

Matti Pulkkinen

**AKTIIVIHILEN AKTIVOINTI, REGENEROINTI JA
KÄYTTÖ**

**Opinnäytetyö
KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Joulukuu 2010**

**HIGHBIO - INTERREG NORD
2008 - 2011**



*Högförädlade bioenergiprodukter via förgasning
Korkeasti jalostettuja bioenergiatuotteita kaasutuksen kautta*

EUROPEAN UNION
European Regional Development Fund

Tämä opinnäytetyö on tehty HighBio-projektissa ja työstä aiheutuneet kustannukset on osin katettu projektista.

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Tekniikka ja liiketalous Kokkola	Aika Joulukuu 2010	Tekijä/tekijät Matti Pulkkinen
Koulutusohjelma Kemiantekniikan koulutusohjelma		
Työn nimi Aktiivihiilen aktivointi, regenerointi ja käyttö		
Työn ohjaaja Maija Rukajärvi-Saarela		Sivumäärä 37
Työelämäohjaaja Pekka Tynjälä, Ulla Lassi		
<p>Tein opinnäytetyöni Kokkolan yliopistokeskus Chydeniukselle. Opinnäytetyöni aiheena oli aktiivihiilen aktivointi, regenerointi ja käyttö. Se oli osana HighBio-projektia, jonka yhtenä tutkimusaiheena on kemiallisten menetelmien käyttö biotuhkien hyödyntämiseksi. Opinnäytetyöni koostuu teoriaosuudesta sekä kokeellisesta osuudesta. Teoriaosuudessa tutustutaan aktiivihiileen laaja-alaisesti. Kokeellisessa osuudessa testattiin, voiko teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä valmistaa aktiivihiiltä ja kuinka se toimii.</p> <p>Teollisuuden sivutuotteena syntyneen kaasutuhkalietteen tuhka aktivoitiin kemiallisesti ja fysikaalisesti. Kyseisten aktiivihiilten toimivuus selvitettiin määrittämällä niille BET-adsorptiotermi eli ominaispinta-alat sekä sorptiokokeilla määritetyt sinkin ja kobolttin adsorptiokyvyt.</p> <p>Kokeellisen osuuden aktivoinnit eivät onnistuneet aivan optimaalisesti. Tämän vuoksi BET-adsorptioisotermien määritysten tulokset jäivät kirjallisuudessa esitetyjä arvoja huominnoksi. Ongelmien vuoksi sorptiokokeiden alkuperäiset tulokset jätettiin huomioimatta ja jouduttiin valmistamaan uusi erä fysikaalisesti aktivoitua hiiltä. Sorptiokokeista saatiin luotettavat tulokset pelkästään fysikaalisesti aktivoitulle hiillelle.</p> <p>Kyseisen aktiivihiilen adsorptiokyky osoittautui hyväksi.</p> <p>Suoritettujen testien tuloksien perusteella voidaan päätellä, että optimaalisella aktivoinnilla teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä voidaan valmistaa toimivaa aktiivihiiltä. Kokeiden tuloksia verrattaessa on huomioitava, että ominaispinta-alan määrittämisessä käytettiin eri aktiivihiilli erää kuin sorptiokokeissa.</p>		
Asiasanat aktiivihiili, adsorptio, adsorbentti, aktivointi, desorptio		

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date December 2010	Author Matti Pulkkinen
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis Activation, Regeneration and Utilization of Activated Carbon		
Instructor Maija Rukajärvi-Saarela	Pages 37	
Supervisor Pekka Tynjälä, Ulla Lassi		
<p>This thesis was done for Kokkola University Consortium Chydenius. The topic of my thesis was about activation, regeneration and utilization of activated carbon. It was a part of the HighBio project, in which one of the research topics is the chemical study of the utilization of bioashes.</p> <p>The thesis consists of the theory and experimental contributions. The theory part of the thesis deals with the activated carbon more extensively. The experimental section tested whether from the industrial by-product, generated from bioashes, could be manufactured activated carbon, and how it would work.</p> <p>The industrial by-product generated from bioashes was activated chemically and physically. The functionality of these activated carbons was studied by determining their specific surface and adsorption capacity of zinc and cobalt.</p> <p>The activations of the experimental unit did not succeed quite optimally. The results of the adsorption capacity analyses were worse than the values presented in the literature. Because of the problems the initial results of the adsorption capacity analyses were ignored and a new batch of physically activated carbon had to be prepared. Reliable results of the adsorption capacity analyses were only with the physically activated carbon. The adsorption capacity of this activated carbon turned out to be good.</p> <p>From the results of the tests can be concluded that by optimal activation of the industrial by-product generated from bioashes can be made effective activated carbon. When comparing the results of the tests must be noted that in the specific surface area analysis there was a different amount of activated carbon from in the analysis of adsorption capacity.</p>		
Asiasanat Activated carbon, adsorption, adsorbent, activation, desorption		

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 YLEISTIETOA AKTIIVIHILESTÄ	2
2.1 Käyttökohteet	3
2.2 Toimintaperiaate	5
2.2.1 Adsorptio ja desorptio	6
2.2.2 Rakenne	8
3 AKTIIVIHILEN OMINAISUUDET	10
3.1 Adsorptiokyvyn muutos	10
3.2 Adsorptiopinta-ala ja tiheys	11
3.3 Kestävyys	12
3.4 Partikkelikoko	12
3.5 Impregnointi	13
3.6 pH ja operointilämpötila	14
4 AKTIIVIHILEN VALMISTUS	15
5 HILEN AKTIVOINTI	17
5.1 Kemiallinen aktivointi	17
5.2 Fysikaalinen aktivointi	18
6 AKTIIVIHILEN REGENEROINTI	21
7 KOKEELLINEN OSUUS	23
7.1 Hiilen fysikaalinen aktivointi	24
7.2 Hiilen kemiallinen aktivointi	25
7.3 Aktiivihilen ominaispinta-alan sekä adsorptiokyvyn määrittäminen	25
8 TULOKSET JA POHDINTA	28
8.1 Bet-adsorptiotermit eli ominaispinta-alat	28
8.2 Adsorptiokyky	29
9 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	33
LÄHTEET	35

1 JOHDANTO

Aktiivihiili on adsorbenttimateriaali, jolla on rakenteensa ja ominaisuuksiensa vuoksi kyky adsorboida monia orgaanisia ja epäorgaanisia aineita. Sen avulla voidaan myös suodattaa sekä neste- että kaasufaasissa olevia aineita. Aktiivihiilen valmistusvaiheessa sen rakennetta, huokoskokoa ja ominaisuuksia voidaan muokata, jolloin se pystytään valmistamaan täsmälleen haluttua käyttötarkoitusta varten sopivaksi. Aktiivihiili on yleinen adsorbentti materiaali, jota käytetään lukuisissa siviili-, viranomais- sekä teollisuuden sovelluksissa. Sille löytyy monia käyttökohteita esimerkiksi ilman- ja vedenpuhdistuksessa sekä lääkehiilenä.

Tämän opinnäytetyön teoriaosassa tarkastellaan aktiivihiiltä laaja-alaisesti. Teoriaosassa tutustutaan aktiivihiilen fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, toimintaperiaatteisiin, valmistukseen, aktivointiin, regenerointiin ja käyttökohteisiin. Erityisen keskeisenä aiheena tässä opinnäytetyössä on aktiivihiilen aktivointi niin fysikaalisesti kuin kemiallisesti.

Opinnäytetyön kokeellisen osuuden tarkoituksena oli testata, voidaanko teollisuuden sivutuotteena syntyneestä tuhkalietteestä valmistaa aktiivihiiltä, sekä selvittää, kuinka se toimii. Käytännössä työssä valmistettiin teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä aktiivihiiltä sekä kemiallisesti että fysikaalisesti. Lisäksi ko. aktiivihiilille määritettiin BET-adsorptiotermi eli ominaispinta-alat sekä metallin adsorptiokyvyt, joiden perusteella voitiin päätellä ko. aktiivihiilien toimivuus.

Opinnäytetyöni oli osana HighBio-projektia, joka on Ruotsin ja Suomen yhteinen projekti interreg IVA Pohjoinen -alueen puitteissa. HighBio-projektin yhtenä tutkimuskohteena on kemiallisten menetelmien käyttö biotuhkien hyödyntämisessä, ja tähän myös opinnäytetyöni liittyi.

2 YLEISTIETOA AKTIIVIHIILESTÄ

Opinnäytetyössään Laaksonen (2007) on selvittänyt kirjallisuudesta, että adsorptioprosessin suodatettavia aineita sanotaan adsorbaateiksi ja suodatinaineita adsorbenteiksi. Teollisissa sovelluksissa yleisimmin käytettyjä adsorbentteja ovat zeoliitit, aktivoitu alumina, silikageelit sekä aktiivihiihi. Adsorbenttityyppejä on siis erilaisia. Niiden ominaisuudetkin ovat erilaisia, joten ne myös soveltuvat vaihtelevasti eri adsorbaattien adsorbointiin. Adsorbentin valinnassa pitää ottaa huomioon tekijät, jotka määräytyvät aineen käyttötarkoituksen mukaan. Näitä tekijöitä ovat aineen puhtaus, adsorbentin kapasiteetti käyttölämpötilassa ja käyttöpaineessa, regenerointimenetelmä ja adsorptiokerroksen paksuus suodatinpedissä. Kaikista adsorbenteista laajimmin käytetään aktiivihiihtä, joka on hiilestä valmistettava kaupallinen tuote. (Laaksonen 2007, 10, 14; Patrick 1995.)

Opinnäytetyössään Hyttinen (2007) on selvittänyt kirjallisuudesta, että hiili kykenee sitomaan pinnalleen erilaisia orgaanisia aineita hyvän adsorptiokykynsä vuoksi. Hiilen adsorptiokykyä voidaan entisestään parantaa hiilen aktivoinnilla. Aktivoinnin tuloksena syntyy aktiivihiihtä, joka on puhdasta hiiltä, ja sillä on huokoisen rakenteensa vuoksi on huomattavan suuri pinta-ala. Hiilen pinta-alan kasvaessa myös sen adsorptiokyky kasvaa lähes samassa suhteessa. Grammassa aktiivihiihtä voi olla yli 500 m² aktiivista pintaa. Aktiivihiihi pystyy sitomaan orgaanista ainetta pinnalleen jopa 10 % painostaan. (Hyttinen 2007, 17; Alapeijari 1991, 39.) Alkuaineiden lisäys hiileen ns. impregnaatteina mahdollistaa kemisorption tapahtumisen aktiivihiiheissä (Laaksonen 2007, 14; Yang 2003).

Aktiivihiihtä on käytössä useita eri valmisteita, joista yleisimpiä ovat jauhe, rakeet, monoliitti, nanoputket, kuidut sekä pelletit. Kaikista aktiivihiihivalmisteista yleisimmin käytetty on raemainen aktiivihiihi. Hiilimonoliitti on uusi aktiivihiiheestä valmistettava tuote, jolla on huokoinen ja säännöllinen, esimerkiksi ristikon muotoinen, rakenne. Hiilimonoliitit ovat käytössä hiilirakeiden kanssa samaa luokkaa, mutta hiilirakeisiin verrattuna niillä on pienempi virtausvastus. (Laaksonen 2007, 14–15; Yang 2003.)

Aktiivihiihtä on osattu hyödyntää alkeellisesti jo pitkään. Puuhiiltä käytettiin Egyptissä pronssin valmistuksessa jo vuonna 3750 eKr. Vuonna 1773 Carl Wilhelm Scheele antoi

lähtölaukauksen aktiivihiihen tieteelliselle tutkimiselle löydettyään hiilijauheita, jotka adsorboivat kaasuja. Vuonna 1811 keksittiin kuumentamalla tapahtuva luuperäisen hiilen regenerointi. Samana vuonna kehiteltiin myös helpommin regeneroituva raemainen luuhiili. 1900-luvun alussa Von Ostrejko loi aktiivihiihen kaupalliselle tuotannolle pohjan. Von Ostrejko suunnitteli tuolloin, että ennen hiillostamista hiileen lisättäisiin metalliklorideja ja hiiltä hapetettaisiin korkeassa lämpötilassa hiilidioksidilla. (Laaksonen 2007, 90–91; Schüth 2002, 12–13.)

