 17. Hiilimustan käytön kehitys vuosina 2003-2018 (pyrolyx.com)

6.3 Hiilimustan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

Hiilimustalaaduille on teollisuuden vaatimat standardit. Hiilimustat luokitellaan partikkelikoon, pinta-alan, keskimääräisen aggregaattimassan, partikkeli- aggregaatti massajakauman, rakenteen ja kemiallisen koostumuksen mukaan. Hiilimustan käyttötarkoitus määräytyy näiden ominaisuuksien mukaan. Hiilimustan soveltuvuuteen raaka-aineena vaikuttaa hiilipitoisuus, joka rajaa varsinkin pyrolyysillä valmistetun hiilimustan käyttömahdollisuuksia teollisuuden sovelluksissa. Mittausten mukaan pyrolyysillä valmistetun hiilimustan hiilipitoisuus on noin 91 % prosessista riippuen (liite 2).

Hiilimustan suuresta pinta-aktiivisuudesta johtuen se adsorboi itseensä helposti epäpuhtauksia sitä valmistettaessa. Valmistusmenetelmästä riippuen hiilimustan epäpuhtaudet vaihtelevat laaja-alaisesti, mutta ovat useimmiten aromaattisia yhdisteitä. Pyrolyysillä valmistetussa hiilimustassa epäpuhtauksien määrä voi olla vaihtelevampi, riippuen käytetystä raaka-aineesta sekä prosessi-olosuhteista. Suurimmat epäpuhtaudet renkaista valmistetussa hiilimustassa ovat sinkkioksidi, piidioksidi sekä rikki (liite 3). Kuvassa 18 on esitetty tyypillisimpiä yhdisteitä joita hiilimustassa voidaan havaita. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)</i> (see also IARC, 1984, 2010)	Fluorene
Acenaphthene	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene
Acenaphthylene	Naphthalene
Anthanthrene	Perylene
Anthracene	Phenanthrene
Benz[<i>a</i>]acenaphthylene	Pyrene
Benz[<i>a</i>]anthracene	<i>Nitro derivatives of PAHs (nitro PAHs) (see also</i>
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	IARC, 1987)
Benzo[<i>ghi</i>]fluoranthene	1,3-Dinitropyrene
Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	1,6-Dinitropyrene
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	1,8-Dinitropyrene
Benzo[<i>a</i>]pyrene	9-Nitroanthracene
Benzo[<i>e</i>]pyrene	3-Nitro-9-fluorenone
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	1-Nitronaphthalene
Chrysene	1-Nitropyrene
Coronene	1,3,6-Trinitropyrene
4 <i>H</i> -Cyclopenta[<i>def</i>]phenanthrene	<i>PAHs that contain sulfur</i>
Cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene	Benzo[<i>def</i>]dibenzothiophene
Dibenz[<i>ah</i>]anthracene	Dibenzothiophene
Fluoranthene	Phenanthro[4,5- <i>bcd</i>]thiophene
	Triphenylene[4,5- <i>bcd</i>]thiophene

Modified from IARC (1996)

Kuva 18. Tyypillisiä hiilimustassa olevia yhdisteitä (IARC Monographs, volume 93. 2010).

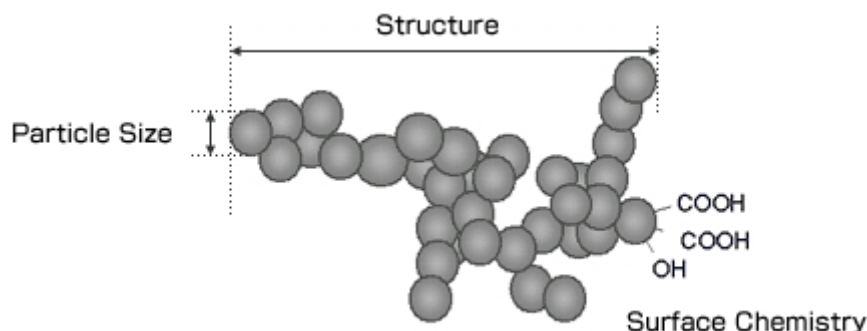
Hiilimustan käyttöön ja käyttäytymiseen vaikuttaa hiilimustan ominaisuudet. Kaikkein tärkeimmät tekijät ovat hiilimustan partikkelin koko, rakenne ja pintakemia:

- Partikkelin halkaisija vaikuttaa merkittävästi hiilimustan mustan sävyyn sekä sen sekoittavuuteen liuottimen kanssa. Pienempi partikkelikoko parantaa mustan sävyä, mutta sekoitettavuus heikkenee kasvavan voimantarpeen vuoksi.
- Myös hiilimustan rakenne vaikuttaa mustan sävyyn ja sekoitettavuuteen. Suurempi rakennekoko parantaa sekoitettavuutta, mutta heikentää mustan sävyä. Hiilimustarakenteen kasvaminen parantaa myös sen sähkönjohto ominaisuuksia.
- Hiilimustan pinta sisältää monenlaisia funktionaalisia kemiallisia ryhmiä. Nämä ryhmät vaikuttavat hiilimustan käyttöön musteiden ja maalien ominaisuuksiin raaka-aineena. (Mitsubishi Chemical Co.)

6.3.1 Hiilimustapartikkelin koko

Hiilimustalaatujen ominaisuudet vaihtelevat partikkelikoon, ominaismassan, tuhkapitoisuuden sekä aggregaattien muodon ja koon mukaan. Aggregaatin rakenne määräytyy muodon, koon ja partikkelien lukumäärän mukaan. Hiilimusta muodostuu pyöreistä partikkeleista, jotka usein nope-

asti muodostavat ketjumaisia aggregaatteja koostuen muutamasta partikkelista muutama satoihin partikkeleihin (kuva19). (IARC Monographs, volume 93. 2010.)



Kuva 19. Hiilimustapartikkeli aggregaattiin kiinnittyneenä. (Mitsubishi Chemical Corporation)

Tärkeimpiä mitattavia hiilimusta-aggregaatin ominaisuuksia ovat ketjun halkaisija eli paksuus, jota voidaan pitää pääpartikkelin kokona. Tämä on käänteisesti verrannollinen hiilimusta partikkelin ominaispinta-alaan (taulukko 9). Toinen tärkeä mitattava ominaisuus on aggregaattiketjun haaroituneisuus, tämä kuvaa koko aggregaatin kokoa ja ketjun jäykkyyttä. Nämä kaksi ominaisuutta kuvaavat aggregaatin tilavuudellista rakennetta eli kykyä absorboida nesteitä rakenteeseensa. Hiilimustan aggregaatin absorptiokykyä mitataan standardoitulla dibutyyliftalaatti menetelmällä jolloin yksikkönä käytetään millilitra per 100 grammaa. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

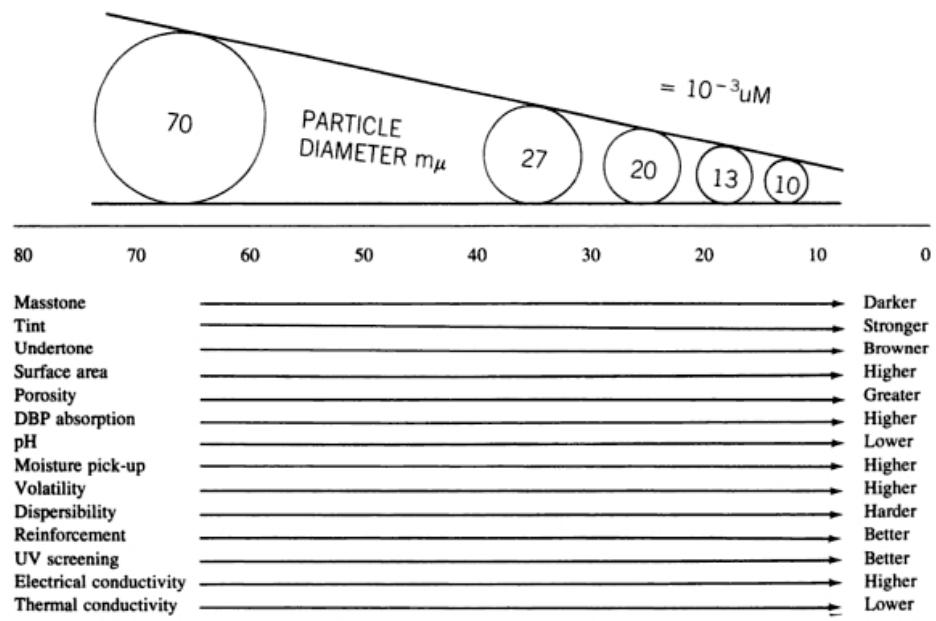
Taulukko 9. Hiilimustan laaturyhmien vertailu partikkelin koon ja pinta-alan suhteen (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Group number	Typical average primary particle size (nm)	Average surface area (m ² /g)
0	0–10	>150
1	11–19	121–150
2	20–25	100–120
3	26–30	70–99
4	31–39	50–69
5	40–48	40–49
6	49–60	33–39
7	61–100	21–32
8	101–200	11–20
9	201–500	0–10

From Auchter (2005)

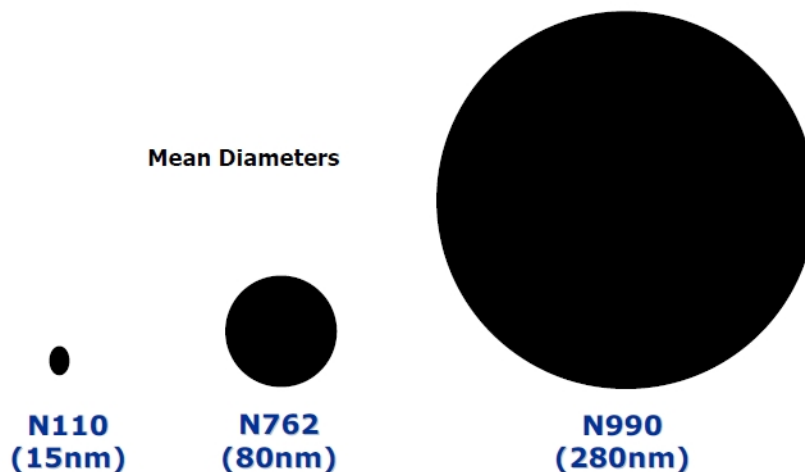
Hiilimustan ominaisuudet ja laatuluokitus määräytyy rakenteen, pinta-alan ja puhtauden mukaan. Hiilimusta laadut ovat luokiteltu American Society for testing and materials (ASTM) mukaan kolminumeroiseen järjestelmään. ASTM-luokitusjärjestelmä (liite 1) luotiin 1966 kumituotteiden raaka-aineeksi tarkoitetuille hiilimustalaaduille. Hiilimustan ASTM-luokituksessa partikkelikoko on sitä pienempi mitä pienempi luokkanumero on. Luokituksessa numeron edessä käytetään N-kirjainta joka tarkoittaa erityisesti hiilimustalaatuja, jotka ovat tarkoitettu kumin raaka-aineeksi esim N330. Hiilimustalaadut ovat jaettu 10 ryhmään ja yli 40 laatuun. (IARC Monographs, volume 9. 2010.)

Hiilimustan partikkelin koko riippuu käyttökohteesta esim. hiilimustaa käytettäessä muovin raaka-aineena parantamaan UV-kestävyyttä, niin ihanteellinen partikkelin koko on 15 - 20 micronia. Hieman isommatkin partikkelit soveltuvat tähän tarkoitukseen mutta UV-suojaus laskee nopeasti partikkelikoon suuretsa, suojavaikutusta on kuitenkin aina 60 microniin asti. Muovin pigmenttikäytössä sopivin koko on 18 - 28 micronia, sillä mitä pienempi partikkelikoko on sitä mustempi lopputulos pigmentillä saadaan. HDPE-paineputken valmistuksessa käytetään kuitenkin 40 micronin partikkeleita, jolloin saadaan lisättyä muovin taivutuslujuutta. Hiilimustatuotteen partikkelin maksimikoko ilmoitetaan yleensä prosentiosuutena esim. partikkeleista 96 - 98 % on alle 45 micronia. Kuvassa 20 on havainnollistettu partikkelin koon vaikutukset hiilimustan eri ominaisuuksiin. (Cancarb. Technical manual.)



Kuva 20. Partikkelin koon vaikutus hiilimustan ominaisuuksiin (Katz, H.S. & Mileski, J.V. 1987).