2.1 Käyttökohteet

Aktiivihiihille on löydetty ajan kuluessa monia käyttökohteita. Vuodesta 3750 eKr. vuoteen 157 eKr. sitä käytettiin mm. kupari-, sinkki- ja tinamalmin pelkistämiseen, pahanhajuisten kaasujen sitomiseen sekä monien tautien, esimerkiksi epilepsian ja pernarnuton, hoidossa. 1700-luvun lopulla Englannissa huomattiin aktiivihiihen hyödyt sokerin valkaisussa, jota pidetään aktiivihiihen ensimmäisenä käyttökohteena. (Laaksonen 2007, 90–91; Schüth 2002, 12–13.)

Ensimmäisen maailmansodan aikana aktiivihiihlestä kehitettiin ja tuotettiin ensimmäiset hiilet, joiden adsorptio ja fysikaaliset ominaisuudet oli luotettavasti tutkittu. Ne valmistettiin puulastuista ja aktivoitiin sinkkikloridilla, jolloin niistä saatiin hyvin adsorboivia ja matalavastuksisia. Näitä raemaisia aktiivihiihiä käytettiin sotilaiden suojanaamareissa, joiden käyttötarkoitus oli sodassa aseina käytettyjen myrkkukaasujen suodattaminen. (Laaksonen 2007, 90–91; Schüth 2002, 12–13.)

Aktiivihiihiltä osataan nykyään hyödyntää monella eri osa-alueella, sillä se on aineena todella monikäyttöistä. Sitä voidaan käyttää adsorboitaessa monia orgaanisia yhdisteitä, kuten happoja ja alkoholeja sekä epäorgaanisia yhdisteitä, kuten rikkihappoa ja rikkidioksidia. Myös klooratut hiilivedyt, kuten eetterit ja esterit adsorboituvat aktiivihiihen. (Hannola 2007, 11–12.)

Aktiivihiihiltä käytetään mm. aktiivihiihisuodattimissa suodatettaessa epäpuhtauksia joko vedestä tai ilmasta. Käyttösovelluksia aktiivihiihille on myös kemianteollisuudessa, ydinvoimassa sekä lääke- ja elintarviketeollisuudessa. Sitä voidaan käyttää myös mm.

luonnossa olevien rikki- ja elohopeakaasujen poistoon, radioaktiivisten aineiden suodatukseen ja kaasufaasissa aineiden dekloraukseen. Myös metallien talteenotto on mahdollista suorittaa aktiivihiiltä apuna käyttäen. Aktiivihiilellä voidaan suojata katalyytteja ja katalysaattoreja estämällä haitallisten aineiden kulkeutuminen katalysaattorin pinnalle. Monissa imureissa sekä liesituulettimissa on aktiivihiilisuodatin, ja esimerkiksi useiden uusien autojen sisäilmasta voidaan poistaa epäpuhtauksia ja hajuja aktiivihiilisuodatinta apuna käyttäen. Myös väestönsuojissa, suurkaupunkien rakennuksien ilmastointijärjestelmissä sekä vedenpuhdistamoissa aktiivihiilisuodattimet ovat yleisesti käytössä. (Hannola 2007, 11–12.)

Hiilet voidaan luokitella ulkonäön perusteella jauhe- ja raehiiliin. Jauhemaista hiiltä käytetään nesteiden puhdistamiseen ja raemaista hiiltä liuos- ja kaasufasisovelluksissa. (Ekman, Jäntti & Ranta 1978, 22.) Nestefaasisuodatukseen tarkoitettujen aktiivihiilisuodattimien käyttökohteita ovat esimerkiksi prosessi- ja elintarviketeollisuuden raaka-ainepuhdistusprosessit sekä maaperän- ja vedenpuhdistukseen liittyvät sovellukset. Kaasufaasisuodatukseen tarkoitettujen aktiivihiilisuodattimien käyttökohteita voivat olla mm. tislaukskaasut maanpuhdistuksessa, ilmanvaihtokoneiden poistot, epämiellyttävien hajujen poistot sekä prosessien ja säiliöiden höngät. (KW-Filter Oy 2009 c & d.)

Valko-venäläisessä instituutissa tutkittiin uutta komposiittimateriaalia, jolla saadaan aikaan suuri vedyn adsorptiokapasiteetti sekä saadaan pienennettyä adsorptio- ja desorptiosyklin aikaa kaasun talteenottojärjestelmässä. Kyseinen komposiittimateriaali koostui aktiivihiilikuiduista, joissa oli metallihydridin hiukkasia. Tällaiset vedyn talteenottojärjestelmät ovat mielenkiintoisia sovellettuina koneiden polttoainekennoissa ja myös kahdella polttoaineella toimivien autojen moottoreissa, kuten vedyllä ja bensiinillä sekä vedyllä ja metaanilla toimivissa autoissa. (Vasiliev & Kanonchik 2010.)

Lääkeaineet sekä monet orgaaniset ja epäorgaaniset aineet pystytään adsorboimaan aktiivihiiltä apuna käyttäen. Aktiivihiiltä käytetään esimerkiksi äkillisten oraalisten myrkytysten hoidoissa, jolloin se estää myrkytymisen suolessa. Tämän lisäksi sillä pystytään adsorboimaan myrkyjä myös verenkierrosta. Suonensisäisesti sitä voidaan käyttää tiettyjen myrkytysten hoidoissa, mikäli myrkytymisen saaneen henkilön tilaa ei muuten saada parantumaan. (Christiansen, 4.)

Haavoja hoidettaessa aktiivihiiiltä voidaan käyttää vähentämään tulehdusta, jolloin paraneminen nopeutuu. Sitä on kokeiltu myös ilmavaivojen hoidossa sekä varjoaineena. (Christiansen, 4.) Kuvantamistutkimuksissa, kuten röntgenkuvauksissa, käytettävä varjoaine parantaa elimen yksityiskohtien erottumista (Terveyskirjasto 2010).

Kandidaatintyössään Ojanen (2008) on selvittänyt kirjallisuudesta, että lääkkeenä käytetyistä antibiooteista n. 90 % poistuu elimistöstä eritteiden mukana, joten sitä pääsee myös ympäristöön merkittäviä määriä. (Ojanen 2008, 7; Rabølle & Spliid.) Tällöin uhkana on antibiooteille vastustuskykyisen bakteerikannan kehittyminen. Vedessä olevien antibioottien poistoon hyvä ja edullinen adsorbentti on aktiivihiihi, mutta sen regenerointi on hankalaa. Antibioottien poistaminen vedestä on tärkeä tutkimuskohde, ja se voi nousta olennaiseksi aiheeksi. Kyseiseen prosessiin ei luultavasti kuitenkaan tulla panostamaan ilman lain sanelemia pakotteita. (Ojanen 2008, 50.)

Aktiivihiihi on siis suodatinmateriaali, jolle löytyy paljon erilaisia käyttösovelluksia. Suurin osa aktiivihiiilestä käytetään nestefaasissa olevien aineiden suodatussovelluksissa ja suunnilleen viidesosa käytetään kaasufaasissa olevien aineiden suodatussovelluksissa. (Hannola 2007, 12.)

2.2 Toimintaperiaate

Aktiivihiihen toiminta perustuu adsorptioon. Diplomityössään Hannola (2007) on selvittänyt kirjallisuudesta, että aktiivihiihi toimii adsorbenttina eli se sitoo pinnalleen tiettyjä molekyyliä joko kaasumaisesta tai nestemäisestä aineesta (Hannola 2007, 14; Manufacture and uses of activated carbon).

Toinen aktiivihiihen toiminnalle tärkeä ominaisuus on sen huokoinen rakenne, jonka ansiosta aktiivihiihellä on suuri pinta-ala. Huokoinen rakenne myös parantaa aktiivihiihen suodattavia ominaisuuksia. Aktiivihiihen huokosiin jää molekyyliä kiinni jo pelkästään fyysisen kokonsa vuoksi, eli aktiivihiihi toimii myös sihdin tavoin. (Hannola 2007, 14–15; Manufacture and uses of activated carbon.)

Aktiivihiihen erityispiirre on sen pooliton tai heikosti polaarinen pinta. Se ei kuitenkaan ole vettä hylkivä. Koska adsorptio tapahtuu usein Van Der Waalsin voimiin perustuen, sen sidokset ovat heikot, jolloin aktiivihiiheen adsorboituneet hiukkaset voidaan erottaa aktiivihiilestä helposti. Aktiivihiihen pinta voi myös varautua, kun pH vaihtelee pinnalla olevien happamien ja emäksisten ryhmien vaikutuksesta. Happamat ryhmät voivat toimia kationinvaihtajina, ja emäksiset ryhmät voivat vastaavasti osallistua anioninvaihtoreaktioihin. (Ojanen 2008, 22–23; Yang 2003.)

2.2.1 Adsorptio ja desorptio

Adsorptio tarkoittaa prosessia, jossa adsorbentti eli molekyylin vastaanottava materiaali sitoo tiettyjä adsorbaatteja eli kiinnittyviä molekyyliä pinnalleen joko fysisorption tai kemisorption avulla (Hannola 2007, 14; Manufacture and uses of activated carbon). Adsorptio on pintakemiallinen ilmiö, joka on mahdollista jokaisella faasien välisellä rajapinnalla. Yleensä sen kuitenkin käsitetään tapahtuvan kiintoaineen ja nesteen tai kiintoaineen ja kaasun välissä olevalla rajapinnalla. Kemisorptiossa adsorptio tapahtuu vain yhteen kerrokseen, kun taas fysisorptiossa voi tapahtua monikerrosadsorptio, joka johtuu adsorbentin pinnalla olevan kerroksen ja vapaiden adsorbaattimolekyylien vuorovaikutuksesta. (Ojanen 2008, 10.)

Fysisorptiossa adsorbentti käyttää Van Der Waalsin voimiin perustuvia vetovoimia sitoakseen irrallaan olevia molekyyliä ja partikkeleja eli adsorbaatteja kaasumaisesta tai nestemäisestä aineesta pinnalleen. Koska fysisorptio on reversiibeli reaktio, adsorbentin pinnalta myös irtoaa adsorbaatteja. Kemisorptiossa hiilen pinnalla tapahtuu kemiallinen reaktio, jossa adsorbentti ja adsorbaatti muodostavat pintojensa välille vahvan kemiallisen sidoksen. Kemisorptio on irreversiibeli reaktio, joten vapautuakseen se vaatii korkean lämpötilan. Kemisorptiossa tapahtuva pintareaktio on myös todella eksoterminen, joten siitä vapautuu lämpöenergiaa. Desorptio puolestaan on adsorption käänteisreaktio, joka liittyy olennaisena osana adsorptiokäsittelyeseen. Desorptioprosessissa adsorbentin pintaan adsorptioprosessissa kiinnittynyt molekyyli irtoaa adsorbentin pinnalta. (Hannola 2007 14, 16, 30; Manufacture and uses of activated carbon; Inland; TIGG corporation.) Kun adsorptiota ja desorptiota tapahtuu yhtä paljon, puhutaan saturaatiotilanteesta (Laaksonen 2007, 11; Baup, Jaffre, Laplanche & Wolbert 2000).

Adsorptioprosessissa pääasiassa toimivana vetovoimana on dispersiovoima, joka aiheutuu molekyylin elektronikuorelle epätasaisesti jakautuneista elektroneista. Elektronien satunnainen jakautuminen elektronikuorella saa molekyylin sähköisen varauksen jakautumaan epätasaisesti, jolloin molekyylin heikosti positiivinen pää ja toisen molekyylin negatiivisesti varautunut pää vetävät toisiaan puoleensa. Näin partikkelit pysyvät adsorbentin pinnalla. Adsorbentti ei luonnollisesti pysty sitomaan molekyyliä määräänsä enempää. Adsorboitujen ja vapaana liikkuvien molekyylien välille saavutetaan ennen pitkää tasapainotila, jolloin adsorptio- ja desorptioprosessit toimivat yhtä tehokkaasti eikä adsorbentti pysty enää sitomaan adsorbaatteja pinnalleen. (Hannola 2007, 14; *Manufacture and uses of activated carbon.*) Opinnäytetyössään Väänänen (2006) on selvittänyt kirjallisuudesta, että aktiivihiilen biologinen toiminta tehostaa orgaanisen aineksen poistumaa aktiivihiilestä. Aktiivihiilen mikrobikanta käyttää ravinnokseen adsorboitunutta ainetta, jolloin adsorptiopaikkoja vapautuu uusia adsorbaatteja varten. Mikrobiologista kasvua sekä aktiivisuutta on enimmäkseen aktiivihiilipedin pinnalla. (Väänänen 2006, 14; Iivari 2006, 42.) Aktiivihiilen mikrobiologista toimintaa voidaan tehostaa pilkkomalla suuria molekyyliä pienemmiksi esimerkiksi ennen aktiivihiilisuodatusta tapahtuvalla otsonoinnilla. Pienimolekyylinen aines kelpaa paremmin mikrobien ravinnoksi, jolloin mikrobiologinen hajotus tehostuu. (Nissinen 2002.)

Adsorptioprosessiin kuuluu neljä vaihetta. Aluksi diffuusio kuljettaa nesteessä tai kaasussa olevaa vapaata hiukkasta, jonka jälkeen se kulkeutuu adsorbentin ulkokerrokseen. Seuraavaksi pinta- ja huokosdiffuusio kuljettavat hiukkasta adsorbentin sisällä olevissa huokosissa, jonka jälkeen hiukkanen adsorboituu huokosen seinämään. (Laaksonen 2007, 11: Baup yms. 2000.)

Aktiivihiilellä voidaan adsorboida mm. seuraavia aineita:

orgaanisia yhdisteitä: hapot, alkoholit sekä aldehydit.

epäorgaanisia yhdisteitä: halogeenit, rikkidioksidi ja rikkihappo.

Edellä esitettyjen aineiden lisäksi aktiivihiiltä voidaan käyttää myös adsorboitaessa hajuja. (Hannola 2007, 16; Inland.)

2.2.2 Rakenne

Amorfisen aineen atomien väliset sidokset ovat eripituisia, ja sen rakenneyksikön järjestys on epäsäännöllinen (Metallisanasto 2010). Aktiivihiili luokitellaan amorfiseksi aineeksi, jolloin sillä ei siis ole selvää kiderakennetta (Ojanen 2008, 21; Kirk-Otmher 1991, 493–601).

Aktiivihiilen rakenne on huokoinen, joten sen pinta-ala on suuri. Suurin osa aktiivihiilen niin sanotusta tehokkaasta pinta-alasta sijaitseekin aktiivihiilimateriaalin sisällä. Tehokkaan pinta-alan koko vaihtelee paljon ja riippuu hiilen aktivointiasteesta sekä käytetystä raaka-aineesta. Aktiivihiilen adsorptiopinta-ala voi normaalisti vaihdella sadoista yli tuhanteen neliometriin grammassa. Kun vertaa aktiivihiilen adsorptiopinta-alaa tenniskentän pinta-alaan, joka on noin 260 m^2 , ymmärtää paremmin aktiivihiilen pinta-alan suuruuden. (Hannola 2007, 14; Manufacture and uses of activated carbon.)

Aktiivihiilen rakenteessa on kolmenlaisia huokosia: mikro-, meso- ja makrohuokosista. Huokosten yhteispinta-ala määrää sen, kuinka paljon aktiivihiili voi adsorboida adsorbaatteja. Huokosten koko puolestaan määrää sen, kuinka suuria hiukkasia aktiivihiilen pintaan voi adsorboitua. (Hannola 2007, 17; CPL.) Aktiivihiili, jolla on suuri huokoskoko, adsorboi tehokkaammin suurimolekyylisiä aineita kuin huokoskooltaan pieni aktiivihiili, joka puolestaan adsorboi tehokkaammin pienimolekyylisiä aineita. Adsorptiotehokkuuteen koko aktiivihiilen käytössä olevassa reaktiotilassa vaikuttaa myös hiilirakeen koko. (Hyttinen 2007, 17; Ala-Peijari 1991, 39.)

Aktiivihiilen huokokset luokitellaan seuraavasti:

- mikrohuokokset $< 2 \text{ nm}$
- mesohuokokset $2\text{--}50 \text{ nm}$
- makrohuokokset $< 50 \text{ nm}$. (Hannola 2007, 17; Manufacture and uses of activated carbon.)

Aktiivihiili on mikrohuokoinen sorbentti, jolloin mikrohuokokset ovat yleensä pääroolissa adsorptiossa (Ekman ym. 1978, 25). Kyseiset huokokset muodostavat adsorptiokapasiteetiltaan suurimman alueen aktiivihiilessä. Niiden sanotaan muodostavan

aktiivihiilen rakenteessa mikrohuokosen alueen, johon adsorboituvat tehokkaimmin molekyylimassaltaan pienimmät sekä kiehumispisteeltään alhaisimmat orgaaniset höyryt. (Hannola 2007, 17; Manufacture and uses of activated carbon.)

Mikrohuokosia suuremmat huokokset muodostavat makrohuokosen alueen. Kyseinen alue pystyy adsorboimaan sekä suuria molekyylejä että molekyylidikoumia. Suodatettava aine leviää hiilipartikkelin sisällä olevalle adsorptioalueelle makro- ja mesohuokosten avulla. (Hannola 2007, 17; Manufacture and uses of activated carbon.)

Aktiivihiilen pienimpiin huokosiin mahtuvat pienimmät adsorbaatit ovat yleensä voimakkaimmin aktiivihiilessä kiinni. Yksisidoksiset hiilivedyt adsorboituvat kaksi- tai kolmisidoksisia hiilivetyjä huonommin. (Hannola 2007, 17; Manufacture and uses of activated carbon.) Huokoskoolla on merkittävä rooli adsorptiossa. Jos adsorboitavat hiukkaset ovat suuria, ne eivät välttämättä mahdu pieniin huokosiin. Tällöin adsorptio rajoittuu adsorbentin pinnalle ja se heikentyy. Hiukkasten ollessa pieniä huokoskoon on kuitenkin hyvä olla pieni, koska adsorption selektiivisyys saadaan näin korkeaksi, sillä vain halutut adsorbaatit pääsevät kulkeutumaan adsorptiopaikoille. (Ojanen 2008, 19; Kallas 2007.)

3 AKTIIVIHIELEN OMINAISUUDET

Aktiivihieksen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat sen adsorptiokykyyn. Näiden ominaisuuksien tunteminen on tärkeää, sillä ominaisuuksiltaan erilaiset aktiivihieksot soveltuvat eri tavoin eri käyttötarkoituksiin. (Ekman ym. 1978, 22, 31.) Tässä luvussa tutustutaan aktiivihieksen joihinkin ominaisuuksiin pääpiirteittäin.

3.1 Adsorptiokyvyn muutos

Se, kuinka paljon ja mitä yhdisteitä hieksen voi adsorboitua, määräytyy hieksen iän sekä regenerointitiheyden ja -tavan mukaan. Aktiivihieksen vanhetessa sen adsorptiokyky laskee. Eräessä tutkimuksessa, jossa tarkkailtiin 22 erillistä aktiivihieksisuodatinta todettiin DOC-poistuman (DOC, dissolved organic carbon) olevan keskimäärin 70 % hieksen käyttöiän ollessa 60 päivää. 110 päivän kuluttua poistuma oli laskenut 50 %:iin. (Väänänen 2006, 14; Vuorio 1997, 22.) Ajan myötä vanheneva aktiivihieksi on siis vaihdettava tai aktivoitava uudelleen. Aktiivihieksen adsorptiokyvyn estimoimiseen kehitetyillä empiirisillä kaavoilla voidaan ennustaa, kuinka paljon aktiivihieksi voi adsorboida irrallaan olevia adsorbaatteja. (Hannola 2007, 26; Virginia Tech; TKK Vesitalous ja -rakennus.)

Hieksen adsorptiokyky heikkenee aktiivihieksen kyllästyessä adsorboitavasta aineesta. Kyllästyneen hieksen alue kulkee hieksessä tasaisena rintamana. Aktiivihieksen suodatuskyky on tehokasta aktiivihieksen suorituskvyn taitepisteeseen asti, jonka jälkeen se laskee äkillisesti. Taitepisteen jälkeen suurin osa adsorbaateista ei siis enää adsorboidu aktiivihieksen pintaan. (Hannola 2007, 26; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

Adsorption tehokkuuteen merkittävimmin vaikuttava tekijä on adsorbentin ja adsorbaatin kemiallinen luonne, koska adsorptiossa on kyse näiden aineiden vuorovaikutusvoimista.

Aktiivihieksen ollessa adsorbenttina eri aineiden adsorptiolle on seuraavanlaiset säännöt:

- veteen huonosti liukeneva adsorboituu hyvin

- kun huokoskoko ei ole rajoittava tekijä, suuret molekyylit adsorboituvat pieniä paremmin
- adsorptio heikkenee hydroksyyliyhän vaikutuksesta
- adsorptio heikkenee voimakkaasti aminoryhmän vaikutuksesta
- adsorptio heikkenee yleensä sulfoniryhmän vaikutuksesta
- adsorptio paranee nitroryhmän vaikutuksesta
- aromaattiset yhdisteet adsorboituvat yleensä alifaattisia paremmin
- adsorptio tehostuu yleensä ketjurakenteen haaroittuneisuudesta
- ionisoituvan molekyylin adsorptio on hyvin heikko
- substituentti vaikuttaa eri tavoin sen asemasta riippuen (Ojanen 2008, 18; Faust & Aly 1987).

Adsorptiolla tapahtuvan aineiden suodattumisen nopeuteen vaikuttavat monet tekijät. Näistä tekijöistä tärkeimpään eli adsorptionopeuteen puolestaan vaikuttaa mm. suodatettavan aineen ominaisuudet, ilman virtausnopeus suodattimeen sekä suodattimen hiilirakeiden koko. Massansiirto huokosessa sekä diffuusio huokosessa ovat adsorption nopeutta eniten rajoittavat tekijät. (Laaksonen 2007, 12; Yang 2003.)

Adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa myös liuotin, jossa adsorbaatti on liuenneena. Erotus on sitä vaikeampaa, mitä enemmän aineiden kemialliset luonteet muistuttavat toisiaan. Myös kilpailevat adsorbaatit heikentävät adsorptiota, sillä ne miehittävät adsorptiopaikkoja, jolloin haluttujen adsorbaattien kiinnittymismahdollisuudet pienenevät. Esimerkiksi jätevedessä voi olla paljon eri aineiden komponentteja, jolloin kilpailevia adsorbaattejakin on paljon. (Ojanen 2008, 18; Faust ym. 1987.)

3.2 Adsorptiopinta-ala ja tiheys

Aktiivihiiilen suuri ominaispinta-ala on hyväksi adsorptiolle, koska adsorptio on pintakemiallinen ilmiö. Adsorbentin huokoinen rakenne kasvattaa ominaispinta-alaa ja vaikuttaa enemmän ominaispinta-alaan kuin partikkelikoko, koska vain pieni osa aktiivisesta pinnasta on partikkelin ulkopinnalla. 99 % aktiivihiiilen aktiivisista adsorptiopaikoista sijaitsee sen sisäosissa. (Ojanen 2008, 19; Faust ym. 1987.)

Yleisimmin aktiivihiilen adsorptiopinta-ala määritetään jodiluvun avulla. Jodiluvuksi kutsutaan sitä jodin määrää, jonka gramma aktiivihiiltä voi adsorboida. Aktiivihiilen sisäisen pinta-alan suuruus arvioidaan jodiluvun avulla käyttämällä mittakaavaa m^2/g . Jodiluku voi vaihdella aktiivihiilen raaka-aineen mukaan, sillä huokoskoon jakauma on erilainen eri raaka-aineesta valmistetulla aktiivihiilellä.