Eri menetelmillä valmistetuista hiilimustista, termisellä mustamenetelmällä valmistetun hiilimustan partikkelikoko on suurin, halkaisijan ollessa 240-320 nm, jolloin termisellä mustamenetelmällä valmistetun hiilimustan luokitukset kattavat N900-sarjan laadunkin. Hiilimustan pinta-ala on tällöin alimmillaan 7-11 m^2/g . Vertailunvuoksi uunimustalla valmistetun hiilimustan partikkelikoot ovat keskimäärin 3-20 kertaa pienemmät kuin termisenmustan, halkaisijan ollessa tällöin 15-80 nm ja pinta-alan ollessa sitä vastoin 27-145 m^2/g . Kuvassa 21 on havainnollistettu pienimmän uunimustan partikkelin N100 suhteellista kokoa suurimpaan termisenmusta N990 partikkelin kokoon. (Cancarb. Technical manual.)



Kuva 21. Hiilimustapartikkelien halkaisijoiden koko vertailua uunimustan N100 ja termisenmustan N990 välillä (Cancarb. Technical manual).

6.3.2 Epäpuhtaudet

Hiilimustan seulontajäännös viittaa epäpuhtauksiin, kuten koksiin, partikkeliklimppeihin, vesiliukoisiin suoloihin tai rauta-oksidiin. Jäännösmäärä ilmoitetaan prosentteina hiilimustan kokonaismassasta. Seulontajäännöksen mittaamiseen käytetään yleisesti 325 Mesh:in seulaa. Hiilimustassa olevat epäpuhtaudet voivat aiheuttaa jälkiä lopputuotteisiin sekä saattaa heikentää kumi- ja muovituotteiden fysikaalisia ominaisuuksia. Seulajäännöksestä testataan myös magneettiset jäännökset. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.3 Pinta-ala

Hiilimustan tärkein ominaisuus on pinta-ala, joka vaikuttaa suoraan sen tehokkuuteen ja käyttäytymiseen sovelluksissa. Hiilimustan pinta-ala voi vaihdella paljon, normaalisti pinta-ala on noin 7-15 m²/g kun taas kaikkein hienorakenteisilla hiilimustilla pinta-ala voi olla jopa 1700 m²/g. Näitä erikoishiilimustia käytetään esim. pigmenttinä maaleissa. Kuvassa 22 on pinta-alaltaan vaihtelevia hiilimustalaatuja ja niille sopivia käyttökohteita. (CalRecovery report. 1995.)

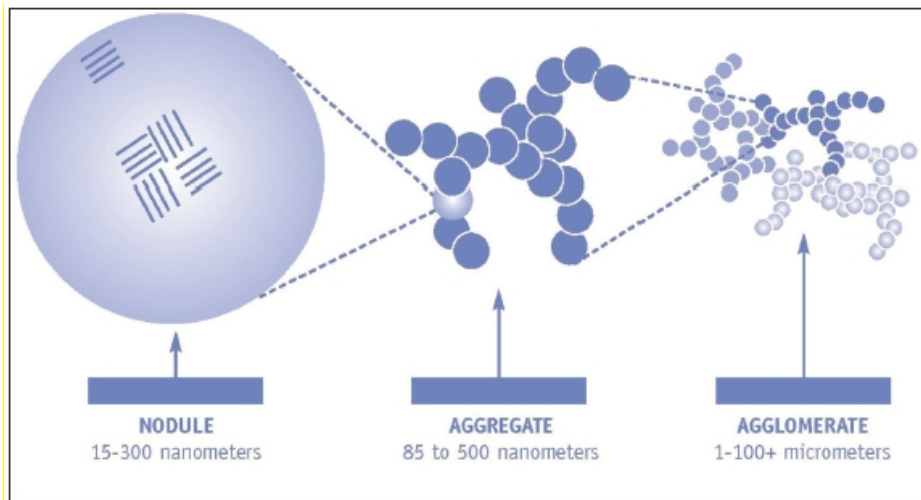
Type	Surface Area m ² /g	DBP mL/100g	Volatile Matter %	Selected Uses
high color	230 - 560	50 - 120	2 - 10%	enamels, lacquers, and plastics
medium color	200 - 220	70 - 120	1 - 1.5%	color, and weather and UV protection
medium color, long flow	138	55 - 60	5%	inks, excellent flow, low viscosity
medium color, medium flow	96	70	2.5%	inks and paints
regular color	80 - 140	60 - 114	1 - 1.5%	for general color and UV protection
	46	60	1%	blue tone in inks
	45 - 85	73 - 100	1%	standard and offset news inks
low color	25 - 42	64 - 120	1%	one-time carbon paper, ink, cement
thermal blacks	7 - 15	30 - 35	0.5 - 1%	tinting - blue tone, utility uses
lamp blacks	20 - 95	100 - 160	0.4 - 9%	paints for tinting - blue tone
conductive blacks	254	180	2.0%	conductivity and antistatic
acetylene	65	250	0.3%	conductive, antistatic; tire curing

Kuva 22. Hiilimustien ominaisuuksia ja niille sopivia käyttökohteita (CalRecovery report. 1995).

Hiilimustapartikkelin pinta-alan mittaus kertoo epäsuorasti partikkelin koosta. Pinta-alaa voidaan mitata kahdella menetelmällä: jodin adsorptio (ilmoitetaan mg/g hiiltä) mittaa jodin määrää, joka voidaan adsorboida tiettyä hiilimustamassaa kohden. Tyypeen perustuva pinta-alamittaus on menetelmä, joka mittaa tyyden määrää, joka voidaan adsorboida tiettyä hiilimustamassaa kohden. Molemmat menetelmät korreloivat hyvin kumiteollisuuden uunimusta laatuja määrittäessä, mutta termisen mustan laatuja määrittäessä tolueenin läsnäolo hiilimustassa häiritsee jodimittauksia, tyyppimittauksen ollessa tällöin luotettavampi. ASTM ei suosittelekaan joditestauksia termisen mustan pinta-alamittaukseen. (CalRecovery report. 1995.)

6.3.4 Rakenne

Yksi tärkeä tekijä hiilimustilla on niiden rakenne. Hiilimustan rakenteen selvittäminen on paljon vaikeampaa kuin muut fyysiset mittaukset. Rakenne määrittellään hiilimustan aggregaattien koon, muodon, partikkelien määrän per aggregaatti sekä sen keskimääräisen massan perusteella. Aggregaatit muodostavat helposti keskenään isompia aglomeraatteja, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa van der Waalsin -sidoksilla (Kuva 23). Hiilimusta aggregaatit voidaan puristaa myös granulaateiksi, jolloin sidosaikana voidaan käyttää lignosulfaattia tai melassia. Kaupallisten hiilimusta granulaattien koko vaihtelee pääsääntäisesti 0,1-2,0 mm välillä. Granulaatit voivat kuitenkin olla halkaisijaltaan jopa 0,5 cm, mikä on helpompi käsiteltävä kuin pulverimainen hiilimusta. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

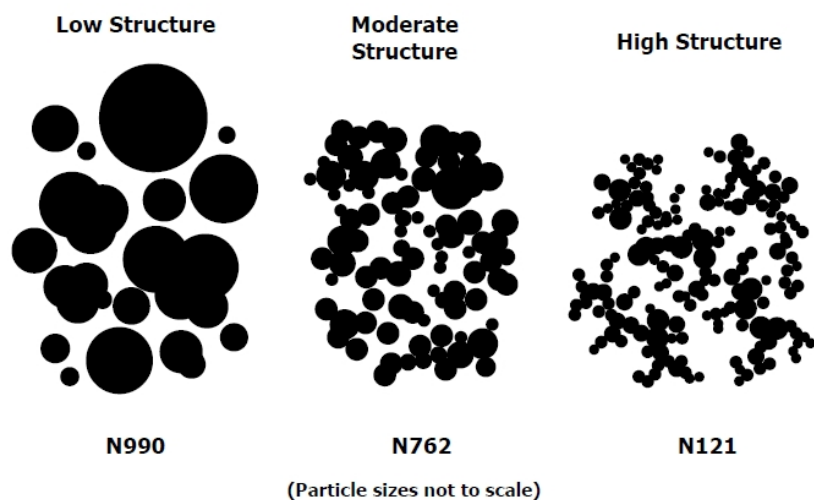


Kuva 23. Hiilimustan rakenne (Patnaik, T. & Brown, B. 2010).

Elektronimikroskooppikuvauksella termisessä hiilimustassa voidaan havaita suuri joukko yksittäisiä pallomaisia partikkeleita sekä rajallinen määrä aggregaatteja, jotka sisältävät vain muutaman yhdistyneen partikkelin. (CalRecovery report. 1995.)

Tämänhetkinen teollisuuden testausmenetelmä on dibutyyliftalaatti absorptio-arvo (DBPA). Dibutyyliftalaatti absorptio mittaa suhteellisen hiilimustan rakenteen perustuen diputyyliftalaatin määrään joka absorpooituu hiilimustaan ennen kuin seos saavuttaa tietyn viskositeetin. Terminenmusta omaa alimman DBPA-arvon (32-47 ml/100g) verrattuna muihin hiilimustiin. Pieni DBPA-arvo kuvaa vähäistä partikkeliä aggregaatiota tai rakennetta.

Unimusta sitä vastoin ei sisällä yksittäisiä pallomaisia hiilipartikkeleita vaan erittäin laajan kirjon aggregoituja partikkeleita, jotka ovat liittyneet toisiinsa rypäleterttumaisiksi rykelmiksi tai muodostavat verkkomaisia ketjuja. Jopa alemman rakenteen omaavasta unimustasta voidaan havaita jo selkeä rakenne (DBPA: 65ml/100g). Korkean rakenteen unimustassa on suurin joukko verkostoituneita partikkeleita. Kuvassa 24 havainnoidaan hiilimustien rakenteita alemman- ja korkeanrakenteen laaduissa. (Cancarb. Technical manual.)



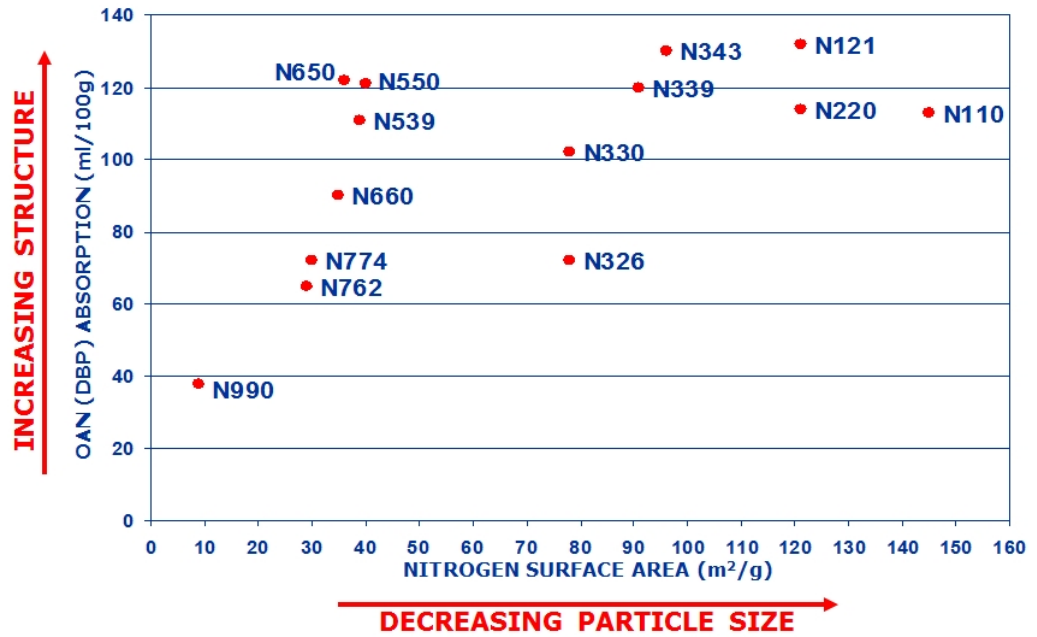
Kuva 24. Hiilimustien rakenteita alemman- ja korkeanrakenteen laaduissa (Cancarb. Technical manual).

Fraktaaligeometria-analyysiä on käytetty luokittelemaan hiilimustia neljään muodonmukaiseen luokkaan: pyöreä, ellipsi, suoraviivainen ja haaroitunut. Tutkittaessa termistä hiilimustaa on huomattu, että se sisältää suuren määrän pyöreitä ja ellipsinmuotoisia partikkeleita, jotka ovat yksittäisiä eivätkä ole verkostoituneet kuten uunimusta. Taulukossa 10 on esitetty eri hiilimustalaatujen partikkeleiden geometriat. (Cancarb. Technical manual.)

Taulukko 10. Hiilimusta laatujen partikkeleiden geometriat. Eri muotoisten partikkeleiden osuudet ilmoitettu prosentteina (Cancarb. Technical manual).