Aktiivihiilen tiheys tarkoittaa sen huokoisen pinta-alan määrää suhteessa aktiivihiilen ulkoiseen kokoon. Myös tiheys riippuu valmistusmateriaalista ja voi näin ollen vaihdella melko paljon. Korkean tiheyden omaavien aktiivihiilten adsorbaateilla on parempi adsorptiokyky kuin tiheydeltään matalammilla aktiivihiilillä. Aktiivihiilen tiheys pystytään määrittelemään esimerkiksi jodi- tai metyleenisinisen avulla. Suurempi tiheys tarkoittaa suurempaa adsorptiopinta-alaa, mistä nähdään, että adsorbaattien suodatuskykykin on parempi. Paremman tiheyden omaavista aktiivihiilistä voidaan näin ollen valmistaa kooltaan pienempiä aktiivihiilisuodattimia. (Hannola 2007, 28; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

3.3 Kestävyys

Aktiivihiilen oma paino sekä aktiivihiilipatjan läpi virtaava fluidi aiheuttavat kuormituksen, joka kaikkien kaupallisten rakeisten aktiivihiilten tulisi kestää. Edellisen lisäksi kovuus ja kulutuskestävyys ovat tärkeitä ominaisuuksia rakeisille aktiivihiilille, esimerkiksi regeneroinnissa ja materiaalin käsittelyssä. Aktiivihiili voi käytössä joutua kestävänsä myös jatkuvaa rasitusta, esimerkiksi lämmönvaihtelua ja tärinää, jolloin edellä mainittujen ominaisuuksien tärkeys vain kasvaa. (Hannola 2007, 30; TIGG Corporation.)

3.4 Partikkelikoko

Rakeisen aktiivihiilen raekoko luokitellaan useimmiten seulakoon mukaan. Myös pelletiksi muokattu hiili ilmoitetaan yleensä joko seulakoon tai pelletin halkaisijan mukaan. Tietyn seulakoon mukaan ilmoitettava aktiivihiilituote koostuu tyypillisesti 85–95-prosenttisesti

ilmoitetun kokoisista partikkeleista eli vain pieni osa partikkeleista on erikokoisia kuin on ilmoitettu. (Hannola 2007, 28; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

Käytännössä tietyn raekoon seulonta suoritetaan niin, että aluksi aktiivihiilimateriaalista seulotaan haluttua suuremmat rakeet pois, jonka jälkeen seulotaan haluttua pienemmät rakeet pois. Tällä menetelmällä saadaan siis 85–95 % halutun kokoisia partikkeleita ja pieni määrä ei-halutun kokoisia rakeita. (Hannola 2007, 28; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

Pienen raekoon omaavien aktiivihiilien adsorptiokyky on parempi kuin suuremman raekoon omaavien aktiivihiilten, sillä adsorptiokyky tehostuu raekoon pienentyessä. Näin ollen adsorptiosta suoriudutaan vähemmällä ajalla ja ohuemmalla aktiivihiilipatjalla, jos adsorbentti on tehokkaampi. (Hannola 2007, 29; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

Hienorakeisen aktiivihiilen adsorptioteho on parempi kuin karkeampirakeisen, koska esimerkiksi suodattimessa pienirakeisen aktiivihiilen ympärillä on suurempi diffuusiokerroksen pinta-ala (Hytinen 2007, 17; Ala-Peijari 1991, 39). Pienirakeinen aktiivihiili asettuu suodattimeen tiiviimmin kuin suurirakeinen, jolloin rakeiden välille jäävä tyhjä tila on myös pienempi. Hiilipatja on tällöin tiheämpi ja suodattimen suorituskky parempi, vaikka suodattimen virtausvastukseen tulee suuri muutos. Oikean partikkelikoon valinnassa verrataan nopean adsorption ja tehokkaan puhdistuksen hyötyjä virtausvastukseen ja pumppauksesta aiheutuviin kustannuksiin. (Hannola 2007, 29; TIGG corporation; Stanford Materials Corporation.)

3.5 Impregnointi

Aktiivihiilen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisääaineistuksella eli impregnoinnilla. Impregnoinnissa aktiivihiileen lisätään tiettyjä lisääaineita eli impregnaatteja. Lisättävä kemikaali muodostaa kemiallisen sidoksen itsensä ja adsorbaatin välille ja parantaa näin tiettyjen aineiden adsorptiota aktiivihiileen. Reaktio luokitellaan siis kemisorptioksi. Aktiivihiileen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiilen massaansa nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein

mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suojoja. (Hannola 2007, 9, 15; Virginia Tech; TIGG Corporation.)

3.6 pH ja operointilämpötila

Aktiivihiilen valmistusmateriaali vaikuttaa siihen, mikä aktiivihiilen pH on. Esimerkiksi käsittelemättömät, kivihiilestä valmistetut aktiivihiilet ovat neutraaleja ja kuoresta ja puusta valmistetut hiilet emäksisempiä. Suunnilleen 6–10 välillä olevaa käsittelemättömien raemaisten aktiivihiilien pH-aluetta voidaan vielä hieman laajentaa impregnaatteina lisättävien emästen ja happojen avulla. (Hannola 2007, 32; Peräkorpi.)

Aktiivihiilen pH vaikuttaa lyhytaikaisesti vesipohjaisten liuosten puhdistuksessa liuoksen pH-arvoon. Vaikutus on vähäinen, mutta suodatetun liuoksen pH voi muuttua pysyvästi, kun siitä poistetaan adsorbaatteja. Vedenpuhdistusprosessien adsorptiolämpötilaa ja pH:ta laskemalla voidaan parantaa adsorption tehokkuutta. Aktiivihiilen pH:n tutkimiseen käytetään apuna vesiuutoksia. (Hannola 2007, 32; Peräkorpi.)

pH:lla on tärkeä rooli adsorptioprosessissa, sillä liian happamissa olosuhteissa adsorbentti voi jopa hajota. Adsorboitavien ionien ja adsorbentin välillä oleva sähköinen vetovoima parantaa adsorptiota, mikäli ionien ja adsorbentin sähköiset varaukset eivät ole samat. (Ojanen 2008, 19; Goyne, Chorover, Kubicki, Zimmerman & Brantley 2005.) pH:n muutos voi nimittäin muuttaa adsorbaatin pinnan sähköistä varausta. Sähköisesti samanmerkkisten ionien hylkiessä toisiaan adsorbaatit kiinnittyvät adsorptiopaikoille harvempaan. (Ojanen 2008, 19; Kallas 2007.)

Operointilämpötilalla on myös merkityksensä adsorptiossa. Adsorption reaktionopeus on riippuvainen lämpötilasta Arrheniuksen yhtälön mukaisesti. Lämpötilan noustessa adsorboituneethiukkaset värähtelevät nopeammin, jolloin desorptio nopeutuu. Myös adsorbaatti hiukkasten liike nopeutuu, jolloin ne törmäävät suuremmalla todennäköisyydellä adsorbentin pintaan, ja näin myös adsorptionopeus kasvaa. (Ojanen 2008, 19; Turku, Sainio & Paatero 2007.)

4 AKTIIVIHIILEN VALMISTUS

Aktiivihiihlen valmistus koostuu kolmesta vaiheesta. Nämä vaiheet ovat raaka-aineen valinta, hiillytys ja aktivointi. Kuivauksessa ja hiillytyksessä hiiltä kuumennetaan hitaasti tiettyyn lämpötilaan. Hiillytyksen jälkeen tuleva aktivointiosuus voidaan suorittaa joko kemiallisesti tai fysikaalisesti eli kuumaa höyryä apuna käyttäen. Aktiivihiihlen voidaan vielä lisätä impregnaatteja eli lisäaineita, jotka parantavat tiettyjen aineiden adsorptiota aktiivihiihlen. (Hannola 2007, 18, 30; Manufacture and uses of activated carbon; TIGG Corporation.) Impregnoinnista on kerrottu enemmän luvussa 3.5.

Lopputuotteen mekaanisen lujuuden ja halutun huokoskoon saavuttamiseksi valmistusolosuhteet ovat tarkassa valvonnassa (Laaksonen 2007, 15; Yang 2003). Esimerkiksi aktivointiajalla on merkityksensä lopputuotteen huokoskokoon. Aktiivihiihtä pystytään valmistamaan raaka-ainemäärästä useimmiten vain alle 50 %. (Ojanen 2008, 22; Suzuki 1990.)

Puu, sahanpuru, turve, ruskohiili, kookospähkinänkuori, kivihiili ja raakaöljyn jätteet ovat yleisimmin käytettyjä aktiivihiihlen raaka-aineita. Sillä mistä raaka-aineesta aktiivihiihi on valmistettu, on suuri merkitys lopputuotteen eli aktiivihiihlen ominaisuuksiin. Tämän vuoksi raaka-aineeksi yritetään valita materiaali, joka antaa aktiivihiihlen tulevaan käyttötarkoitukseen parhaimmat ominaisuudet. (Hannola 2007, 18; Manufacture and uses of activated carbon.)

Raaka-aineen valinnassa on hyvä huomioida tietyt kriteerit, kuten lopputuotteen partikkelikoko, huokosten rakenne, kokonaispinta-ala ja ainesosasten välillä oleva tyhjä tila. Aktiivihiihlen aktivointiaste ja huokosjakauma vaihtelevat myös huomattavasti eri raaka-aineista valmistetuilla aktiivihiihilillä. Luonnollisesti myös raaka-aineen hinta vaikuttaa paljon raaka-aineen valinnassa. Kivihiili on edullisen hintansa vuoksi yleisin raaka-aine aktiivihiihlen valmistuksessa. (Hannola 2007, 18; Manufacture and uses of activated carbon.)

Raaka-aineen valinnan jälkeen vuorossa ovat raaka-aineen kuivaus ja hiillytys. Aktiivihiihlen hiillytyksessä on kaksi vaihetta. Aluksi suoritetaan pehmenys, jolloin hiiltä

lämmitetään hitaasti sopivaan pehmenyslämpötilaan. Pehmenyslämpötila valitaan jälleen lopputuotteelle haluttujen ominaisuuksien mukaan. Pehmenyksellä saadaan aikaan hiilen kutistuminen, jolla on suuri merkitys hiilen huokoiselle rakenteelle. (Hannola 2007,18–19; Manufacture and uses of activated carbon.)

Toinen vaihe on varsinainen hiillytys, joka tehdään n. 800–1000-asteisessa ja hapettomassa tilassa olevassa uunissa, johon on vielä lisätty joitakin kemikaaleja poistamaan kosteutta. Näitä kemikaaleja ovat esimerkiksi sinkkikloridi, fosforihappo, magnesiumkloridi ja kalsiumkloridi. Oikeiden olosuhteiden valinnalla pyritään siihen, että suurin osa hiilivedyistä ja osa hiilestä poistuu, jolloin hiilen pinta-ala kasvaa. Hiillytyksessä hiilestä poistuu merkittävä määrä epäorgaanisia yhdisteitä. (Hannola 2007, 19; Manufacture and uses of activated carbon.) Aktiivihiihen valmistuksen viimeinen vaihe on aktivointi. Se voidaan tehdä joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Aktiivihiihen aktivointia käsitellään luvussa 5.

Kaksi suurinta aktiivihiihen valmistajamaata maailmassa ovat Kiina ja Yhdysvallat. Myös Aasian maissa on merkittäviä aktiivihiihen valmistajamaita, kuten Sri Lanka, Indonesia, Filippiinit ja Thaimaa. Calgon Carbon Corporation on yksi maailmanlaajuisesti toimiva aktiivihiihen valmistaja. Yhtiö on maailman suurin rakeisen aktiivihiihen valmistaja, ja sillä on tuotanto- ja liiketoimintaa Pohjois-Amerikassa, Euroopassa ja Aasiassa. Chemviron Carbon on yksi Euroopassa toimiva aktiivihiihen valmistaja. Yritys kuuluu osaksi Calgon Carbon -yhtiötä. (The Earth Times 2010.)

Yksi Suomessa toimivista aktiivihiihen valmistajista on KW-Filter Oy. KW-ADSORBMENTS™ on KW-Filter Oy:n oma tuotemerkki, johon kuuluu ISO 9001-sertifikaatin mukaisesti valmistettujen aktiivihiihilaatujen lisäksi muitakin kaupallisesti tärkeitä adsorptioaineita. Yrityksen aktiivihiihivalikoimassa on yli sata aktiivihiihilaatua. Asiakas voi valita tarpeidensa mukaan eri tavoin aktivoituja kivihiihi-, kookospähkinä- ja puupohjaisia aktiivihiihiä, jotka voidaan valita erimuotoisiksi ja -kokoisiksi muokattuina partikkeleina. (KW-Filter Oy 2010, a & b.) Kyseisellä yrityksellä on tarjottavanaan myös erikokoisia neste- sekä kaasufaasisuodatukseen tarkoitettuja aktiivihiihisuodattimia, joilla on käyttökohteita mm. prosessi- ja elintarviketeollisuudessa (KW-Filter Oy 2010, c & d).

5 HIILEN AKTIVOINTI

Hiilen orgaanisten aineiden adsorptiokykyä voidaan parantaa aktivointiprosessilla, jolloin syntyy aktiivihiihtä. Aktivoidun hiilen ominaispinta-ala on normaalisti 500–1500 m²/g. (Hyttinen 2007, 17; Ala-Peijari 1991, 39.) Aktivoinnilla pyritään kasvattamaan hiilessä olevien huokosten kokoa sekä kasvattamaan huokosten halkaisijaa. Aktivointiprosessissa hiilen huokosista poistuu eri aineita, jolloin poistuneiden aineiden paikalle jää tyhjä kohta eli huokosen tilavuus kasvaa. Esimerkiksi hiili, rikki, tuhka, aromaattiset yhdisteet ja kosteus ovat aineita, jotka huokosista poistumalla aiheuttavat kyseisten huokosten suurenemista. Tämän lisäksi poistuvat aineet synnyttävät hiileen kokonaan uusia huokosia kasvattaen näin mikrohuokoista aluetta. (Hannola 2007, 20; Manufacture and uses of activated carbon.) Hiileen muodostuu huokosia myös hiilimonoksidikaasun vaikutuksesta, ja sitä syntyy hiilen osittaisessa hapettumisessa (Ojanen 2008, 22; Suzuki 1990). Hiilen aktivointi voidaan tehdä joko kemiallisesti tai fyysikaalisesti. Se, kumpaa aktivointitapaa käytetään, riippuu siitä, millainen on aktiivihiihen raaka-aine sekä siitä, millaiset ominaisuudet lopputuotteelle halutaan saada. (Hannola 2007, 20; Manufacture and uses of activated carbon.)

5.1 Kemiallinen aktivointi

Kemiallista aktivointia käytetään yleensä silloin, kun aktiivihiihtä valmistetaan puupohjaisista raaka-aineista, kuten esimerkiksi sahanpurusta tai turpeesta. Kyseinen aktivointi tehdään 400–800 °C:ssa. Ennen kuumentamista raaka-aine käsitellään kemiallisesti. Käsitelyyn käytetään tiettyjä aktivointikemikaaleja, joilla raaka-aineesta pyritään poistamaan kosteus. Kyseisinä aktivointikemikaaleina käytetään useimmin fosforihappoa, sinkkikloridia sekä rikkihappoa. (Hannola 2007, 20; Manufacture and uses of activated carbon.)

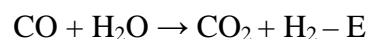
Käytettyjen kemikaalien määrällä on merkityksensä huokoskoossa, sillä huokokset ovat sitä suurempia, mitä enemmän kemikaaleja käytetään. Kemiallisessa aktivoinnissa aktiivihiihestä tulee huokosrakenteeltaan avoin, jolloin se luonnollisesti sopii suurien molekyylien adsorboimiseen hyvin. Kemiallisen käsittelyn ja kuumentamisen jälkeen hiili

on aktivoitunut. (Hannola 2007, 20; Manufacture and uses of activated carbon.) Tämän jälkeen hiilestä täytyy vielä poistaa epäpuhtaudet pesemällä, jolloin käytetään joko vettä tai happoa. Yleensä kemiallisesti aktivoitu hiili myös jauhetaan, sillä sitä käytetään jauheena kaasujen ja nesteiden suodatuksessa. (Laaksonen 2007, 15; Yang 2003.)

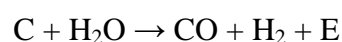
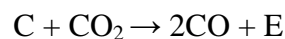
5.2 Fysikaalinen aktivointi

Kun käytetään aktiivihiihen fyysistä aktivointitapaa, aktiivihiihen raaka-aineena voi olla esimerkiksi bambu tai kookospähkinän kuori. Fysikaalisessa aktivoinnissa hiili aktivoidaan kaasun avulla lämpötilan ollessa noin 800–1100 °C. Kaasuna voidaan käyttää esimerkiksi hiilidioksidia, vesihöyryä tai höyrystä ja hiilidioksidista koostuva seosta. (Hannola 2007, 20–21; Aktiivihiihen valmistus bambusta; VTT energiatekniikan automaatio; VTT teknillisen korkeakoulun fysiikan julkaisuja.)

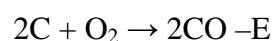
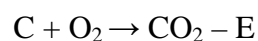
Hiilen pinnalla tapahtuvat endotermiset eli lämpöä vaputtavat reaktiot saavat alkunsa hiilidioksidin ja hiilen sekä vesihöyryn ja hiilen vaikutuksesta. Höyryn ja hiilimonoksidin välisessä endotermisessä reaktiossa muodostuu hiilimonoksidia ja vetyä, joita polttamalla kyseisen reaktion lämpötilaa pidetään osittain yllä. Reaktiossa vapautuvien kaasujen vaikutuksesta syntyy myös uusia adsorptioalueita. Seuraavassa esitetään ko. reaktion kulku:



Kun aktivointikaasuna käytetään hiilidioksidin ja vesihöyryn seosta, eksotermisten eli lämpöä vapauttavien polttoprosessien kulku on seuraava:

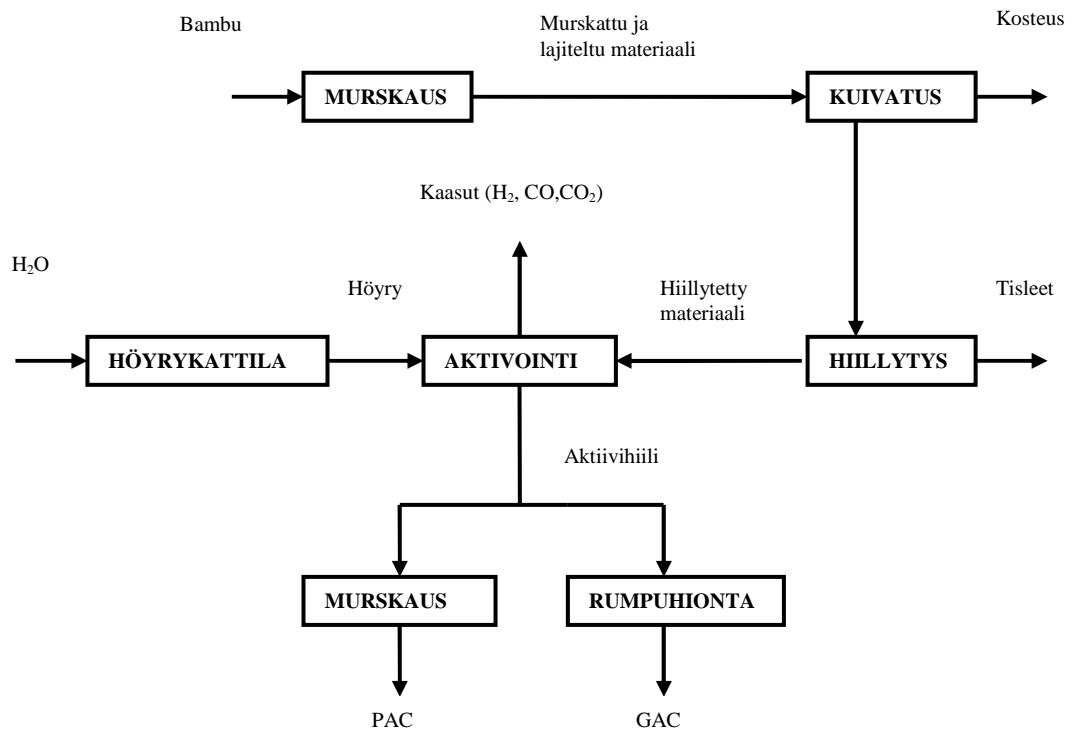


Kun hiili aktivoidaan ainoastaan vesihöyryllä, siinä tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Edellä esitettyjen eksotermisten reaktioiden vapauttaessa lämpöä reaktiolämpötilan ylläpitämiseen tarvitaan vähemmän ulkoista energiaa. Reaktio tarvitsee toimiakseen riittävän lämpötilan. Tarvittavan lämpötilan laskiessa aktivointiprosessin hyötysuhde kasvaa. Eksotermisten reaktioiden vuoksi reaktion hallinta on kuitenkin haasteellista, sillä hiilen huokosissa tapahtuva palamisprosessi voi karata hiilen pintaan. (Hannola 2007, 20–21; Aktiivihiilen valmistus bambusta; VTT energiatekniikan automaatio; VTT teknillisen korkeakoulun fysiikan julkaisuja; Manufacture and uses of activated carbon.)

Kuvion 1 vuokaaviossa esitetään höyrymenetelmällä valmistettavan aktiivihiilen valmistusprosessin bambun ollessa raaka-aineena. Aluksi raaka-aine murskataan, jonka jälkeen siitä poistetaan kosteus kuivattamalla. Seuraavaksi aine hiililytetään, jonka jälkeen se aktivoidaan kuuman vesihöyryn avulla. Aktivoinnissa aineksesta poistuu vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Aktivoinnin jälkeen huokoisen rakenteen omaava aktiivihiiliaines muokataan jauhemaiseksi tai raemaiseksi.



KUVIO 1. Vuokaavio bambusta valmistettavan höyryllä aktivoitavan hiilen valmistusprosessista (mukaillen Hannola 2007, 24.)

Kun aktiivihiili valmistetaan höyryaktivoinnilla, sen ulkoisesta adsorptiopinta-alasta tulee suuri ja rakenteesta pienihuokoista. Valmistusprosessin aktivointiosuuden jälkeen aktiivihiiliaines voidaan muokata raemaiseksi PAC-hiileksi tai pulverimaiseksi GAC-hiileksi.

PAC (powdered activated carbon) eli hienojakoinen jauhemainen aktiivihiili on nimensä mukaan jauhemaista eli sen raekoko on pieni. Pienen raekoon vuoksi sen aktiivinen pinta-ala on suuri. Pienen raekoon huono puoli on kuitenkin se, että se aiheuttaa suodatinjärjestelmissä suuren virtausvastuksen. Kyseistä aktiivihiiltä käytetään yleensä nesteissä olevien adsorbaattien poistoon. (Hannola 2007, 24–25.)

GAC:llä (granular activated carbon) eli rakeisella aktiivihiilellä on hyvä mekaaninen kestävyys ja PAC-hiileen verrattaessa suurempi raekoko, joten sen ulkoinen adsorptiopinta-ala on luonnollisesti pienempi. GAC-hiilen suuremman raekoon vuoksi myös sen aiheuttama virtausvastus on suodatinjärjestelmissä pienempi. GAC-hiiltä käytetään useimmiten kaasumaisten aineiden puhdistukseen, joten se sopii esimerkiksi hengityssuojaimiin ja suojanaamareihin. (Hannola 2007, 24–25.)

6 AKTIIVIHILEN REGENEROINTI

Kirjallisuustutkimuksessaan ja erikoistyössään Juntunen (1991) on selvittänyt että, käytössä olevan aktiivihilen adsorptio-ominaisuudet heikkenevät ajan myötä. Kun adsorbointialueet tukkeutuvat, aktiivihili on joko korvattava uudella tai regeneroitava eli aktivoitava uudelleen. Adsorptiokyvyltään heikentynyt aktiivihili pystytään useimmiten aktivoimaan uudelleen ja tällä prosessilla pystytään useimmiten palauttamaan 90–95 % alkuperäisen aktiivihilen adsorptiokyvystä. Aktiivihili menettää regenerointiprosessissa osan massastaan ja myös pienen osan adsorptiokyvystään. (Hannola 2007, 25.) Useimmiten regenerointi suoritetaan lämpökäsittelyllä veden, höyryn tai inertin kaasun kanssa. Orgaaniset liuottimet ja epäorgaaniset hapettimet ovat puolestaan kemiallisessa regeneroinnissa käytettäviä aineita. (Juntunen 1991, 16; Kawazoe 1985.)