Carbon Black	DBPA cm ³ /100g	Spheroidal	Ellipsoidal	Linear	Branched
N358	155	0.1	7.9	34.9	57.1
N121	134	0.4	8.8	28.7	62.1
N650	129	0.2	9.2	47.0	43.6
N234	124	0.3	9.0	32.5	58.3
N299	124	0.4	10.0	33.2	56.4
N351	120	0.1	9.2	46.9	43.8
N550	120	0.6	13.8	45.3	40.3
N339	118	0.2	9.5	36.6	53.7
N110	115	0.3	8.7	31.1	59.9
N220	115	0.6	11.9	34.0	53.5
N330	100	0.2	10.2	44.1	45.5
N660	91	0.4	15.4	52.5	31.7
N630	78	0.4	21.4	49.0	29.2
N774	77	1.3	20.8	46.3	31.6
N326	72	1.6	23.4	35.2	39.8
N762	67	2.5	22.4	47.7	27.4
N990	35	44.9	34.8	14.4	5.9

Tarkasteltaessa kuvassa 25 hiilimustalaatujen rakennetta ja partikkelikoon suhdetta toisiinsa voidaan havaita, että partikkelikoon pienetessä hiilimustan rakenteellinen koko kasvaa. Uunimustalaadut kattavat laajemman osan kokojakaumassa kuin termisen mustan laadut. (Cancarb. Technical manual.)



Kuva 25. Hiilimustalaatujen partikkelikoon ja rakenteen vaikutus toisiinsa (Cancarb. Technical manual).

6.3.5 Epäorgaaniset epäpuhtaudet

Hiilimustan tuhkapitoisuus on suoraan verrannollinen epäorgaanisten epäpuhtauksien määrään jäädytysvedessä. Pääasiassa hiilimustan epäpuhtaudet ovat natriumia, magnesiumia, kalsiumia, mutta pieniä määriä joitain metalleja voidaan myös havaita. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.6 Polyaromaattiset hiilivedyt

Pieniä määriä polyaromaattisia hiilivetyjä löytyy yleensä termisestä hiilimustasta. Ne voidaan kuitenkin helposti uuttaa hiilimustasta. Polyaromaattisten hiilivetyjen määrittäminen suoritetaan uuttamalla hiilimustaa tolueniiniin ja vertaamalla sitä spektrofotometrillä puhtaaseen tolueniiniin. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.7 Kosteuspitoisuus

Hiilimustan lämpöhäviöllä määritetään hiilimustan kosteuspitoisuutta. Kosteuden määrä hiilimustassa korreloi suoraan sen pinta-alaan, suhteelliseen ilmankosteuteen sekä ympäröivään lämpötilaan. Termisen hiilimustan pinta-ala on hiilimustista alhaisin ja sen vuoksi absorboi merkityksetömän määrän kosteutta. Lämpöhäviö suoritetaan 125 celsiusasteen lämpötilassa. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.8 Hienoaines

Hienoainesta ovat fragmentteja jotka läpäisevät 125 micronin seulan 5 minuutin ravistelun jälkeen. Hienoaines vaikuttaa materiaalin virtausominaisuuksiin, nostaa pölyämistä sekä vähentää dispersiota sekoitettaessa hiilimustaa kumin tai muovin kanssa. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.9 Pellettien kovuus

Pellettikovuus korreloi voimaan jolla yksittäiset pelletit, jotka ovat kokoluokaltaan 1000 - 1400 micronin kokoisia saadaan murskattua. Testiä ohjataan tietokonepohjaisen laitteiston avulla, jossa mitataan kahdenkymmenen pelletin kovuus ja tulokseksi saadaan maksimi, minimi ja keskihajonta. Pellettien murskausvoima vaikuttaa pellettien käsiteltävyyteen, hiertymiseen, hienoaineksen muodostumiseen sekä joidenkin seosten dispersoitumisasteeseen. (Cancarb. Technical manual.)

6.3.10 Pinta-aktiivisuus

Hiilimustan pinta-aktiivisuuden mittaamiseen ei ole suoraa testausmenetelmää. Termi viittaa pinnan kemialliseen reaktiivisuuteen. Pinta-aktiivisuuteen vaikuttaa hiiliryhmien orientoituminen sekä orgaanisten sivuryhmien laatu. Molekulaarisella tasolla tarkasteltaessa, hiilimusta koostuu amorfisista grafiittilevyjen muodostamista kerroksista, jotka ovat muodostuneet aromaattisten renkaiden kondensoituessa. Näiden grafiittilevyjen reunamat ovat tyydyttämättömiä hiiliketjuja, jotka voivat muodostaa kemiallisia sidoksia. Viimeaikaiset tunnelointi-ektromikroskooppiset (STM) mittaukset tukevat käsitystä, että hiilimustan suuret partikkelin osakomponentit ovat paremmin järjestäytyneet ja rakenne sisältää vähemmän aktiivisia osia.

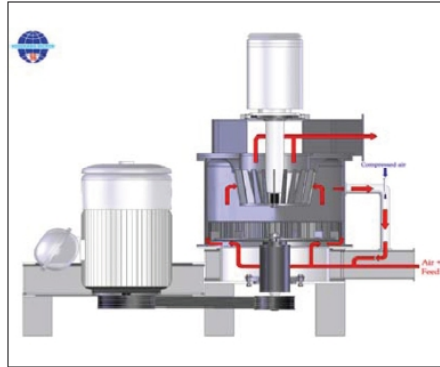
Hiilimustan sisältämät monenlaiset orgaaniset funktionaaliset ryhmät kuten fenoli-, hydroksyyli-, laktooni- ja kinoniryhmät vaikuttavat hiilimustan pinta-aktiivisuuteen. Hiilimustat joilla on korkea pinta-aktiivisuus, ovat täyteaineena vahvoja lujiteaineita.

Elastomeereissä ja kumissa hiilimustan vaikutus riippuu niiden pinta-alasta eli partikkelikoosta, rakenteesta sekä käytettävästä hiilimustan määrästä suhteessa elastomeerin määrään. Hiilimustan lopullinen vaikutus kumin ominaisuuksiin riippuu prosessointi ja vulkanisointi-olosuhteista. (Cancarb. Technical manual.)

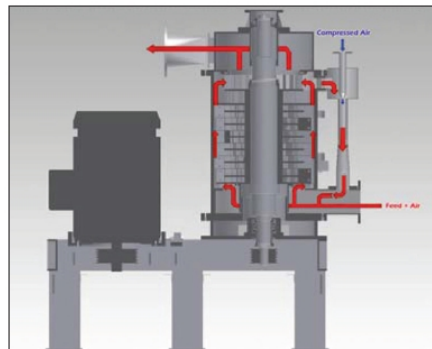
6.4 Hiilimustapartikkelien jauhatus

Hiilimustan jauhatuksella pyritään vaikuttamaan sen fyysisiin ominaisuuksiin. Jauhatuksella voidaan vaikuttaa hiilimusta partikkelien kokoon ja jakaumaan. Normaalit jauhatusmenetelmät hiilimustalle ovat hammer mill ja screen mill, joissa jauhatusajalla kontrolloidaan haluttua partikkelin kokoa ja kapasiteettiä. Hiilimustan partikkelikokoon voidaan vaikuttaa tehokkaammin esim. air classifying -jauhimella (ACM) tai long gap -jauhimella

(LGM). Näillä kuvissa 26 ja 27 olevilla jauhintyypeillä voidaan jauhettaessa saada hiilimustan laadusta poikkeavien partikkelien määräksi 5 ppm +325 MESH ja 10 ppm +500 MESH. Kun normaali jauhimilla jauhattujen hiilimustien laadusta poikkeavat partikkelikoot ovat luokkaa 100 ppm +325 MESH, saadaan ACM- ja LGM- jauhimilla huomattavasti hienompijakoisempia hiilimustalaatuja. (Patnaik, T. & Brown, B. 2010.)



Kuva 26. ACM jauhin (Patnaik, T. & Brown, B. 2010).



Kuva 27. LGM jauhin (Patnaik, T. & Brown, B. 2010).

Sekä LGM:ssä että ACM:ssä käytetään lajitteluun dynaamista ilmalajitinta, joka takaa tasaisemman lopputuloksen kuin muissa käytetty kiinteä seulalajittelu. LGM -jauhatuksella saadaan hieman hienojakoisempaa hiilimustaa kuin ACM -jauhatuksella, LGM -jauhatuksen kustannukset hiilimusta tonnia kohden ovat kuitenkin korkeammat. Hiilimustamarkkinoilla saadaan kuitenkin huomattavasti korkeampi hinta hienompilaatuisista laaduista ja hintaero on vain kasvanut vuodesta 1993 alkaen verrattaessa esim. N330- ja N110-laatuojen välillä, kuten taulukosta 11 voidaan havaita.

Taulukko 11. Eräiden hiilimustalaatujen hintakehitys (hinta USD senttiä per pauna)

Prices, cents per pound (bulk carload)			
Year	General purpose (N660 grade - larger particles)	High abrasion (N330 grade)	Super abrasion (N110 grade - smaller particles)
1985	31.25	33.00	38.50
1986	31.25	33.00	38.50
1987	24.75	27.00	32.50
1988	25.75	28.00	33.50
1989	20.75	28.00	30.00
1990	21.50	25.00	30.00
1991	20.50	23.00	29.00
1992	21.50	24.00	30.00
1993	28.25	32.50	41.25
1994	30.35	34.50	43.75
1995	32.75	37.50	46.75
1996	32.75	37.50	46.75
1997	32.75	37.50	46.75

6.5 Hiilimustan käyttö

Hiilimustaa käytetään useissa kemianteollisuuden tuotteiden raaka-aineena parantamaan lopputuotteen ominaisuuksia tai antamaan tuotteelle hiilimustalle ominaisen mustan värin. Hiilimustan käytöstä suurin osa menee kumiteollisuuden tarpeisiin ja erityisesti renkaiden valmistukseen, lisäksi hiilimustaa käytetään musteiden, maalien, muovin valmistuksessa sekä päällysteaineiden kuten paperin erikoispäällysteaineissa. Hiilimustaa käytetään myös aktiivihiiisuodattimien valmistuksessa.

Hiilimustalla on neljä perusominaisuutta, jotka vaikuttavat sen käyttöominaisuuksiin raaka-aineena: partikkelin koko, rakenne, ominaispinta-ala (pinta-ala per tilavuus) ja pinta-aktiivisuus. Hiilimustan partikkelin kokojakauma vaihtelee noin 8 nm ja 100 nm välillä, jotka usein muodostavat jopa 500 nm aggregaatteja.

Seuraavassa taulukossa 12 on listattu joitain hiilimustan päälaaduista joita on tarjolla teollisuuden tarpeisiin. Taulukossa on kuvattu kullekin hiilimustalaadulle valmistusmenetelmä, partikkelin halkaisija sekä kyseiselle laadulle sopiva käyttökohde. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Taulukko 12. Hiilimusta laatujen soveltuvuus erilaisiin sovelluksiin.

Type	Designation		Production process and/or feedstock	Average primary particle diameter (nm)	Iodine absorption number* (g/kg)	Primary rubber processing properties and use
	Acronym	ASTM				
Superabrasion furnace black	SAF	N110	Oil furnace	17	145	High reinforcement; used in special and off-road tyre products for which high abrasion resistance is required.
Intermediate superabrasion furnace black	ISAF	N220	Oil furnace	21	121	High reinforcement and tear strength, good processing; used in passenger, off-road and special tyres for which good abrasion resistance is required.
High-abrasion furnace black	HAF	N330	Oil furnace	31	82	Medium-high reinforcement, low modulus, high elongation, good flex, tear and fatigue resistance; used in tyre tread, carcass and sidewall compounds, motor mounts, weather-stripping and bicycle tyres
Fast-extruding furnace black	FF	N550	Oil furnace	53	43	Medium-high reinforcement, high modulus and hardness, low die swell and smooth extrusion; used in tyre inner liners, carcass and sidewall compounds and hose and other extruded goods
General-purpose furnace black	GPF	N660	Oil furnace	63	36	Medium reinforcement and modulus, good flex and fatigue resistance, low heat build-up; used in tyre carcass, inner liners and sidewalls, sealing rings, cable jackets, hose and extruded goods
Semi-reinforcing furnace black	SRF	N762	Oil furnace	110	27	Medium reinforcement, high elongation and resilience, low compression set; used in mechanical goods, footwear, inner tubes and floor mats
Medium thermal black	MT	N990	Natural gas	320	9	Low reinforcement, low modulus, hardness, hysteresis and tensile strength, high elongation and loading capacity; used in wire insulation and jackets, mechanical goods, footwear, belts, hose, gaskets, O-rings and tyre inner liners

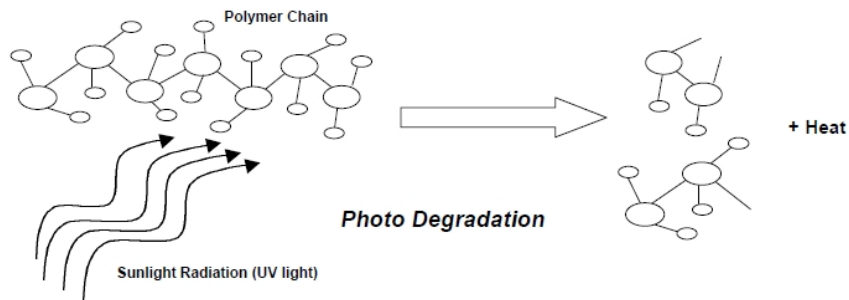
From Auchter (2005) [from Dannenberg (1978); Lyon & Burgess (1985)]

* Used as a measure of surface area, which is an indication of reinforcement ability

6.5.1 Muoviteollisuus

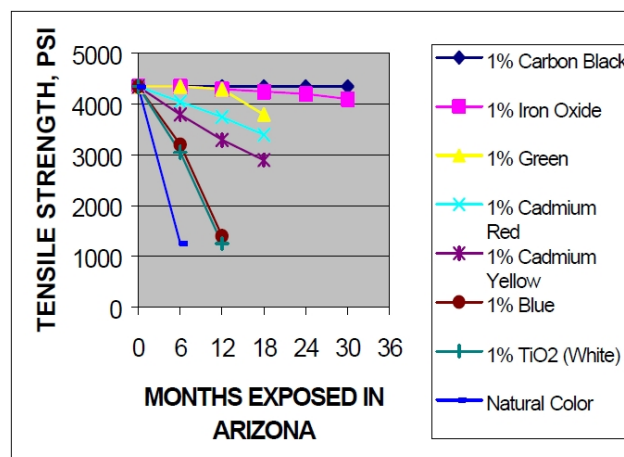
Tuotteissa joissa ei käytetä elastomeerejä, niin suurin hiilimustan kulutus on muovituotteissa. Hiilimustaa käytetään mm. muovisäiliöiden, teollisuusjättesäkkien, sähköä johtavien muovien, antistaattisten muovien valmistuksessa. Hiilimustan hyödyt muovituotteissa ovat mustaväri, tehokas ultraviolettisäteilyn stabiloija, sillä voidaan säädellä muovituotteen sähkönjohtokykyä sekä se toimii muovia lujittavana täyteaineena. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Muovit absorboivat auringonsäteilyä voimakkaasti, jolloin muovin kemialliset sidokset heikentyvät pitkäkestoisen säännöllisen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta (kuva 28). Tämä johtaa polymeeriketjujen lyhenemiseen ja muovirakenteen hauraaksi, jolloin muovi murtuu helpommin.



Kuva 28. UV-valon vaikutus polymeeriketjun rakenteeseen (Polyprocessing).

Tämän vuoksi etenkin ulkokohteisiin suunnitellussa muovituotteissa joudutaan käyttämään lisäaineena sisäistä stabilisoidjia, jonka tarkoituksena on heijastaa UV-valo tai absorboida UV-valo muuntaen energia lämmöksi heikentämättä polymeerin kemiallista rakennetta. Tutkimukset ovat osoittaneet, että HDPE-muovin lujuus laskee jopa 50 % puolessa vuodessa UV-valon vaikutuksesta. Kun taas muovin, jonka valmistuksessa on käytetty hiilimustaa, muovin lujuus oli laskenut 30 kuukauden tutkimusjakson aikana vain 10 %. Kuvassa 29 on Arizonassa suoritetun muovin kestävyyskokeen tulokset, jossa testattiin eri muovin lisäaineiden UV-suojauksen tehokkuutta. (Polyprocessing.)



Kuva 29. Pigmenttien UV suojauksen vaikutus HDPE-muovien lujuuteen (Polyprocessing).

6.5.2 Kumiteollisuus

Suurin osa hiilimustan käytöstä menee renkaidenvalmistukseen kuten henkilöauton renkaiden ja raskaiden renkaiden kuten kuorma-auton renkaiden, maatalouskonerenkaiden, kaivosajoneuvojen renkaiden ja lentokonerenkaiden sekä muiden teollisuusajoneuvojen renkaiden valmistukseen. Renkaiden kokonaispainosta hiilimustan osuus on noin 20 - 40 % renkaan käyttökohteesta riippuen. Kumituotteille tarkoitettujen hiilimustalaaduilta haettuja tärkeitä ominaisuuksia ovat mustaväri, vetolujuus ja kulutuskestävyys. Muita elastomeerituotteita, joihin käytetään hiilimustaa, ovat esim. kuljetin hihnat, letkutuotteet, johtojen ja kaapelin päällysteet, tiivisteet, iskunvaimennusrenkaat, tärinäeristimet, päällystetyt kankaat, tii-

visteet, pakkaukset, kumihanskat, jalkineet, lattiamatot, erikoisteipit, säiliöt ja lelut.

Hiilimustaa valmistetaan useita eri laatuja käyttökohteesta riippuen, varsinkin autonrenkaiden valmistukseen kehitetään jatkuvasti uusia laatuja rengasteollisuuden vaatimustason kasvaessa ja haettaessa renkaalta pienempää vierintävastusta ja parempia pito-ominaisuuksia. Kumituotteiden valmistuksessa hiilimustaa käytetään täyteaineena, jonka tarkoituksena on vaikuttaa kumin fyysisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, työstettävyyteen sekä väriin. Hiilimusta toimii kumituotteissa lujittajana, joka parantaa kumin kulutuskestävyyttä, repäisylujuutta, väsymiskestävyyttä ja joustavuutta. Hiilimusta vaikuttaa kumin vulkanoitumisnopeuteen, lisää kumin venymislujuutta sekä parantaa monien elastomeerien kuten luonnon- ja syntetistenkumien prosessointia. Kumiteollisuuden tarpeet säätelevä paljon hiilimustien kysyntää ja kehitystä, sillä kumiteollisuuden tarpeisiin päätyy yli 90 % hiilimustan tuotannosta (IARC Monographs, volume 93. 2010). Taulukossa 13 on esitetty hiilimustan pinta-alan, rakenteen ja määrän vaikutus kumiseoksen ominaisuuksiin.

Taulukko 13. Hiilimustan pinta-alan, rakenteen ja määrän vaikutus kumiseoksen ominaisuuksiin. (Laurila, T. 2007)

	Pinta-ala kasvaa (partikkelin koko pienenee)	Rakenne kasvaa	Hiilimustan määrä lisääntyy
Sekoitusaika	kasvaa	lyhenee	kasvaa
Viskositeetti	nousee	nousee	nousee
Vetolujuus	kasvaa	vähenee	ensin kasvaa, sitten vähenee
Kovuus	kasvaa	kasvaa	kasvaa
Kulutuskesto	paranee	paranee hieman	ensin paranee, sitten huononee

Pienempi partikkelin koko antaa kumituotteisiin parempaa vetolujuutta, lisää kulumakestävyyttä sekä alentaa kimmoisuutta. Renkaan valmistuksessa hiilimustan kriittisemmät ominaisuudet ovat rakenne ja ominaispinta-ala, joilla on vaikutusta mm. kumin elastisuuden ja turpoamisen hillitsemiseen valmistusprosessissa. Pinta-aktiivisuus sitoo polymeerejä ja siten vaikuttaa renkaan kulumiskestävyyteen ja kimmoisuuteen.

Hiilimustan tasalaatuisuus vaikuttaa kumituotteiden ominaisuuksiin. Haetusta hiilimustaladusta suurempikokoiset partikkelit vaikuttavat vetolujuuteen ja muihin kumin mekaanisiin ominaisuuksiin heikentävästi. Hiilimustan tasalaatuisuutta voidaan tutkia sihtaamalla hiilimusta veden avulla. Jäännös kuivataan ja punnitaan ja jäännösmäärää verrataan sihdattuun määrään. Hiilimustan kokoluokasta poikkeavaa partikkeliosuutta merkaataan ppm tai mg/kg, jolloin jäännösospartikkeleiden määrä kuvaa hiilimustan

laatua. Tasalaatuisuutta voidaan parantaa jauhamalla hiilimustaa. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.5.3 Aktiivihiili

Hiilellä on kyky adsorboida pinnalleen orgaanisia aineita, adsorptiota voidaan parantaa aktivoinnilla, jolloin syntyy aktiivihiiltä. Aktiivihiili on mikrokiteinen adsorbenttimateriaali, jonka huokoisuus on suuri. Sillä on rakenteensa ja ominaisuuksiensa vuoksi kyky adsorboida monia orgaanisia aineita kuten happoja, alkoholeja sekä aldehydejä ja epäorgaanisia aineita kuten halogeenejä, rikkioksideja sekä rikkihappoa. Aktiivihiilet valmistetaan hiilimustasta, jonka rakennetta, huokoskokoa ja ominaisuuksia voidaan muokata.

Kun tavanomaisten hiilimustien pinta-ala jakauma on välillä 20 - 500 m²/g, niin aktiivihiilten valmistuksessa suositetaan hiilimustia joiden pinta-alajakauma on välillä 300 - 2500 m²/g. Hiilen pinta-alan kasvaessa sen adsorptiokyky paranee samassa suhteessa. Suuri aktiivinen pinta-ala mahdollistaa puhdistettavien kaasujen ja liuosten hyvän adsorption aktiivihiilen kanssa. Kaasuille ja liuoksille on kehitetty omat aktiivihiilituotteet joille vaaditaan hiilimustalta spesifit ominaisuudet. (CalRecovery report. 1995.)

Aktiivihiilen rakenteessa on kolmenlaisia huokosia: mikro-, meso- ja makrohuokosia. Huokosten yhteispinta-ala määrää aktiivihiilen adsorbointikykyyn. Huokosten koko puolestaan määrää sen, kuinka suuria hiukkasia aktiivihiilen pinta adsorboi. Aktiivihiili, jolla on suuri huokoskoko, adsorboi tehokkaammin suurimolekyylisiä aineita kuin huokoskooltaan pieni aktiivihiili, joka puolestaan adsorboi tehokkaammin pienimolekyylisiä aineita. Adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa myös hiilirakeen koko. Aktiivihiilen huokokset luokitellaan seuraavasti:

- mikrohuokokset < 2 nm
- mesohuokokset 2-50 nm
- makrohuokokset > 50 nm

Aktiivihiiltä on käytössä lukuisia eri valmisteita, joista yleisimpiä ovat jauhe, rakeet, monoliitti, nanoputket, kuidut ja pelletit. Yleisimmin käytetty aktiivihiilivalmiste on raemainen aktiivihiili. Aktiivihiiltä käytetään lukuisissa siviili-, viranomais- sekä teollisuuden sovelluksissa. Sille löytyy monia käyttökohteita esimerkiksi ilman- ja vedenpuhdistuksessa.

Nestefaasisuodatukseen tarkoitettujen aktiivihiilisuodattimien käyttökohteita ovat esimerkiksi prosessi- ja elintarviketeollisuuden raaka-aineiden puhdistusprosessit sekä maaperän- ja vedenpuhdistukseen liittyvät sovellukset. Kaasufaasisuodatukseen tarkoitettujen aktiivihiilisuodattimien käyttökohteita ovat esimerkiksi maanpuhdistuksessa tislaukskaasujen poisto, ilmanvaihtokoneiden poistot, epämiellyttävien hajujen poistot sekä prosessien ja säiliöiden höngät. Suurin osa aktiivihiilestä käytetään nestefaasisuodatinsovelluksissa. (Pulkinen, M. 2010.)

6.5.4 Väriaineteollisuus

Tulostinmustetuotanto käyttää noin kolmanneksen muihin kuin elastomeereihin käytettävästä hiilimustasta Yhdysvalloissa. Musteen hiilimustapitoisuus vaihtelee 5 % ja 22 % välillä. Hiilimustan laatu ja määrä riippuu halutusta musteen väristä, kiillosta, sävystä, viskositeetistä, tahmeudesta sekä reologisista ominaisuuksista. (IARC Monographs, volume 93, 2010.)

Tulostinmuste käyttöön on kehitetty yli 40 hiilimustalaatua. Laaja joukko laatuja joista 20 m²/g pinta-alaltaan olevat hiilimustat soveltuvat halvempiin musteisiin ja sävytteisiin, huokoiset matala-aggregaattiset laadut joiden pinta-ala on noin 500 m²/g soveltuvat korkeasävyisiin kiilteisiin ja lakkoihin (CalRecovery report. 1995). Taulukossa 14 on esitetty pigmenttikäyttöön soveltuvien hiilimustien ominaisuuksia.

Taulukko 14. Pigmenttikäyttöön soveltuvia hiilimustalaatua ja niiden ominaisuuksia muste-, maali- sekä paperi- ja muovisovelluksia varten (IARC Monographs, volume 93. 2010).

Furnace black	Surface area ^a (m ² /g)	Primary particle size (nm)	DBPA (mL/100 g)		Bulk density (g/L)		Volatile content (%)
			Fluffy	Pellets	Fluffy	Pellets	
<i>Normal furnace grades</i>							
High colour	250–300	14–15	70–75	60–65	50–300	400–550	1.2–2.0
Medium colour	150–220	16–24	47–122	46–117	130–300	390–550	1.0–1.5
Regular colour	45–140	20–37	42–125	42–124	176–420	350–600	0.9–1.5
Low colour	24–45	41–75	71	64–120	256	352–512	0.6–0.9
<i>Surface oxidized grades</i>							
High colour	400–600	10–20	121	105	–	–	8.0–9.5
Medium colour (long flow)	100–138	23–24	49–60	55	240–360	530	3.5–5.0
Medium colour (medium flow)	96–110	25	49–72	70	225–360	480	2.5–3.5
Low colour	30–40	50–56	48–93	–	260–500	–	3.5

From Dannenberg *et al.* (1992)

DBPA, dibutyl-phthalate absorption

^a Calculated by the Brunauer, Emmett and Teller (BET) procedures

Hiilimustaa käytetään kaiken tyyppisten maalien väriaineena sävytykseen ja pigmentointiin. Pieniä määriä erikoishiilimustia käytetään myös maalien tehdassovelluksiin kuten esim. sähkönjohtavissa lattiapäällysteissä. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

6.5.5 Käyttö polttoaineena

Hiilimustaa voidaan käyttää polttoaineena korvaamaan kivihiiltä tai koksia voimalaitoksissa. Hiilimustan lämpöarvo on CalRecoveryn tutkimuksen mukaan 30541 kJ/kg, joka on suuri verrattaessa sitä koksien ja kivihiilen noin 16171 kJ/kg lämpöarvoon verrattuna. Hiilimustan lämpöarvo vastaa lähinnä öljykoksia, jonka lämpöarvo on 34890 kJ/kg. Renkaista valmistetun hiilimustan sisältämät epäpuhtaudet on kuitenkin otettava huomioon suunniteltaessa hiilimustaa energiakäytössä, sillä poltossa saattaa

muodostua rikkiyhdisteitä, typpioksideja, hiilivetyjä sekä muita yhdisteitä. (CalRecovery report. 1995.)

6.5.6 Asfaltin parannusaine

Asfaltti valmistetaan murskeesta, hiekasta ja bitumin seoksesta. Sitä käytetään pääasiassa teiden ja lentokenttien kiitoteiden päällystyksessä. Asfaltilla on alhainen pehmenemislämpötila ja asfaltin rakenne alkaa heiketä jo 40 °C jälkeen. Tämän vuoksi erityisesti lämpimissä olosuhteissa rakennettaessa asfalttipäällysteitä, joudutaan asfaltissa käyttämään lisäaineita parantamaan lämpökestävyyttä. Yleisesti tähän tarkoitukseen on käytetty tyypillisesti 0,1 µm piioksidi partikkeleita, mutta Sihai Wenin tutkimusten mukaan hiilimustalla, jonka partikkeli koko oli 30 nm, vaikutus oli parempi. Tutkimuksessa asfaltin lämmönkestävyyttä saatiin nostettua 44 asteesta 81 asteeseen celsiusta lisäämällä asfalttiseokseen 7 % hiilimustaa. Kun piidioksidia käytettäessä asfaltin lämmönkestävyys jäi vain 51 asteeseen celsiusta. Merkittävä huomio tutkimuksessa oli kuitenkin että, jos hiekka jätettiin pois valmistusprosessista, niin hiilimustan vaikutus lämmönkestävyyteen jäi ainoastaan 55,6 aseeseen celsiusta. Piidioksidilla oli kuitenkin asfaltin storage modulukseen positiivisempi vaikutus kuin hiilimustalla. (Wen, S. & Chung, D. 2004.)

6.5.7 Muut sovellukset

Paperisovelluksissa hiilimustaa käytetään päällysteaineissa kuten hiilipaperi, pakkauspaperissa sekä säkkipaperituotteissa. Erikoishiilimustaa käytetään myös sähköherkkyyttä vaativissa paperituotteissa. Muissa kuin edellä mainituissa erikoistuotteissa hiilimustaa käytetään kuivakenno paristoissa sekä magneettinauhoissa. (IARC Monographs, volume 93. 2010.)

Tässä osiossa keskityn selvittämään nimenomaan käytetyistä renkaista pyrolyysillä valmistetun hiilimustan käyttöön sopivien sovellusten esilletuomiseen ja hiilimustan vaikutuksia kyseisille sovelluksille. Pyrolyysihii- len rajalliset ominaisuudet poissulkevat erityisesti sen käytön useimmissa kumisovelluksissa. Se voisi kuitenkin soveltua hyvin muovien, aktiivihii- len sekä mahdollisesti pigmenttituotteiden kuten musteiden ja maalien raaka-aineeksi. Erityisesti keskityn hiilimustan käyttöön aktiivihii- len ja muovisovelluksissa sillä sen vaikutukset ovat moninaiset ja käytettyjen hiilimustalaatujen kirjo on laaja.

Opinnäytetyön tekemisen aikana olin yhteydessä useisiin kemian alan yri- tyksiin sähköpostitse sekä henkilökohtaisilla tapaamisilla alihankintames- suilla Tampereella syksyllä 2013. Lähinnä olin yhteydessä muovialanyri- tyksiin, kumialan yrityksiin sekä aktiivihii- län valmistavaan yritykseen. Yh- teydenotoni useisiin muovialan yrityksiin herätti mielenkiintoa pyrolyy- sillä valmistetun hiilimustan hyödyntämismahdollisuuksista tuotteissa. Useimmat yrityksistä käyttävät kuitenkin valmiita muovigranulaatteja, jotka on sekoitettu valmiiksi muovin toimittajien toimesta. Suomessa toi- miva muovigranulaattien valmistaja Borealis oli kiinnostunut pyrolyysihii- len käytöstä, mutta niiden hiilimustan hankinnasta vastaava yksikkö toimii Ruotsista käsin eivätkä he vastanneet yhteydenottoihini. Kaikki suomalai- set muoviyritykset joihin olin yhteydessä, saivat muovigranulaattinsa ul- kolaisilta muovitoimittajilta. Muutama yritys oli kuitenkin kiinnostunut sekoittamaan itse hiilimustaa muovien raaka-aineena ja eräs Ruotsalainen muovin valmistaja Polykemi, jolla on menossa kokeilua Ruotsalaisen py- rolyysihii- len toimittajan tuotteilla, oli hyvin kiinnostunut testaamaan myös Peatecin valmistamaa hiilimustaa. Näille yrityksille oli kuitenkin ehtona hiilimustan toimittaminen granuloituna.

Suomen kumialan yritykset saavat raaka-aineena käytettävät kuminsa muutamalta kuminvalmistajalta suomesta kuten Teknikumilta, Marwelta ja Nokian Renkailta. Marwe herätti kiinnostusta pyrolyysillä valmistettua hiilimustaa kohtaan. Lisäksi kumituotteita valmistava Korja-Kumi kiin- nostui yhteistyöstä Peatecin kanssa heidän kumijätteiden hyödyntämiseksi Peatecin raaka-aineena.

7.1 Hiilimustan laatuparametrit muovituotteille

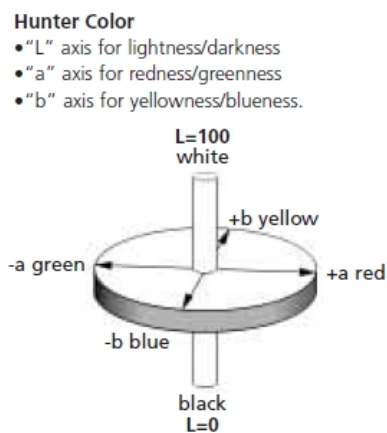
Hiilimusta on yleisesti käytetty raaka-aine muovisovellusten ominaisuuksien parantajana. Hiilimustan hyödyt muovituotteissa ovat mustaväri, te- hokas ultraviolettisäteilyn stabiloija, sillä voidaan säädellä muovituotteen sähkönjohtokykyä sekä toimia muovina lujittavana täyteaineena. Hiilimus- tan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet vaikuttavat sen käyttöön muo- visovelluksissa. Hyvin dispergoituna hiili parantaa tuotteen mekaanisia ominaisuuksia, kuten kovuutta, vetolujuutta ja iskulujuutta. Hiilimustan partikkelikoko on pieni, joten se toimii tasaisesti sekoitettuna tehokkaana ydinhiukkasena ja lisää osakiteisten muovien kiteisyyttä. Haettaessa tiettyä ominaisuutta muoville täytyy valita oikea hiilimustalaatu sekä oikea pro-

sessointimenetelmä. Muovituotteen valmistusmenetelmä voi vaikuttaa myös oikean hiilimusta laadun valintaan esim. muottituotteet voivat vaatia erilaisen hiilimustalaadun kuin ekstruusiomenetelmällä valmistettu muovituote. (Columbian chemical company.)

7.1.1 Väri

Hiilimusta on epäorgaaninen kivennäisväri, joka on voimakkaasti värjäävä, peittävä, samettinen musta, jolla on hyvä valonkestävyys. Se on stabiilein väripigmentti muovien värjäyksessä, koska polymeeritkin rakentuvat hiiliketjuista (Lindqvist, 2006). Muovin väri määräytyy siinä käytetyn pigmentin ja polymeerin optisista ominaisuuksista. Useimmat pigmentit ovat selektiivisiä jolloin ne absorboivat ja hajottavat tiettyjä valon aallonpituusalueita eritavalla. Hiilimustat absorboivat tehokkaasti kaikki valon aallonpituusalueet, jolloin hiilimusta näkyy mustana. Värillisissä muovituotteissa hiilimustan aikaansaama mustan sävyyn sekä pohjasävyyn vaikuttaa monet tekijät, joista useimpiin hiilimustan ominaisuudet sekä pinnan sironta kyky. Hiilimustan kyky nimenomaan absorboida valon aallonpituuksia on hallitseva mekanismi käytettäessä sitä pigmenttinä muovituotteissa.

Muovin värisävyjä mitataan Hunter L,a,b -värinmittausmenetelmällä, jossa erivärit ja niiden sävyt ilmoitetaan avaruudellisessa kolmiakselisessa asteikossa (kuva 30). (Columbian chemical company.)



Kuva 30. Hunter L,a,b -väriasteikko (Columbian chemical company).

Hunter -väriasteikosta saadaan selvitettyä mitatun tuotteen väri lukemalla L-, a- ja b- akseleiden positiot. Hiilimustan tyypillinen mustanvärin sävy voidaan lukea L akselilta. Hiilimustan sävyt voivat vaihdella sen ominaisuuksista riippuen neutraalista mustasta sinertävään, jolloin puhutaan hyvin hajottavasta hiilimustasta. Hiilimustan jonka partikkelien sirontakyky on heikompi, saadaan ruskeamman sävyinen mustan sävy. Hiilimustan epäpuhtaudet voivat vaikuttaa hiilimustan värisävyihin esim. sinkkioksidi vaalentaa hieman hiilimustan sävyä. (Columbian chemical company.)

7.1.2 Kiilto

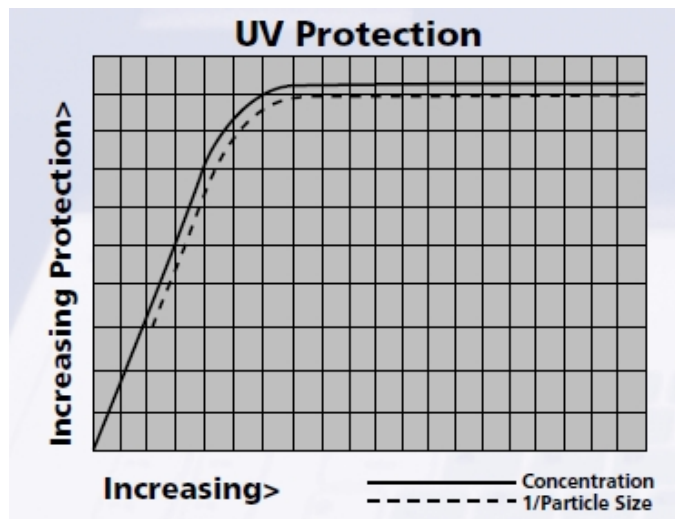
Muovin sävyyn vaikuttavat merkittävästi muotin pinnan ominaisuudet eivätkä polymeerin, täyteaineen eikä pigmentin ominaisuudet vaikuta merkittävästi kiiltoon. Hiilimustan partikkelien hyvä sirontakyky kuitenkin vaikuttaa muovin kiilto-ominaisuuksiin positiivisesti. (Columbian chemical company.)