Suurimmaksi osaksi vain helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä adsorboineen aktiivihilen regenerointiin sopii parhaiten terminen regenerointi. Käsittelyaika on tällöin lyhyempi ja materiaalihäviökin on pieni. Termiseen regenerointiin kuuluu neljä vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa vesi haihdutetaan aktiivihilestä 100 °C:ssa. Toinen vaihe on terminen desorptio, joka suoritetaan 100–260 °C:ssa. Siinä aktiivihileen adsorboituneet haihtuvat aineet saadaan irtoamaan aktiivihilestä. Kolmas vaihe on haihtumattomien orgaanisten aineiden pyrolyysi. 200–650 °C:ssa tapahtuvassa pyrolyysissä syntyy pyrolyysijätettä, joka hiilletään. Viimeisessä vaiheessa syntynyt pyrolyysijäte kaasutetaan 650–980 °C:ssa. Kaasutukseen käytetään vesihöyryä, hiilidioksidia tai happea. (Juntunen 1991, 16; Kawazoe 1985.)

Epäorgaaniset hapettimet, kuten esimerkiksi vetyperoksidi, natriumdikromaatti, kaliumpermangaatti ja otsoni heikentävät hiilen adsorptiokykyä reagoidessaan desorboitavan aineen kanssa. Ne myös muodostavat hiilen pintaan happamia pintaoksideoja. Näin ollen niiden regenerointitehokkuus ei ole tarpeeksi hyvä taloudelliselta kannalta katsottuna. (Juntunen 1991, 16; Kawazoe 1985.)

Orgaanisista liuottimista käytetään yleisimmin karboksyylihappoja, asetonia ja alkoholeja. Liuotinmolekyylin koolla on suuri merkitys regeneroinnissa, sillä molekyylipainon kasvaessa regenerointikyky pienenee. Orgaanisen liuottimen regenerointikyky on suurin

sen molekyylipainon ollessa pienempi kuin desorboitavan yhdisteen. Pieni liuotinmolekyyli pääsee luonnollisesti pienempiin huokosiin kuin suuri ja pystyy näin syrjäyttämään poistettavien aineiden molekyylejä. (Juntunen 1991, 17; Koffskey & Lykins 1990; Martin & Ng 1984.)

Kun aktiivihiili regeneroidaan fenolista, on hyvä käyttää natriumhydroksidia. Tässä tilanteessa muodostuu natriumfenaatti, joka liukenee veteen täydellisesti. Kun regenerointiin käytetään alkoholeja, natriumhydroksidi sopii esikäsitteilyyn. Natriumhydroksidin nimittäin uskotaan heikentävän orgaanisten molekyylien adsorboitumista hajottamalla tai hydrolysoimalla niitä. (Juntunen 1991, 16; Kawazoe 1985.)

Veden käyttö regeneroinnissa on taloudellisesti kannattavin menetelmä. Vesi aiheuttaa vähäisimmän hiilihäviön, jolloin aktiivihiiltä on mahdollista käyttää pidempään. Hiilihäviö on alle 1 % käytettäessä joko kuumaa vettä tai höyryä. (Juntunen 1991, 17; Koffskey & Lykins 1990; Martin & Ng 1984.)

7 KOKEELLINEN OSUUS

Opinnäytetyön kokeellisen osuuden tarkoituksena oli testata, voidaanko teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä valmistaa toimivaa aktiivihiihtä. Käytännössä tutkimuksessa edettiin siten, että aluksi kaasutuhkalietteen tuhka aktivoitiin fysikaalisesti ja kemiallisesti, jonka jälkeen määritettiin kyseisten aktiivihiihten ominaispinta-alat eli BET-adsorptioisotermit sekä koboltin ja sinkin adsorboituminen kyseisiin aktiivihiihtiin. Samat määrittelyt tehtiin vertailun vuoksi myös aktivoimattomalle hiilelle.

Kokeellisen osuuden aktivoinnit sekä sorptiokokeet tehtiin Keski-Pohjanmaan ammatti-korkeakoulun tekniikan ja liiketalouden yksikön laboratoriossa Kokkolassa. BET-adsorptioisotermien määrittelyt puolestaan tehtiin Oulun yliopiston laboratoriossa, koska tekniikan ja liiketalouden yksikön laboratoriossa ei ollut kyseisiin määrittelyihin tarvittavia laitteita. Aktivointiosuudessa ohjeena käytettiin A Ahmadpourin ja D D Don vuonna 1995 kirjoittamaa artikkelia nimeltä The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation.

Aktivointien raaka-aineena käytettiin teollisuuden sivutuotteena syntyneitä kaasutuhkalietettä, joka ei luonnollisesti ollut valmis aktivoitavaksi sellaisenaan. Lietteelle tehtiin aluksi vakuumsuodatus, jonka jälkeen suodatettua tuhkaa pestiin tislattulla vedellä. Pesun jälkeen sitä kuivattiin n. 120 °C:ssa uunissa yön yli. Veden poistamisen jälkeen kuiva tuhka jauhettiin sekä seulottiin alle 850 µm:n partikkelikokoon.

Kaasutuhkalietteen käsittelyn jälkeen käytössä oli 16,5 grammaa hiiltä, jonka partikkelikoko oli siis alle 850 µm. Kyseinen hiilimäärä jaettiin kolmeen suunnilleen yhtä suureen osaan, joista yhdelle osalle tehtiin fysikaalinen aktivointi, toiselle kemiallinen aktivointi ja kolmannelle osalle ei tehty mitään eli se jätettiin käsittelemättä. Tämän jälkeen kaikille kolmelle osalle tehtiin sorptiokokeet, joissa määritettiin koboltin ja sinkin adsorboituminen fysikaalisesti ja kemiallisesti aktivoituihin sekä aktivoimattomaan hiileen ajan funktiona. BET-adsorptiotermien määrittelyä varten kaikista kolmesta osasta otettiin näytteet ja ne kuljetettiin Ouluun analysoitavaksi.

7.1 Hiilen fysikaalinen aktivointi

Fysikaalinen aktivointi tehtiin kuviossa 2 näkyvässä putkiuunissa, jonne pakattiin noin viisi grammaa hiiltä. Hiilen partikkelikoko oli alle 850 μm . Hiili pakattiin putkiuunin keskiosaan lasivillan ja lasikuulien päälle, koska uunin lämpötila on tällä alueella tarkin.



KUVIO 2. Putkiuuni, jolla suoritettiin hiilen fysikaalinen aktivointi

Aktivoinnin hiililytösosuus suoritettiin siten, että putkiuuniin syötettävä typpivirtaus asetettiin arvoon 0,1 l/min ja uunin lämpötilaa nostettiin huoneenlämpötilasta kolmen asteen minuuttivauhdilla 750 °C:seen asti. Kun 750 °C oli saavutettu, sitä pidettiin yllä kaksi tuntia.

Kun hiiltä oli pidetty 750 °C:ssa kaksi tuntia, siirryttiin varsinaiseen aktivointivaiheeseen. Putkiuunin lämpötilaa nostettiin 750 °C:sta 800 °C:seen 15 asteen minuuttivauhdilla. Kun 800 °C:n lämpötila oli saavutettu, putkiuuniin menevä typpi korvattiin hiilimonoksidilla. Hiilimonoksidin virtausnopeudeksi asetettiin 0,15 l/min. Hiiltä pidettiin näissä olosuhteissa viisi tuntia, jonka jälkeen se oli aktivoitunut.

7.2 Hiilen kemiallinen aktivointi

Kemialliseen aktivoitiprosessiin oli siis varattu hieman yli viisi grammaa hiiltä, jonka partikkelikoko oli alle 850 μm . Aluksi hiili happopestiin eli se sekoitettiin 1 N suolahappo-rikkihappoliuokseen, jossa sitä pidettiin noin yksi vuorokausi. Happopesun tarkoituksena oli vähentää hiilen tuhkapitoisuutta.

1 N suolahappo-rikkihappoliuos valmistettiin sekoittamalla 50 ml 1 M suolahappoa 50 ml:aan 0,5 M rikkihappoa.

Kun hiili oli ollut noin vuorokauden happopesussa, se pestiin tislattulla vedellä, jonka jälkeen sitä kuivattiin 110-celsiusasteisessa uunissa noin 14 tuntia. Tämän jälkeen kuivattuun hiileen lisättiin väkevää sinkkikloridia (ZnCl_2) niin paljon, että seoksesta tuli paksu ja tasainen massa. Seosta sekoitettiin lasisauvalla noin viisi minuuttia, jonka jälkeen sitä kuivattiin 110-asteisessa uunissa noin 14 tuntia. Tämän jälkeen seosta kuumennettiin 500-asteisessa kalsinointiuunissa noin tunnin ajan. Kuumennuksen jälkeen hiiltä pestiin Buchner-suppilossa peräkkäin 0,5 M suolahapolla, kuumalla tislattulla vedellä ja lopuksi kylmällä tislattulla vedellä. Pesua jatkettiin niin kauan, kunnes kaikki kloridi-ionit oli saatu pestyä pois.

Kloridi-ionien poistuminen todettiin ottamalla koeputkeen muutama tippa suodosta, johon lisättiin AgNO_3 -liuosta. Koeputkeen muodostui valkoinen sakka, mikäli suodos sisälsi kloridi-ioneja. Kun liuos pysyi kirkaana, siinä ei enää ollut kloridi-ioneja.

7.3 Aktiivihiilen ominaispinta-alan sekä adsorptiokyvyn määrittäminen

Hiilen aktivoitiprosessien jälkeen tarkoituksena oli määrittää ko. aktiivihiilien ominaispinta-alat eli BET-adsorptio-terminit sekä tehdä sorptiokokeet fysikaalisesti ja kemiallisesti aktivoituille hiilille. Molemmat määrytykset tehtiin vertailun vuoksi myös aktivoimattomalle hiilelle eli 0-hiilelle.

Sorptiokokeissa määritettiin metallikationien adsorboituminen fysikaalisesti ja kemiallisesti aktivoituihin hiiliin sekä 0-hiileen. Metallikationeiksi valittiin sinkki ja

koboltti. Metallikationeiksi valittujen sinkin ja koboltin adsorboituminen aktiivihiiliin sekä 0-hiileen määritettiin kuviossa 3 olevan atomiadsorptiospektrometrin avulla adsorptioajan ollessa muuttujana. Näin saatiin selville, miten adsorptioaika vaikuttaa metallikationien reduktioon.



KUVIO 3. Atomiabsorptiospektrometri eli AAS

Sorptiokokeita varten valmistettiin kaksi liuosta, joista toinen sisälsi 10 ppm kobolttia ja toinen 10 ppm sinkkiä. Kyseiset liuokset valmistettiin seuraavasti: 100 ppm kobolttia sisältävä liuos valmistettiin punnitsemalla 1000 ml:n mittapullon 0,4037 grammaa kobolttikloridia ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ja laimentamalla se tislattulla vedellä mittapullon merkkiin asti. 100 ppm sinkkiä sisältävä liuos valmistettiin samalla periaatteella punnitsemalla 0,2084 grammaa sinkkikloridia (ZnCl_2) 1000 ml:n mittapullon ja laimentamalla tislattulla vedellä mittapullon merkkiin asti. 10 ppm:n liuokset valmistettiin 1000 ml:n mittapullon laimentamalla 100 ml 100 ppm:n liuosta litraan tislattua vettä.

Kun 10 ppm:n sinkki- ja koboltiliuokset oli valmistettu, voitiin sorptiokoe aloittaa. AAS-määrittystä varten ko. hiilten adsorptiokyvyistä oli otettava nestemuodossa olevat näytteet.

Juuri valmistettujen metallikationipitoisten liuosten annettiin olla ko. hiilten kanssa kosketuksissa, ja niistä sitten otettiin näyte tietyin väliajoin. Näin pystyttiin määrittämään adsorptioajan vaikutus metallien reduktioon.

Ensimmäinen näyte otettiin koboltin adsorboitumisesta fysikaalisesti aktivoituun hiileen. Näyte otettiin seuraavalla tavalla: 500 ml:n erlenmeyer-pulloon lisättiin 2 grammaa fysikaalisesti aktivoitua hiiltä sekä magneettisauva sekoitusta varten. Tämän jälkeen erlenmeyer-pullo siirrettiin magneettisekoittajan päälle. Sitten erlenmeyer-pulloon lisättiin 300 ml 10 ppm:n kobolttiliuosta ja samalla hetkellä aloitettiin myös sekoitus ja ajanotto. Sekoitusnopeudeksi säädettiin 375 r/min. Liuoksesta otettiin tietyin väliajoin 10 ml:n näyte, josta suodatettiin hiili pois suodatinpaperin avulla. Näytteet otettiin 2, 5, 10, 15, 30 ja 60 minuutin kohdalla. Näyte otettiin myös 10 ppm:n kobolttiliuoksesta, joka oli ns. 0-näyte. Näytteitä oli yhteensä siis seitsemän, joihin jokaiseen lisättiin kolme tippaa kuusi-molaarista typpihappoa (HNO_3) stabiloimaan metallikationeja sisältäviä liuoksia. Sitten mittalasit suljettiin korkilla ja jätettiin odottamaan AAS-ajoa. Näyte koboltin adsorboitumisesta kemiallisesti aktivoituun hiileen ja 0-hiileen otettiin samalla tavalla. Tämän jälkeen näytteet otettiin samalla tavalla myös sinkkiliuoksesta.

Kun näytteet oli otettu, niistä määritettiin AAS:lla koboltti- ja sinkkipitoisuudet. AAS-ajoa varten valmistettiin 2, 5, 10 ja 15 ppm kobolttia sekä sinkkiä sisältävät standardiliuokset AAS ajo-ohjeiden mukaisesti. Tämän jälkeen määritettiin AAS:lla näyteliuosten metallipitoisuudet. Tuloksista nähtiin, paljonko metallikationeja oli adsorboitunut ko. hiiliin eli saatiin selville aktiivihielten sekä 0-hiilen adsorptiokyky.

8 TULOKSET JA POHDINTA

Työn kokeellisessa osuudessa hiili aktivoitiin sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. Näille aktiivihiihille sekä vertailun vuoksi myös 0-hiilelle tehtiin BET-adsorptioisotermien eli ominaispinta-alojen määrittäykset. Tuloksista on huomioitava, että ominaispinta-alojen määrittäykset tehtiin eri aktiivihiihille kuin sorptiokokeet. Työssä tulleiden ongelmien vuoksi adsorptiokyvyn määrittäyksiä varten täytyi valmistaa uusi fysikaalisesti aktivoitu hiili. Lisäksi kemiallisesti aktivoitulle hiilelle ei voitu määrittää lainkaan adsorptiokykyä. Näiden määrittäysten tulokset on esitelty tässä luvussa.

8.1 BET-adsorptioisotermit eli ominaispinta-alat

Fysikaalisesti ja kemiallisesti aktivoituista hiilistä sekä 0-hiilestä lähetettiin näytteet Oulun yliopistolle, jonka laboratorioissa määritettiin ko. hiilien ominaispinta-alat. Aktiivihiihien sekä 0-hiilen ominaispinta-alat esitetään taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Aktiivihiihien sekä 0-hiilen BET-adsorptioisotermit eli ominaispinta-alat

	OMINAISPINTA-ALA (m²/g)
0-hiili	89
fysikaalisesti aktivoitu hiili	160
kemiallisesti aktivoitu hiili	178

Taulukosta 1. nähdään, että hiilen ominaispinta-ala on suurentunut aktivointiprosesseissa. Kemiallisessa aktivoinnissa hiilen ominaispinta-alaa on saatu kasvatettua hieman suuremmaksi kuin fysikaalisessa aktivoinnissa. Ominaispinta-alaa saatiin kasvatettua odotettua vähemmän, sillä kirjallisuudessa aktiivihiihien ominaispinta-alaksi esitetään tavallisesti jopa 500 m²/g. Kyseisten aktiivihiihien pieni ominaispinta-ala johtuu todennäköisesti aktivointivaiheiden ongelmista, jotka on esitetty luvussa 8.2.

8.2 Adsorptiokyky

Kemiallisesti aktivoitusta hiilestä AAS:lla saadut sorptiokokeen tulokset eivät olleet edustavia, joten ne jätettiin käsittelemättä tässä työssä. Tulosten huono laatu johtui aktivointivaiheessa hiileen lisäystä sinkkikloridista, joka ei peseytynyt kloridi-ionien osalta kunnolla pois. Tämän vuoksi AAS:n antamat tulokset olivat virheellisiä eikä niitä voitu käyttää. Fysikaalisessa aktivoinnissa putkiuuniin laitettiin lasivillaa, joka on voinut pehmetä korkeassa lämmössä. Fysikaalinen aktivointi tehtiin kuitenkin onnistuneesti uudelleen, jolloin sorptiokokeen tulokset saatiin määritettyä.

Fysikaalisesti aktivoitusta hiilestä AAS:lla saatujen tulosten perusteella voidaan sanoa aktivoinnin parantaneen huomattavasti hiilen adsorptiokykyä, ja tämä johtuu luonnollisesti suurentuneesta ominaispinta-alasta. Siten voidaan päätellä, että teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä pystytään valmistamaan metalleja hyvin adsorboivaa aktiivihieltä.

Taulukoissa 2 ja 3 esitetään sorptiokokeen tulokset. Taulukoista nähdään sinkki- ja koboltiliuoksien metallipitoisuudet sekä metallien reduktioprosentit tietyllä adsorptioajan hetkellä. Metallipitoisuudet määritettiin AAS:lla ja näistä tuloksista laskettiin reduktioprosentit kaavalla 1.

$$R = (X_0 - X_y) / X_0 \times 100$$

KAAVA 1.

R = Reduktioprosentti

X_0 = 0-liuoksen eli noin 10 ppm sinkkiä tai kobolttia sisältävän liuoksen pitoisuus (ppm)

X_y = aktiivihieleen/0-hiileen tietyn ajan kosketuksessa olleen liuoksen metallipitoisuus (ppm)

TAULUKKO 2. Adsorptiokokeessa määritettyjen näyteliuosten sinkkipitoisuudet ja reduktioprosentit 0-hiilen ja aktiivihiihen osalta

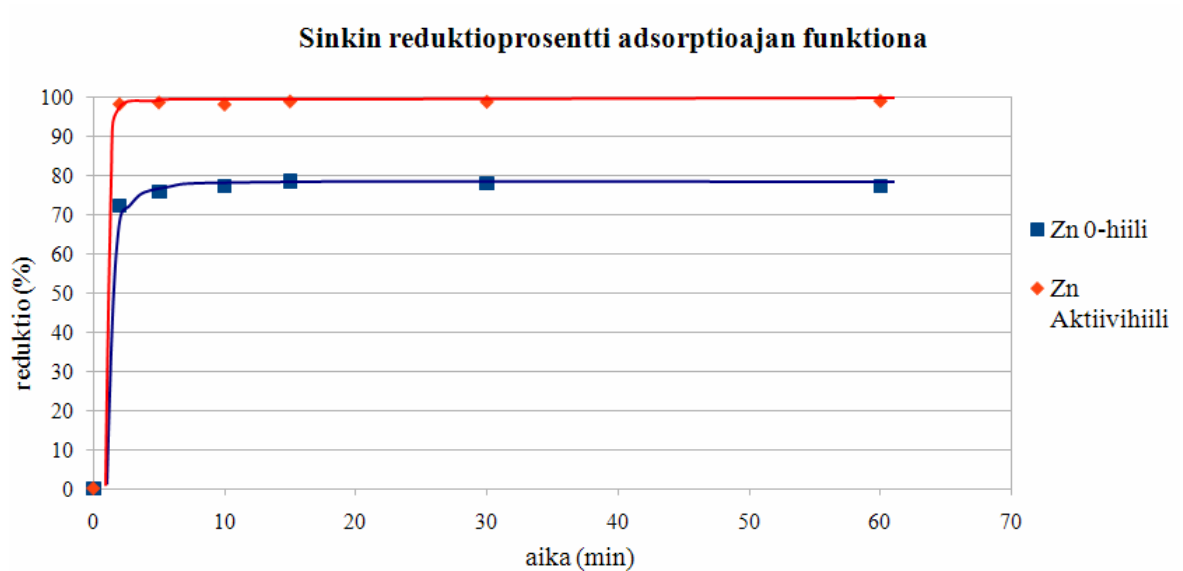
0-hiili			Aktiivihiihi		
aika (min)	Zn-pitoisuus (ppm)	reduktio (%)	aika (min)	Zn-pitoisuus (ppm)	reduktio (%)
0	10,23	0	0	10,23	0
2	2,83	72,34	2	0,16	98,44
5	2,47	75,86	5	0,12	98,83
10	2,31	77,42	10	0,17	98,34
15	2,19	78,59	15	0,09	99,12
30	2,23	78,20	30	0,1	99,02
60	2,32	77,32	60	0,08	99,22

TAULUKKO 3. Adsorptiokokeessa määritettyjen näyteliuosten kobolttipitoisuudet ja reduktioprosentit 0-hiilen ja aktiivihiihen osalta

0-hiili			Aktiivihiihi		
aika (min)	Co-pitoisuus (ppm)	reduktio (%)	aika (min)	Co-pitoisuus (ppm)	reduktio (%)
0	8,79	0	0	8,79	0
2	3,99	54,61	2	1,74	80,20
5	3,51	60,07	5	1,33	84,87
10	2,19	75,09	10	0,22	97,50
15	3,54	59,73	15	0,15	98,29
30	3,63	58,70	30	0,07	99,20
60	3,93	55,29	60	0,05	99,43

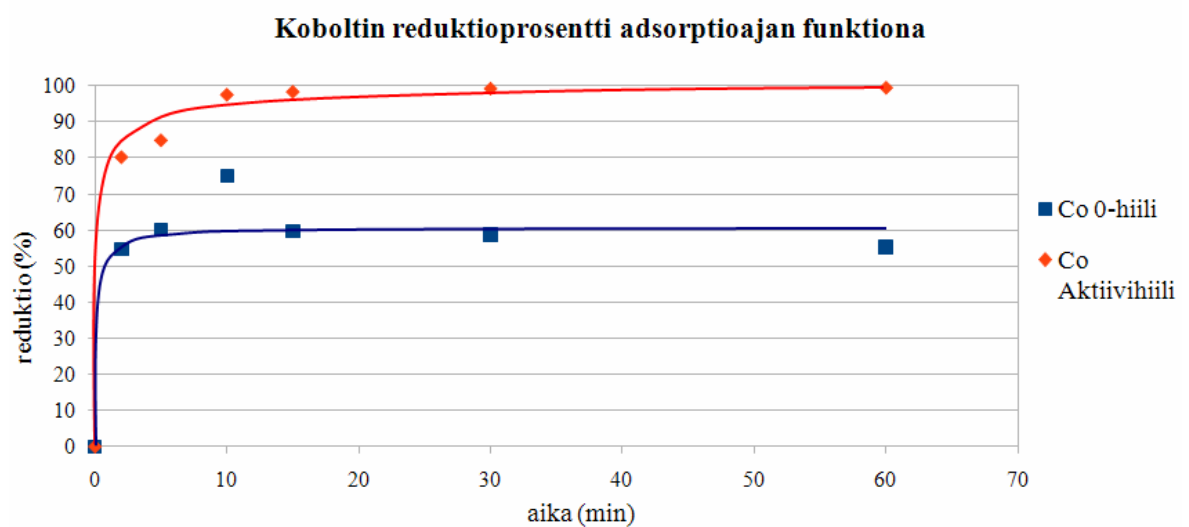
Kuviot 4 ja 5 esittävät metallien reduktiota liuoksista ko. hiiliin. Kuvaajat havainnollistavat hyvin aktiivihiihen ja 0-hiilen adsorptiokykyjen erot. Kuvaajista nähdään, että metallien reduktioprosentti aktiivihiihen on huomattavasti korkeammalla tasolla 0-hiileen verrattaessa. Lisäksi 0-hiili ei kykene enää adsorboimaan metallia suhteellisen lyhyen adsorptioajan jälkeen, kun taas aktiivihiihi kykenee.