7.1.3 Reologia

Tyypillisesti pigmenttipartikkelien suuri pinta-ala, rakenne ja konsentraatio kasvattavat sulan muoviyhdisteiden viskositeettiä. Viskositeettiin vaikuttaa myös mihin liuotinaineeseen hiilimusta sekoitetaan, kuitenkin hiilimustan pintakäsittelyllä voidaan vaikuttaa seoksen viskositeettiin laskevasti sekä parantamaan liuoksen virtausominaisuuksia. (Columbian chemical company.)

7.1.4 UV-säteilyn kestävyys

Hiilimusta on erinomainen valonaallonpituuden absorboija ja on hyvä vaihtoehto kestävyyttä lisääville muovin raaka-aineille. Auringon ultraviolettisäteilyllä on heikentävä vaikutus muovin ominaisuuksiin. Pienemmän partikkelikoon hiilimustilla on parempi kyky absorboida UV-säteilyä kuin suurempi partikkelikoon hiilimustilla. Muovituotteiden UV-säteilykestävyyteen vaikuttaa myös käytettävä hiilimustan määrä, suurempi määrä hiilimustaa muoviseoksessa lisää UV-kestävyyttä (kuva 31). Hiilimustan absorboidessa UV-säteilyä se hajottaa säteilyn muodostaen lämpöä. Toinen mekanismi jolla hiilimusta suojaa UV-säteilyn vaikutuksella on hiilimustan kyky edesauttaa antioksidantista vaikutusta tuotteessa. (Columbian chemical Co.)



Kuva 31. Hiilimustan määrän ja partikkelikoon vaikutus muovin UV-kestävyyteen (Columbian chemical Co.).

7.1.5 Sähkönjohtavuus

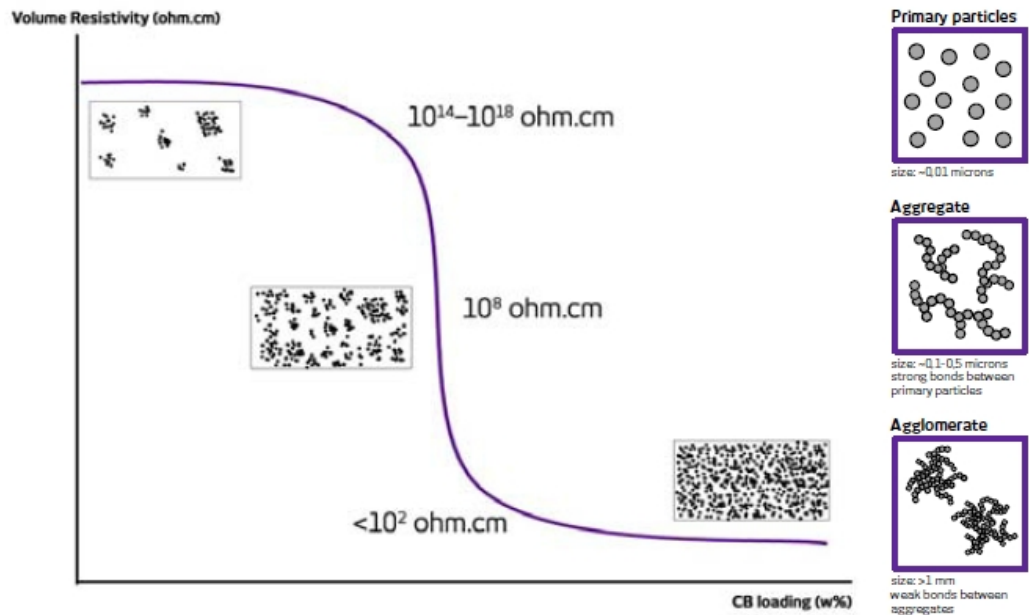
Muovien sähkönjohtavuuteen hiilimustilla voidaan vaikuttaa joko eristeisiin tai sähkönjohtavuutta sisältäviin tuotteisiin. Hiilimustan jolla on pieni partikkelikoko noin 20 nm, alhainen rakenne ja aktiivinen pintarakenne ehkäisevät sähkönjohtavuutta muovituotteissa. Sitä vastoin hiilimustissa joilla pieni partikkelikoko, korkea rakenne sekä alhainen helposti haihtuvien yhdisteiden osuus lisää sähkönjohtavuutta muovituotteissa.

Hiilimustan tärkein tekijä käytettäessä sitä sähkönjohtavissa muovisovelluksissa on hiilimustan rakenne. Sähkönjohtavuusominaisuuksiin vaikuttaa merkittävästi myös partikkelin koko sekä huokoisuus. Tekijät jotka parantavat hiilimustan sähkönjohtavuutta muovisovelluksissa:

- Korkea-asteinen rakenne: hiilimustan korkea asteinen rakenne tarkoittaa, että hiilimusta koostuu pitkistä haarakkeisista ketjuista. Tällainen rakenne on ihanteellinen sähköjohtavissa sovelluksissa, jolloin tarvittava sähkönjohtavuus saavutetaan pienemmällä määrällä hiilimustaa.
- Pieni partikkelikoko: hiilimustan pieni partikkelikoko tarkoittaa korkeampaa sähkönjohtavuutta. Kun partikkeli on pienikokoinen ja koostumukseltaan suhteellisen yhtenäinen sillä on suuri pinta-ala jolloin sillä on parempi sähköjohtavuus kuin suuremman partikkelikoon hiilimustilla.
- Suuri huokoisuus: Hiilimustan suuri huokoisuus parantaa sähkönjohtokykyä muovisovelluksissa. (Premixgroup.)

Oikea hiilimustan annostelu suhteessa muoviin vaikuttaa sähkönjohtavuus ominaisuuksiin merkittävästi. Perkolaatiomallinnus korreloi suoraan hiilimustajakeen sähkönjohtopotentiaaliin. Perkolaatiokäyttäytyminen hiilimustassa riippuu partikkelikoosta, rakenteesta ja huokoisuudesta. Perkolaatiomallinnuksella saadaan määritettyä mahdollisimman pienellä hiilimustalla määrälle suurin mahdollinen sähkönjohtokyvykyys. Perkolaatiolla tarkoitetaan elastomeerin ja jonkin johtavan täyteaineen seoksessa, sellaista yksittäistä täyteaineen pitoisuutta tilavuusprosentteina, jolla komposiitti alkaa johtaa sähköä. Kun perkolaatiokynnys on saavutettu, johtavaa täyteainetta on niin, että se muodostaa johtavan radan läpi materiaalin. (Nii-
nikoski, V. 2010.)

Perkolaatiokäyrä kuvaa hiilimustapartikkelien osuuden määrän suhdetta muovin resistiivisyyteen (kuva 32). Tietyn kynnsarvon jälkeen resistiivisyydessä tapahtuu selkeä muutos, jonka jälkeen hiilimustan määrällä ei ole oleellista vaikutusta muovin sähkönjohtokykyyn. (Premixgroup.)



Kuva 32. Hiilimustapartikkelien tilavuusosuuden määrän vaikutus resistiivisyyteen. (Premixgroup)

Resistiivisyys eli ominaisvastus tarkoittaa sähkönjohtokykyä materiaalis- sa, mitä pienempi luku on, sitä johtavampi kiinteä materiaali on. Johtavien materiaalien resistanssi on alle $10^4 \Omega\text{m}$, eristävien materiaalien yli $10^9 \Omega\text{m}$ ja purkavien materiaalien resistanssi on välillä $10^4 \Omega\text{m} - 10^9 \Omega\text{m}$. Purka- vat materiaalit sisältävät antistaattista ainetta ja purkavat itse sähkövarauk- sensa sekä estävät täten staattisen sähkön muodostumisen (Päällysaho, M. 2009).

7.1.6 Fysikaaliset ominaisuudet

Termoplastisten muovien fysikaalisiin ominaisuuksiin kuten iskunkestä- vyyteen ja vetolujuuteen voidaan vaikuttaa muoviseoksen hiilimustan seossuhteeseen vaikuttamalla.

Muovien iskunkestävyyttä yleisesti heikentää minkä tahansa partikkelien lisäys. Haluttaessa pitää muovin iskunkestävyys mahdollisimman korkea- na, kuitenkin heikentämättä UV-kestävyyttä on pidettävä hiilimustan määrä muoviseoksessa mahdollisimman pienenä sekä on käytettävä hiili- mustan sekoitukseen konsentroitimenetelmää suoran hiilimustan lisäyk- sen sijaan. Lisäksi sekoituksen optimoinnin saavuttaminen oikealle tasolle edesauttaa iskunkestävyyden pitämisen korkealla tasolla.

Muovin vetolujuus on erittäin tärkeä ominaisuus useimmille muovituot- teille kuten johdot, kaapelit, kuidut ja filmit. Hiilimustan vaikutus muovi- en vetolujuuteen riippuu hiilimustan morfologiasta, käytettävästä määrästä sekä seoksen tasalaatuisuudesta. Hiilimustalla ei kuitenkaan ole merkittä- vää parantavaa vaikutusta muovien vetolujuus ominaisuuksiin. Kuitenkin Jarno Lindqvistin tekemän opinnäytetyön mukaan hiilimustalla oli tutki- muksessa tutkitulle homopolypropeenille sitkeysominaisuutta lisäävää

vaikutusta, sillä suhteellinen murtovenymä parani lievästi hiilimustapitoisuuden kasvaessa (Lindqvist, L. 2006.)

Hiilimustassa olevien epäpuhtauksien kuten tuhkan, jäännösmetallien ja muiden jäännösten määrä vaikuttavat heikentävästi muovifilmien kestävyYTEEN.

Useilla hiilimustan ominaisuuksilla voidaan vaikuttaa suoraan muovituotteiden ominaisuuksiin, kuten hiilimustan:

- Hienoaines, tai partikkelin kokojakauma
- Rakenne, tai aggregaattien koko- ja muotojakauma
- Huokoisuus, tai huokosten kokojakauma
- Pinta kemia, tai pinta-aktiivisuuden vaihtelut

Hiilimustan ominaisuuksilla on merkittävä vaikutus muovituotteiden ominaisuuksiin:

Pienempi hiilimustan partikkelikoko (korkeampi pinta-ala)

- Suurempi mustanarvo
- Lisää värikestävyyttä
- Lisää UV-kestävyyttä ja absorptiota
- Lisää sähkönjohtavuutta
- Lisää liuottimen tarvetta sekä viskositeettia
- Lisää hiilen ja yhdisteen kosteuspitoisuutta

Korkea hiilimustan rakenne (korkeampi DBPA)

- Vähentää mustan sävyä ja värikestävyyttä
- Lisää liuottimen tarvetta sekä viskositeettia
- Lisää sähkönjohtavuutta

Korkeampi hiilimustan huokoisuus

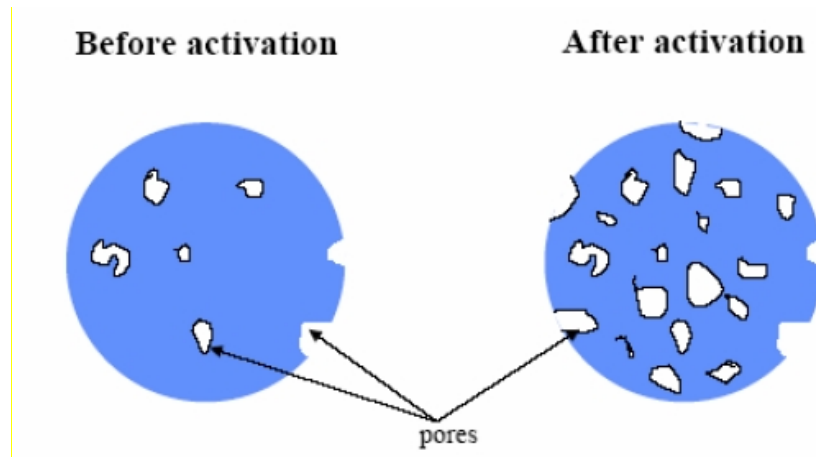
- Lisää liuottimen tarvetta sekä viskositeettia
- Lisää sähkönjohtavuutta
- Mahdollistaa pienemmän annostuksen sähkönjohtavissa tuotteissa (Columbian chemical company.)

7.2 Renkaista valmistettu aktiivihiili

Rengas on hyvä raaka-aine aktiivihiilen valmistukselle, sillä sen hiilipitoisuus on noin 25 % ja sillä on pieni tuhkapitoisuus 5 % sekä pyrolyysistä saatavaa kaasua voidaan käyttää hyödyksi myös aktivointiprosessissa. Aktiivihiili on huokoinen hiilipitoinen materiaali. Kaupallisten aktiivihiilien pinta-alat vaihtelevat valmistustavasta ja hiilen raaka-ainelähteestä riippuen, aktiivihiilen pinta-alat alkavat noin 400 m²/g, mutta monien aktiivihiilien pinta-ala on noin 1000 m²/g. Aktiivihiili valmistetaan yleensä kaksivaiheisessa prosessissa, joka sisältää hiiletyksen ja aktivoinnin. Aktivoinnin tarkoituksena on nostaa hiilen huokoisuutta (kuva 33). Aktivointiin voidaan käyttää joko fysikaalista tai kemiallista aktivointia. On myös tutkittu näiden yhdistelmää fysikaaliskemiallista aktivointia, jolla on saatu erittäin korkealaatuista aktiivihiiltä. Fysikaalisessa aktivoinnissa hiili aktivoitetaan 800 - 1000 celsiusasteessa hiilidioksidia tai höyryä sisältävässä

reaktorissa. Kemiallisessa aktivoinnissa huokoisuuden lisäämiseen käytetään kaliumhydroksidia KOH, sinkkikloridia $ZnCl_2$ tai fosforihappoa H_3PO_4 . Valittava kemikaali vaikuttaa oleellisesti aktiivihiihen laatuun. Aktivointiin voidaan käyttää lisänä vielä hiilidioksidia parantamaan lopputuotetta.

Hiilen aktivoinnissa hiilen pinnasta poistuu hiiliryhmiä, jolloin hiileen muodostuu enemmän tilaa hiilimolekyylien välille, joihin molekyylit voivat adsorboitua. (Nurulhuda, B. 2008.)



Kuva 33. Aktivoinnin vaikutus hiilimusta partikkelin huokoisuuteen (Nurulhuda, B. 2008).

Aktiivihiihen valmistuksessa on kaksi menetelmää; fysikaalinen aktivointi (kaasutus) ja kemiallinen aktivointi.

1. Fysikaalisessa aktivoinnissa pyrolysoitua hiilipitoista materiaalia kaasutetaan reaktorissa 700 - 1000 celsiusasteessa hapetinkaasulla. Kaasuina käytetään hiilidioksidia, höyryä ja ilmaa. Käytettäessä hiilidioksidia aktivointiin voidaan lisänä käyttää hiilimonoksidia hidastamaan reaktiota, jolloin aktiivihiihen mikrohuokosrakenne paranee.
2. Kemiallinen aktivointi on vähemmän käytetty menetelmä, sillä siihen liittyy ympäristöongelmien riski sekä kemiakaalien käsittelykustannukset nostavat prosessin kustannuksia. Kemiallista aktivointia käytetään kuitenkin erityisesti kun raaka-aineena käytetään puuta, jolloin kemikaalit voidaan imeyttää puuhun ennen pyrolysointia tai sen jälkeen. Tyypillisiä kemikaaleja joita käytetään kemiallisessa aktivoinnissa, ovat fosforihappo (H_3PO_4), sinkkikloridi ($ZnCl_2$), rikkihappo (H_2SO_4), kaliumsulfidi (K_2S), alkalimetallien karbonaatit sekä metallikloridi. Kemiallisen aktivoinnin prosessilämpötila on alhaisempi kuin fyysisessä aktivoinnissa, mikä edesauttaa mikrohuokosten syntymistä. (Lehmann, C. 1998.)

Fysikaalista aktivointia käytetään yleensä renkaista valmistetun aktiivihiihen aktivointiin, jossa höyryn käyttö aktivoinnissa on antanut paremman lopputuloksen. Käytettäessä kemiallisesta aktivointia renkaista valmistettuun aktiivihiihen aktivointiin on kaliumhydroksidilla saatu paras huokoisuus aikaiseksi.

Käytetyistä ajoneuvonrenkaista pyrolyysilla valmistetusta hiilestä voidaan valmistaa aktiivihiiltä;

- vesien puhdistukseen esim. puhdistamaan vedestä liuenneita orgaanisia ja toksisia yhdisteitä, klooria, väriaineita
- ilman puhdistukseen esim. helposti haihtuvien epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden poistamiseen, rikkiyhdisteiden poistamiseen kaasusta
- erityissovelluksiin kuten paristoihin, polttokennoihin, ydinvoimaloiden tarpeisiin (Nurulhuda, B. 2008.)

Markkinoilla olevat aktiivihiilet myydään joko jauhemaisena, granulaatteinä tai pelletteinä. Ne ovat luokiteltu partikkelikokonsa ja muotonsa mukaan. Jauhemaisten aktiivihiilen partikkelikoko on pienempi kuin 100 µm yleisesti markkinoilla olevat aktiivihiilet ovat kuitenkin 15 – 25 µm väliltä. Jauhemaista aktiivihiiltä käytetään nestemäisten faasien sekä savukaasujen puhdistuksessa. Granulaatit ovat huomattavasti jauhemaista aktiivihiiltä kookkaampia. Kokojakauma aktiivihiiligranulaateille on 0,5 – 4,0 mm. Granulaattista aktiivihiiltä käytetään yleisesti kaasujen puhdistukseen sekä vesienpuhdistuksessa vedestä poistamaan maku- ja hajuhaittoja, väriä sekä liuenneita orgaanisia yhdisteitä. Pelletti aktiivihiilet ovat yleensä sylinterinmuotoisia partikkeleja, joiden halkaisija on 4-7 mm ja pituus 8-15 mm. Aktiivihiilipellettejä käytetään yleensä pelkästään kaasujen puhdistukseen, sillä ne eivät vaikuta olennaisesti kaasun paineeseen, niillä on suuri mekaaninen lujuus, eivätkä ne aiheuta pölyhaittoja. Renkaasta valmistettua aktiivihiiltä voidaan hyödyntää vesien puhdistukseen sekä kaasumaisten yhdisteiden sovelluksissa; kaasun varastojana, erotusprosesseissa sekä puhdistusprosesseissa. (Nurulhuda, B. 2008.)

7.2.1 Aktiivihiilen adsorbentin käyttö veden käsittelyssä

Lisääntynyt tarve vedenkäsittelyn adsorptioprosesseille on lisännyt aktiivihiilen mahdollisuuksia vedenpuhdistusprosesseissa kunnallisen vedenkäsittelyn, teollisuuden jätevesien sekä maatalouden jätevesien käsittelyssä. Jätevesien käsittelyssä aktiivihiili on tehokas adsorbentti sen suuren pinta-alan sekä huokoisen rakenteensa vuoksi. Aktiivihiilellä on mahdollista poistaa jätevesistä nestemäisiä epäpuhtauksia, mukaan lukien orgaaniset epäpuhtaudet, raskasmetalli-ionit sekä väriyhdisteet. Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa aktiivihiiltä käytetään mm. elintarvike-, tekstiili-, kemian- ja lääketeollisuudessa. Joidenkin sovellusten molekyyliä eivät tunkeudu kunnolla mikrokokoluokan aktiivihiilien huokosiin vaan vaativat myös mesokokoluokan huokoskoko aktiivihiileissä. Renkaista valmistetun aktiivihiilen huokoskoko vastaa mesokokoluokkaa huokostilavuuden ollessa aina 1,62 cm³/g asti sekä laajan pinta-ala jakauman ollessa 164 – 1260 m²/g, joiden vuoksi se olisi sopiva tuote useisiin vedenpuhdistus sovelluksiin poistamaan orgaanisia epäpuhtauksia kuten fenoleita ja kloorifenoleita sekä väriaineita. (Nurulhuda, B. 2008)

Aktiivihiili granulaatteja käytetään poistamaan vedestä ylijäämäklooria sekä sen aiheuttamaa hajuhaittaa. Tutkittaessa renkaista valmistetun aktiivihiilen soveltumista juomaveden puhdistamiseen on selvitetty aktiivihiili-

len toksisuutta sekä sinkkioksidi jäämiä. Toksisuutta ei juurikaan havaittu ja jäljellä olevasta sinkkioksidista on mahdollista päästä happokäsittelyllä jos sille on tarvetta. Tutkimuksen mukaan renkaista valmistetulla aktiivihiilellä saatiin poistettua 98 % veden sisältämästä antraseenistä ja 99 % naftaleenista (Bilal Butt S. 1998). Antraseeni on polyaromaattinen hiiliveyty jota käytetään punaisen väriaineen tuottamiseen, hyönteismyrkkyihin, puunsuoja-aineisiin sekä pinnoitemateriaaleihin. Naftaleeniä käytetään vaateteollisuudessa suoja-aineena koiden torjuntaan. Renkaista valmistetun aktiivihiilen käyttöä juomaveden puhdistukseen tarvitsee kuitenkin lisätutkimuksia. Ja kannattavampaa olisikin käyttää sitä jätevesien käsittelyyn, esim. tekstiiliteollisuuden jätevesien puhdistukseen se soveltuisi erinomaisesti.

7.2.2 Kaasun varastointi

Renkaista valmistettu aktiivihiili soveltuu hyvin paineistetun maakaasun varastointiin, jolloin kaasusäiliön painetta voidaan alentaa oleellisesti; kun paineistettu maakaasun paine on tyypillisesti 21 Mpa, niin aktiivihiileen imeytettynä maakaasun paine on ainoastaan 3,5 Mpa. Alempi painetarve alentaa huomattavasti säiliöiden rakennuskustannuksia. (Lehmann, C. 1998.)

7.2.3 Kaasun puhdistus

Aktiivihiiltä voidaan käyttää ilman epäpuhtauksien puhdistamiseen. Aktiivihiiltä voidaan käyttää poistamaan kaasuista helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC), rikkivetyä (H_2S) sekä kaasuuntunutta elohopeaa (Hg). Yleisesti voidaan olettaa, että aktiivihiili on sovelias yhdisteille joiden molekyylipaino on välillä 40 - 150 g/mol ja kiehumispiste välillä 40 - 250 °C. Kaasumaisia elohopea-yhdisteitä syntyy mm. kullon jalostuksessa, fossiilisten polttoaineiden poltossa, sementin valmistuksessa, jätteiden poltossa sekä rikkimalmin sulatuksessa. Energialaitoksissa käytettävät polttoaineet kuten maakaasu, hiili ja öljy sisältävät elohopeaa, jota poltossa vapautuu ympäristöön. Elohopeaa on vaikea poistaa tavallisella suodatuksella ja vaatii muita menetelmiä kuten aktiivihiilikäsittelyä. Tutkimuksissa on havaittu aktiivihiilen sisältävän rikin tehostavan elohopean adsorbtiota, joten renkaista valmistettu aktiivihiili soveltuisi hyvin elohopea-yhdisteiden adsorbointiin. Kaasun korkean lämpötilan on kuitenkin huomattu alentavan elohopean adsorbtiota. (Lehmann, C. 1998.)

7.3 Yritysten vaatimukset hiilimustalle

Yrityskyselyillä pyrin selvittämään yritysten vaatimuksia heidän käyttämälleen hiilimustalle. Mitään tarkempia hiilimustan laatuun, kemiallisiin eikä fysikaalisiin ominaisuuksiin viittaavia vaatimuksia ei sanottu. Yleisin vaatimus muovinvalmistajilta oli hiilimustan toimittaminen granulaatteina käsittelyn helpottamiseksi. Kaupallisia hiilimustia toimitetaan pääsääntöisesti 0,1 - 2,0 mm välillä, mutta kyselyn mukaan erään yrityksen toivomus granulaatille on 1,0 - 2,0 mm, joten tätä voinee pitää soveltuvana kokoluokkana hiilimusta granulaateille. Sähköjohtaville muoveille soveltuvien

hiilimustalaatujen kosteuspitoisuus on ratkaiseva tekijä, jolloin hyvänä hiilimustan kosteuspitoisuutena tulisi olla noin 1000 ppm vettä ja huono kosteuspitoisuus on 2000 ppm. Sähkönjohtavissa muovisovelluksissa käytettävien hiilimustalaatujen puhtaus on merkittävä tekijä, erityisesti hiilimustassa oleva rikki on haittatekijä.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Hiilimustaa käytetään useissa kemianteollisuuden tuotteissa raaka-aineena. Otettaessa huomioon renkaista pyrolyysillä valmistettavan hiilimustan hyödyntämisen on otettava huomioon hiilipitoisuus, sekä mahdolliset epäpuhtaudet. Hiilimustan rakenne ja partikkelikoko määräävät sen vaikutuksen sovelluksissa, joten tuotannossa on otettava huomioon mahdollinen tarvittava hiilimustan jatkojalostuksen tarve käyttökohteen tarpeiden mukaisesti.

Useimpien kumiteollisuudessa käytettävien hiilimustalaatujen hiilipitoisuudeksi vaaditaan yli 97 prosenttia, joten renkaista pyrolyysimenetelmällä tuotettujen hiilimustien alle 97 prosentin hiilipitoisuus sulkee pois useimmat kumiteollisuuden tuotteet, kuitenkin joitain kumituotteitakin voitaisiin valmistaa käyttäen pyrolyysillä tuotettua hiilimustaa, näitä voisivat olla esim. kumimatot.

Parhaiten pyrolyysillä tuotettu hiilimusta soveltuisi muovituotteisiin, jolloin hiilimustan fysikaaliset ominaisuudet: partikkelin koko, rakenne ja pinta-ala ovat ratkaisevia tekijöitä jalostettaessa hiilimustalaatuja erilaisiin sovelluksiin, jolloin tuotannossa olisi oltava hiilimustan jauhamiseen soveltuva laitteisto. Eri hiilimustalaatujen vaikutus muovin ominaisuuksiin on laaja, joten renkaista valmistetun hiilimustan käyttö muovin raaka-aineena antaa usean sovellusvaihtoehdon, johon hiilimustaa voitaisiin jatkojalostaa. Peatecin valmistamaa hiilimustan soveltuvuutta on testattu Premix Oy:n toimesta myös sähkönjohtavien muovituotteiden valmistukseen, mutta testeissä hiilimustasta ei havaittu sähkönjohtavuus ominaisuuksia, johtuen lähinnä epäpuhtauksista.

Toinen paras vaihtoehto olisi aktiivihiili, jota käytetään laajasti vesien ja kaasujen puhdistukseen. Renkaista valmistetulla aktiivihiilillä on todettu olevan potentiaalia näihin sovelluksiin. Renkaista valmistetun aktiivihiilen huokoskoko vastaa mesokokoluokkaa, minkä vuoksi se olisi sopiva tuote useisiin vedenpuhdistus sovelluksiin poistamaan orgaanisia epäpuhtauksia kuten fenoleita ja kloorifenoleita sekä väriaineita, naftaleenia ja ant-raseeniä, joita käytetään erityisesti tekstiiliteollisuudessa. Renkaista valmistettu rikkiä sisältävä aktiivihiili olisi tehokas elohopean adsorboija mm. energiantuotannosta, jätteen poltosta ja sementin valmistuksessa syntyvistä teollisuudenpäästöistä, sillä rikki tehostaa elohopean adsorboitumista.

Muita käyttökohteita renkaista valmistetulle hiilimustalle olisi musteet ja maalit. Ne voisivat soveltua käyttökohteiksi, mutta renkaista valmistetun hiilimustan soveltuvuus tähän tarkoitukseen vaatii vielä lisätutkimuksia. Hiilimustan jatkojalostuksen tarve on näihin tarkoituksiin kuitenkin suurempi, kuin käytettäessä sitä muihin edellä mainittuihin vartenotettaviin vaihtoehtoihin. Kokeiden perusteella hiilimustaa käytettäessä asfaltin lisäaineena, saatiin sen lämmönkestävyyttä nostettua huomattavasti. Asfaltin lisäaineeksi hiilimustaa voitaisiin markkinoida kuumilla vyöhykkeillä. Lämpöarvon vuoksi polttaminen on mahdollinen vaihtoehto, mutta ei välttämättä taloudellisin.

Hiilimustan käyttöä laajemmin kumiteollisuuden tuotteissa vaatii hiilipitoisuuden nostoa ja epäpuhtauksien vähentämistä, jolloin se voisi soveltua myös sähköjohtavien muovien raaka-aineeksi. Kyselyjen perusteella useimmat yritykset haluavat hiilimustan ainoastaan granulaatteina, joten hiilimustan tuotannossa tulisi ottaa huomioon jauhatuksen lisäksi granulointi mahdollisuus sekä jatkossa voisi selvittää myös hiilimustan aktivointimahdollisuutta jatkojalostuksessa.

LÄHTEET

Bilal Butt, S. 1998. Activated carbon from scrap tires for water purification. Sanitation and water for all. 24th WEDC Conference. Pakistan.

CalRecovery report No. 1364. California integrated waste management board. 1995. Environmental factors of waste tire pyrolysis, gasification, and liquefaction, California integrated waste management board.

Cancarb. Technical manual. Physical & chemical properties. Viitattu 18.9.2013.

http://www.cancarb.com/docs/pdf/Physical_Chemical_Properties.pdf

Columbian chemical company. Using Raven blacks in plastics applications. Viitattu 15.10.2013.

IARC Monographs volume 93. 2010. Carbon black. Viitattu 5.10.2013
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93-6.pdf>

Infokortti 16. Termiset prosessit. Forest energy portal. Viitattu 8.1.2014
http://www.forestenergy.org/service_center/hajautetut_biojalostamot/ladatavatt_materiaalit/

International carbon black association. 2004. Carbon black user's guide. Safety, health & environmental information. Viitattu 15.8.2013
<http://www.cancarb.com/docs/pdf/carbon-black-user-guide.pdf>

Katz, H.S. & Mileski, J.V. 1987. Handbook of fillers for plastics. Springer. United States of America.

Korkeasti jalostettuja bioenergiatuotteita kaasutuksen kautta. 2011. High-Bio projekti.

Kouei industries international Co. Viitattu 11.01.2014.
<http://www.koueiinternational.com/pyrolysis.htm>

Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U. & Vahanne, P. 2005. Yhdyskuntajätteiden termisen käsittelyn kuonista ja tuhkista hyötykäytettäviä ja loppusijoitettavia tuotteita, VTT prosessit.

Lassi, U. & Wikman, B. 2011. Biomassan kaasutus sähköksi, lämmöksi ja biopoltoaineiksi. Jyväskylän Yliopisto. HighBio-projektijulkaisu.

Laurila, T. 2007. Kumitekniikka. Lyhyt johdatus kumitekniikan perusteisiin. Opetushallitus. Edita prima.

Lehmann, C. 1998. Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. University of Illinois. Environmental engineering in civil engineering. Master of science

Lindqvist, L. 2006. Väriaineiden vaikutus homopolypropeenin ominaisuuksiin. Lahden ammattikorkeakoulu. Muovitekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.

Mitsubishi Chemical Co. About carbon black. Viitattu 2.10.2013. <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html/>

Niinikoski, V. 2010. Elastomeerien sähkönjohtavuus. Tampereen teknillinen yliopisto. Sähkötekniikan koulutusohjelma. Diplomityö.

Nurulhuda Binti, A. 2008. Preparation of activated carbons from waste tyres char impregnated with potassium hydroxide and carbon dioxide gasification. Universiti sains malaysia.

Youngrong, Y., Jizhong, C. & Guibin, Z. 2000. Technical advance on the pyrolysis of used tires in china. China-Japan international academic symposium. Japan

Patnaik, T. & Brown, B. 2010. Carbon black: why quality matters. rubber & plastics news, 16-18.

Polyprocessing. Why Some Rotomolded Tanks are Black in Color. Carbon Black and Plastics. Viitattu 29.10.2013 <http://www.polyprocessing.com/images/uploads/Carbon-Black-and-Plastics.pdf>

Premixgoup. Carbon black magic turning electrically conductive plastics into products. Viitattu 4.2.2014. <http://www.premixgroup.com/wordpress/wp-content/uploads/2013/08/Carbon-black.pdf>

Projekti INFO 27. 2011. Korkeasti jalostettuja bioenergiatuotteita kaasutuksen kautta. Highbio-interreg pohjoinen 2008-2011. Jyväskylän yliopisto.

Pulkkinen, M. 2010. Aktiivihiihen aktivointi, regenerointi ja käyttö. Keski-pohjanmaan ammattikorkeakoulu. Kemiantelekniiikan koulutusohjelma Opinnäytetyö.

Punkkinen, H., Teerioja, N. & Merta, E. 2011. VTT working papers 176. Pyrolyysin potentiaali jätemuovin käsittelymenetelmänä.

Päällysaho, M. 2009. Staattinen sähkö. Muovimateriaalit. Stahayhdistys. Viitattu 12.11.2013 http://virtual.vtt.fi/virtual/staha/stahayhdistys/materiaali%20tr/Liite3_STAHA%20materiaalit%202009%20jakeluversio.pdf

Ranta, J. 1998. VTT energia. Autonpaloittelujätteen ja rengasromun termien konversio energiaksi ja raaka-aineeksi. VTT energia.

Rengaskierrätys Oy. Viitattu 18.09.2013. <http://www.rengaskierrätys.com>

Soilio, J. 2012. Biohiili. Valmistus, erilaisia materiaaleja, kokemuksia. KSAO Kouvolan seudun ammattiopisto.

Wen, S. & Chung, D. 2004. Effects of carbon black on the thermal, mechanical and electrical properties of pitch-matrix composites, University of Buffalo.

Liite 1

HIILIMUSTALAADUT ASTM LUOKITUKSEN MUKAAN, SEKÄ NIILLE
TYYPILLISIÄ OMINAISUUKSIA.

ASTM Classification	Iodine adsorption (g/kg)	NSA (m ² /g)	STSA (m ² /g)	DBPA (mL/100 g)
N110	145	127	115	113
N115	160	137	124	113
N120	122	126	113	114
N121	121	122	114	132
N125	117	122	121	104
N134	142	143	137	127
N135	151	141	–	135
S212	–	120	107	85
N219	118	–	–	78
N220	121	114	106	114
N231	121	111	107	92
N234	120	119	112	125
N293	145	122	111	100
N299	108	104	97	124
S315	–	89	86	79
N326	82	78	76	72
N330	82	78	75	102
N335	92	85	85	110
N339	90	91	88	120
N343	92	96	92	130
N347	90	85	83	124
N351	68	71	70	120
N356	92	91	87	154
N358	84	80	78	150
N375	90	93	91	114
N539	43	39	38	111
N550	43	40	39	121
N582	100	80	–	180
N630	36	32	32	78
N642	36	39	–	64
N650	36	36	35	122
N660	36	35	34	90
N683	35	36	34	133
N754	24	25	24	58
N762	27	29	28	65
N765	31	34	32	115
N772	30	32	30	65
N774	29	30	29	72
N787	30	32	32	80
N907	–	9	9	34
N908	–	9	9	34
N990	–	8	8	43
N991	–	8	8	35

From ASTM International (2005a)

NSA, nitrogen surface area; STSA, statistical thickness surface area; DBPA, dibutyl phthalate absorption

PYROLYYSIPROSESSISSA MUODOSTUNEIDEN TUOTOSTEN KEMIALLISET
PITOISUUDET

	units	Solid (a)		Oil		Gas	
		Value	n (b)	Value	n	Value	n
Ultimate Analysis (c)							
Carbon	%	91.5	3	86.6	4	85.76	1
Hydrogen	%	2.0	3	10.3	4	14.24	1
Nitrogen	%	0.4	3	0.6	4	trace	1
Oxygen	%	0.2	3	0.8	4	trace	1
Sulfur	%	2.1	3	1.2	4	trace	1
Chlorine	%	0.11	1				
Chloride	mg/Nm ³			0.06	1	0.3	1
HF	mg/Nm ³					<0.06	1
SO ₂	mg/Nm ³					<1.35	1
Moisture	%	0.205	2				
Proximate Analysis (c)							
Volatile Solids	%	1.0	2				
Fixed Carbon	%	84.8	3				
Ash	%	11.5	3				
Sulfur	%	1.8	3				
Other	%	1.0	3				
Heating Value							
	Mj/Kg	30.5	4	42.2	7	44.6	3
	Btu/lb	13,131	4	18,145	7	19,167	3
	Btu/scf (d)	n/a (e)		n/a		958	3

(a) Solid products are char and carbon black.

(b) n = number of data points.

(c) Ultimate and proximate analyses may not total 100% because of incomplete data reporting.

(d) scf = standard cubic foot.

(e) n/a = not applicable.

PYROLYYSIPROSESSISSA MUODOSTUNEEN TUHKAN KEMIALLISET
PITOISUUDET

	units	Solid		Oil		Gas	
		Value	n (a)	Value	n	Value	n
Analysis of Ash							
SiO ₂	%	22.3	2				
TiO ₂	%	0.1	2				
MgO	%	1.4	2				
ZnO	%	37.8	2				
Na ₂ O	%	1.2	1				
K ₂ O	%	1.0	1				
CaO	%	5.7	1				
Fe ₂ O ₃	%	7.4	1				
Al ₂ O ₃	%	2.2	1				
SO ₃	%	7.0	1				
Not reported (b)		13.9	2				
TOTAL		100					
Residual Elements							
Ca	ppm			0.3	1		
Cd	ppm			<0.01	1		
	mg/Nm ³					<0.001	1
Cr	ppm			0.67	1		
Hg	mg/Nm ³					<0.006	1
Na	ppm			0.3	1		
Pb	ppm			<0.1	1		
	mg/Nm ³					<0.005	1
V	ppm			<0.1	1		
Va	%			<0.1	1		

(a) n = number of data points

(b) by difference