Kuviossa 4 esitetään sinkin reduktiota adsorptioajan funktiona sekä 0-hiileen (sininen kuvaaja) että aktiivihiiileen (punainen kuvaaja). Kuvaajasta nähdään, että aktiivihiihi adsorboi sinkkiä huomattavasti 0-hiiltä paremmin.



KUVIO 4. Sinkin reduktioprosentti adsorptioajan funktiona

Kuviossa 5 esitetään koboltin reduktiota adsorptioajan funktiona sekä 0-hiileen (sininen kuvaaja) että aktiivihiiileen (punainen kuvaaja). 0-hiilen ja aktiivihiiilen adsorptiokyvyt eroavat jopa enemmän kuin kuviossa 4. 0-hiilestä 10 minuutin kohdalla otettu näyte ei ole edustava.



Kuvio 5. Kobolttikationin reduktioprosentti adsorptioajan funktiona

Ominaispinta-alamäärityksien tuloksista voidaan sanoa, ettei kumpikaan aktivointi kasvattanut ominispinta-alaa erityisen paljon. Kemiallisesti aktivoituun hiileen aktivointivaiheessa jääneet kloridi-ionit vaikuttivat määritysten tuloksiin negatiivisesti. Tästä syystä kemiallisesti aktivoituneen hiilen sorptiokokeiden tulokset jouduttiin jättää kokonaan käsittelemättä. Luotettavien tulosten saamiseksi fysikaalinen aktivointi tehtiin sorptiokokeita varten uudelleen, ja näin ko. hiilen adsorptiokyky pystyttiin määrittämään. Sorptiokokeiden tuloksista nähdään, että fysikaalisesti aktivoituneen hiilen metallien adsorptiokyky on hyvä. Hiilimonoksidi toimi aktivointikaasuna erittäin hyvin.

9 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTKSET

Aktiivihiili on keskeinen adsorbenttimateriaali sekä rakenteensa että ominaispinta-alansa vuoksi. Sitä käytetään useissa erilaisissa siviili- ja viranomaissovelluksissa, kuten veden- ja ilmanpuhdistuksessa, koska se pystyy adsorboimaan monia orgaanisia ja epäorgaanisia aineita sekä neste- että kaasufaasista. Tämän lisäksi aktiivihiilen valmistus on suhteellisen helppoa ja se voidaan nykyään valmistaa ominaisuuksiltaan haluttuun käyttöön sopivaksi. Esimerkiksi jos aktiivihiileen lisätään hieman rikkiä, elohopea adsorboituu siihen paremmin. Aktiivihiilen hyvien ominaisuuksien ja etujen vuoksi sen käytön ennustetaan kasvavan. Syitä tähän ovat mm. moottoriajoneuvojen koventuvat päästövaatimukset ja lääketeollisuuden tarpeet.

Opinnäytetyöni oli osana HighBio-projektia, jonka yhtenä tutkimuskohteena on kemiallisten menetelmien käyttö biotuhkien hyödyntämisessä. Opinnäytetyöni tarkoituksena oli tarkastella aktiivihiiltä laaja-alaisesti sekä tutkia, voiko teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä valmistaa toimivaa aktiivihiiltä. Teoriaosan luvussa kaksi aktiivihiiltä käsiteltiin yleisesti sekä käyttökohteiden ja toimintaperiaatteiden osalta. Luvussa kolme tutustuttiin aktiivihiilen fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Luvuissa neljä, viisi ja kuusi keskityttiin aktiivihiilen valmistukseen, aktivointiprosesseihin sekä regenerointiin. Työn kokeellinen osuus sekä tulokset esitellään luvuissa seitsemän ja kahdeksan.

Työn kokeellisen osuuden mukaan voidaan päätellä, että optimaalisella aktivoinnilla teollisuuden sivutuotteena syntyneestä kaasutuhkalietteestä pystytään valmistamaan toimivaa aktiivihiiltä. Tulosten perusteella havaittiin, että niin kemiallinen kuin fysikaalinen aktivointi suurensivat hiilen ominaispinta-alaa. Kyseessä olevien aktiivihiilien ominaispinta-alat olivat kuitenkin suhteellisen pieniä verrattuna kirjallisuudessa useimmiten esitettyyn yli 500 m²/g olevaan ominaispinta-alaan. Pienet ominaispinta-alan arvot johtuivat ainakin osaksi keskinkertaisesti onnistuneista aktivoinneista. Aktivointivaiheen ongelmien vuoksi kemiallisesti aktivoidun hiilen sorptiokokeiden tulokset eivät olleet luotettavia, joten ne jätettiin käsittelemättä tässä työssä. Luotettavien sorptiokokeiden tulosten saamiseksi jouduttiin valmistamaan uusi erä fysikaalisesti aktivoitua hiiltä. Tämän samasta raaka-aineesta valmistetun aktiivihiilen adsorptiokyvyt

osoittautuivat adsorptiokokeissa hyviksi. Adsorptiokyvyn paraneminen on seurausta hyvin sujuneesta aktivoinnista ja suurentuneesta ominaispinta-alasta. Aktivointikaasuna käytetyllä hiilimonoksidilla oli suuri merkitys hyvän metallien adsorptiokyvyn syntymiseen.

LÄHTEET

Ahmadpour, A. & D,D,Do. 1995. Sciencedirect. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWD-3VTNCVN-5&_user=10&_coverDate=12%2F31%2F1996&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1525322287&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=597c80f640643060c07b6ae2ff60faab&searchtype=a. Luettu 20.4.2010.

Baup, S., Jaffre, C., Laplanche, A & Wolbert, D. 2000. Adsorption of pesticides into granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments, *Adsorption*, 6: 219–228.

CPL aktiivihiilen tietojen koostesivu. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.activated-carbon.com/1-3.html>. Viitattu 13.9.2006.

Christiansen, I. Aktiivihiilen rakenne ja käyttö. Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://www.pharmtech.helsinki.fi/kurssit/590016/phantom_wanha/phantom2000/aktiiv.pdf. Luettu 22.3.2010.

Ekman, E., Jäntti, O. & Ranta, J. 1978. Poltto- ja voiteluainelaboratorio. Tiedonanto 17. Turve aktiivihiilen raaka-aineena ja aktiivihiilen ominaisuudet.

Faust, Samuel D., Aly, Osman M., *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, 1987.

Goyne, K.W, Chorover, J., Kubicki, J.D., Zimmerman, A.R., Brantley, S.L., Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 283(2005), 160-170.

Hannola, T. 2007. Aktiivihiilessä etenevän adsorptiorintaman etenemisen mittaaminen puolijohdekaasuanturien avulla. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Hyttinen, A. 2007. Aktiivihiilen mikrobiologisten kontaminaatioiden tutkiminen. Opinäytetyö. Oulun seudun ammattikorkeakoulu.

Juntunen, M. 1991. Aktiivihiilen käyttö vedenpuhdistuksessa. Kirjallisuustutkielma ja erikoistyö. Oulun yliopisto.

Kallas, J., Erotustekniikan laboratorio, LTY: Chemical Engineering Unit Operations 2, Part 2 Adsorption, luentomateriaali, Lappeenranta 2007.

Kawazoe, K. 1985. *Jap. Pat.* 60 225 641. Ref. CA 114 135815f.

Koffsky, W.E. & Lykins, B.W. 1990. *Jour. AWWA* 82 no.1, 48.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol 1, Adsorption, John Wiley & Sons, New York 1991, s. 493–601.

- KW-Filter Oy. 2010a. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.kwfilter.fi/adsorbents/aktiivihiiilet.html>. Luettu 8.4.2010.
- KW-Filter Oy. 2010b. Www-dokumentti, Saatavissa:
<http://www.kwfilter.fi/adsorbents/index.html>. Luettu 8.4.2010.
- KW-Filter Oy. 2010c. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.kwfilter.fi/nestefaasi.html>. Luettu 8.4.2010.
- KW-Filter Oy. 2010d. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.kwfilter.fi/kaasufaasi.html>. Luettu 8.4.2010.
- Laaksonen, S. 2007. Adsorptioon perustuva orgaanisten kaasujen suodattaminen aktiivihiiilellä. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Manufacture and uses of activated carbon, M.A. Webb B.Sc, CPL Laboratories.
- Martin, R. J. & Ng, W.J. 1984. Water Research. 18 no.1, 59.
- Metallisanasto. Amorfinen aine. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/metallit/metallisanasto.htm>. Luettu 19.3.2010.
- Nissinen, T. 2002. Terveiden ja hyvinvoinnin laitos. Otsonointi vaikuttaa talousveden laatuun. Www-dokumentti. Saatavissa:
http://www.ktl.fi/portal/suomi/julkaisut/kansanterveyslehti/lehdet_2002/7_2002/otsonointi_vaikuttaa_talousveden_laatuun/. Luettu 3.11.2010.
- Ojanen, S. 2008. Antipioottien poisto vedestä adsorptiolla. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Pdf-tiedosto. Saatavissa:
<https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/38442/nbnfi-fe200805221434.pdf?sequence=3>. Luettu 8.4.2010.
- Patrick, J. W. (ed.). 1995. Porosity in carbons: Characterization and applications. Halsted press.
- Rabølle, M., Spliid, N.H., Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. Chemosphere 40(2000), 715–722.
- Schüth, F., Sing, K.S.W. & Weitkamp, J. (ed.). 2002. Handbook of porous solids, Vol. 1–5. Wiley-WCH. Weinheim.
- Stanford Materials Corporation, jaksollinen järjestelmä. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.stanfordmaterials.com/product.html>. Viitattu 4.1.2006.
- Suzuki, M., Adsorption Engineering, Kondansha Ltd., Tokio 1990.
- Terveyskirjasto. 2010. Varjoaine. Www-dokumentti. Saatavissa:
http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=ltt03675. Luettu 22.3.2010.

The Earth times. 2010. Www-dokumentti. Saatavissa:

<http://www.earthtimes.org/articles/press/global-industry-analysts-inc,1504278.html>.

Luettu 29.10.2010.

TIGG corporation, Granular Activated Carbon Selection. Www-dokumentti. Saatavissa:

<http://www.tigg.com/ACTIVATED-CARBON/granular-carbon.html>. Viitattu 3.1.2006.

TIFAC, Aktiivihiilen valmistus bambusta. Www-dokumentti. Saatavissa:

<http://www.tifac.org.in/news/accarbon.html>. Viitattu 5.1.2006.

Turku, I, Sainio, T., Paatero, E., Thermodynamics of tetracycline

adsorption on silica. Environmental Chemistry Letters 5(2007) 4, 225–228.

Inland, Activated carbon: How and Why It Works. Www-dokumentti. Saatavissa:

<http://www.inlandcraft.com/PIsheets/PIcarbon.html>. Viitattu 5.1.2006.

Vasiliev, L. & Kanonchik, L. 2010. ScienceDirect Alert. Chemical Engineering Science, Vol. 65, Iss. 8. ScienceDirect Message Center. Www-dokumentti. Saatavissa:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFK-4Y34STS-3&_user=10&_coverDate=04%2F15%2F2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=b82d8c75a4ee7ae080b435c121347c14. Luettu 6.4.2010.

VTT Energiatekniikan automaatio, Polttokennojärjestelmät. Pdf-tidosto. Saatavissa:

<http://www.automation.hut.fi/edu/as84134/halinen205.pdf>. Viitattu 5.1.2006.

VTT Teknillisen korkeakoulun fysiikan julkaisuja, Vetyteknologiat. Pdf-tidosto. Saatavissa:

http://www.hut.fi/Units/AES/courses/crspages/Tfy-56.170_03/Tfy-56.170_03-Loppuraportti.pdf. Viitattu 5.1.2006.

Väänänen, A. 2006. NOM Nopea fraktiointiteknikka. Opinnäytetyö. Oulun seudun ammattikorkeakoulu.

Yang, R. T. 2003. Adsorbments: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken.