

Opinnäytetyö AMK

Energia- ja ympäristötekniikka

2022

Jerome Tornikoski

JÄRVIRUOKOBIOHIILEN OMINAISUUDET



Opinnäytetyö AMK | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Energia- ja ympäristötekniikka

2022 | 61 sivua

Jerome Tornikoski

Järviruokobiohiilen ominaisuudet

Työssä tutkitaan järviruo'on (*Phragmites australis*) soveltuvuutta biohiileksi. Järviruo'olle on useita käyttökohteita, mutta biohiili on uudentyyppinen käyttökohde. Suomessa ei tiettävästi ole järviruo'osta tehty biohiiltä tutkimuksellisin menetelmin, mutta ulkomailta opinnäytetyötä varten löytyi kirjallisesti saatavilla olleita tutkimuksia järviruokobiohiilestä analyysineen, jotka ovat tämän tutkimuksen pohja. Biohiili on yleensä kasvibiomassasta muodostunutta pyrogeenistä hiiltä, joka valmistetaan korkeassa lämpötilassa hapettomissa olosuhteissa pyrolyysitekniikalla. Biohiilelle on paljon kysyntää, jonka odotetaan tulevaisuudessa kasvavan. Kasvulle todennäköisesti syynä ovat biohiilen moninaiset käyttökohteet, kehittynyt pyrolyysitekniikka ja ilmastonmuutos, jota voidaan hillitä biohiilellä.

Biohiilleyksessä ruokobiohiilen saantiosuus laskee, mitä korkeammassa lämpötilassa se on valmistettu ja samalla tuhkapitoisuus nousee. Tuhkapitoisuus on suurta ruokobiohiilessä noin 10 % riippuen valmistuslämpötilasta. Ruokobiohiilen saannin pienentyminen korkeissa lämpötiloissa selittyy biohiilen sisältävien haihtuvien aineiden haihtumisena. Korkeissa lämpötiloissa ruokobiohiilen aromaattisuus kasvaa, mikä tarkoittaa biohiilille tyypillisen hiilirakenteen muodostumista. Aromaattisuutta arvioidaan mm. H/C-atomisuhdeluvulla, joka ruokobiohiilellä on hyvä, kun ruokobiohiili on valmistettu vähintään 450°C lämpötilassa. Hiilen pysyvyyttä on arvioitu ruokobiohiilessä O/C-atomisuhdeluvun kautta, minkä perusteella voidaan todeta, että ruokobiohiilen hiilen pysyvyys voi olla satoja vuosia etenkin, kun ruokobiohiili on valmistettu 450°C tai korkeammassa lämpötilassa. Suhdeluvut pienenevät, mitä korkeammassa lämpötilassa biohiili on valmistettu, jolloin hiilen aromaattisuus ja pysyvyys kasvavat. Ominaispinta-ala, joka on biohiilen tärkeimpiä fysikaalisia parametreja, on ruokobiohiilellä pieni 1,23–2,45 m²/g. Toisaalta pinta-alaa voidaan korottaa erityisillä aktivointimenetelmillä biohiilen valmistuksessa, mutta tällaisesta ei ole kokemuksia ruokobiohiilen osalta.

Mahdollisia käyttökohteita ruokobiohiilelle on erityisesti hiilikompensaatio, joka voisi olla ratkaisu järviruo'on hyödyntämisen kustannusrakenteeseen. Toinen potentiaalinen käyttökohde on käyttää ruokobiohiiltä hiilipolttokennon polttoaineena. Tästä on saatu laboratorio-olosuhteissa hyviä kokemuksia. Myös terästeollisuuden fossiilisen hiilen voi mahdollisesti ruokobiohiili korvata.

Asiasanat:

Järviruoko, biohiili, hiilikompensaatio, kuiva-aine, biomassa, pyrolyysi, hiilinielu

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Energy and environmental technology

2022 | 61 pages

Jerome Tornikoski

Properties of biochar made from common reed

This thesis studies common reed's (*Phragmites australis*) suitability as biochar. There are several different uses for common reed, but biochar is a new type of application for reed. In Finland, no research is known to exist about reed biochar or reed biochar production, excluding possible homemade reed biochars. For this thesis, scientific research about reed biochar with several biochar analyses from abroad was found. This research forms the basis of this study.

Biochar is typically plant biomass based pyrogenic carbon produced in high temperatures and anoxic conditions. There is growing demand for biochar. The increase is likely to be driven by the diverse uses of biochar, more advanced pyrolysis technology and climate change that can be mitigated by biochar. In a pyrolysis process, biochar yield decreases in higher production temperatures. At the same time, ash content increases. Ash content is high, about 10 % depending on the production temperature. Decrease in reed biochar yield at higher temperatures, is due to, the volatile matter evaporation in biochar. At higher temperatures, the aromaticity increases in reed biochar. The aromaticity refers to biochar's typical carbon structure. Aromaticity is evaluated through atomic ratios, e.g. H/C-ratio, which is good in reed based biochar if the reed biochar is produced in at least 450°C or at higher temperatures. Carbon persistency is evaluated through O/C-atomic ratio. It can be concluded that the carbon stability of reed biochar can be hundreds of years, especially when reed biochar is produced at 450°C or higher temperatures. Ratios decrease as the production temperature increases and at the same time aromaticity and carbon persistency increase. Specific surface area is the most important physical parameter for biochars. Surface area in reed biochar is low, 1,23-2,45 m²/g. However, specific surface area can be increased with certain activation methods in the pyrolysis process, but effects of the activation treatments on reed biochar are unknown.

A possible application for reed biochar is carbon compensation. Compensation could solve the problematic cost structure of common reed. Another possible usage for reed biochar is to use it as a fuel in direct carbon fuel cells. Positive results have been achieved when reed biochar is used as a fuel in DCFC:s. Reed biochar could also be used in the steel industry to compensate the need of biochar.

Keywords:

Common reed, biochar, carbon compensation, drymass, biomass, pyrolysis, carbon sink

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	7
1 Johdanto	9
2 Työn toteutus	11
3 Järviruoko	12
3.1 Hyötykäyttö	13
3.2 Ainepitoisuudet järviruo'ossa	14
3.2.1 Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini	18
4 Biohiili	20
4.1 Biohiilen valmistus	22
4.2 Biohiilen laatuvaatimukset	24
4.2.1 Euroopan biohiilisertifikaatti (EBC)	24
4.3 CE-merkinnän ja kansallisen lannoitelainsäädännön vaatimukset	27
4.3.1 CE-merkintä	28
4.3.2 International biochar initiative (IBI)	29
5 Ruokobiohiili	30
5.1 Ruokobiohiilen ominaisuudet	31
5.1.1 H/C, O/C ja (O+N)/C -suhdeluvut	32
5.1.2 HHV	35
5.1.3 DOC ja R ₅₀	35
5.2 Toinen ruokobiohiilitutkimus	37
5.2.1 Ominaispinta-ala	38
5.3 Yhteenvedo ruokobiohiilen analyysien tuloksista	40
5.4 Ruokobiohiilen mahdolliset käyttökohteet	42
5.4.1 DCFC-energiatekniikka	42
5.4.2 Terästeollisuus	45
5.4.3 Hiilikompensaatio	47
5.5 Kustannusarvio	48

6 Yhteenveto	51
6.1 Lopuksi	52
Lähteet	54

Kuvat

Kuva 1. Biohiilijulkaisujen kehitys vuotuisasti	21
Kuva 2. Ruokobiohiilen saantiosuus ja tuhkapitoisuus eri lämpötiloissa. (Bai ym. 2021).	31
Kuva 3. H/C -suhdeluvut (Bai ym. 2021).	34
Kuva 4. O/C -suhdeluvut (Bai ym. 2021).	34
Kuva 5. Ruokobiohiili elektromikroskoopilla katsottuna (Fan ym. 2019).	42
Kuva 6. Hiilipolttokennon toiminta (Gelber ym. 2007).	43

Taulukot

Taulukko 1. Talvisen ja kesäisen ruo'on tuhka-analyysin tuloksia prosentteina (Kask ym. 2007).	15
Taulukko 2. Järviruo'on ainepitoisuuksia eri lähteistä	17
Taulukko 3. Järviruokokuiturakenteen koostumus	18
Taulukko 4. Suomen kuitupuulajien kuiturakenne (Kujala 2012).	19
Taulukko 5. EBC-sertifikaatin vaatimukset erilaisille parametreille (EBC 2022a).	25
Taulukko 6. EBC-biohiilen tuottajamaita (EBC- European Biochar Certification 2021b).	26
Taulukko 7. EBC:n sallittuja syöteaineita (EBC 2022b).	26

Taulukko 8. Maa- ja metsätalousministeriön lannoitevalmisteiden asetuksen nro 24/11 mukaiset lannoitevalmistekriteerit eri parametreille.	28
Taulukko 9. CHNO-pitoisuudet eri lämpötiloissa valmistetulle ruokobiohiillelle. (Bai ym. 2021).	32
Taulukko 10. Ruokobiohiilen huokosrakenneanalyysi (Chen & Yang 2017).	39
Taulukko 11. Biohiilen ominaispinta-aloja	39
Taulukko 12. Ruokobiohiilen analyysit (Bai ym. 2021 ja Chen & Yang 2017).	41
Taulukko 13. Jauhetun kivihiilen ja ruo'on tuhkan ainepitoisuudet prosentteina (Fabritius ym. 2013 ja Kask ym. 2007).	46

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

BET	Brunauer, Emmet and Teller. Käytetyin menetelmä ominaispinta-alan selvittämiseen. (Asukas 2012).
Biohiili	Yleensä kasvibiomassasta pyrolyysissä valmistettu pitkäikäinen ja hiilipitoinen hiili. (Riikonen 2019).
DCFC	Direct Carbon Fuel Cell, hiilipolttokenno. Energiateknikka, jolla voidaan muuntaa kiinteän hiilen kemiallinen energia sähkö- ja lämpöenergiaksi. (Fan ym. 2019).
DOC	Dissolved Organic Carbon, liuennut orgaaninen hiili.
EBC	European Biochar Certificate, Euroopan biohiilisertifikaatti.
H/C	Vety/hiili -atomisuhde. Arvolla voidaan arvioida biohiilen hiilirakennetta ja hiilen pysyvyyttä. (EBC 2022a).
HHV	Higher Heating Value, ylempi lämpöarvo.
Hiilidioksidiekvivalentti	Hiilidioksidiekvivalentti on eri kasvihuonekaasujen ilmastoa lämmittävän vaikutuksen potentiaali muutettuna vastaamaan hiilidioksidin vaikutusta. (Compensate 2021) .
Hiilikompensaatio	Kompensaatio on kasvihuonekaasujen hyvittämistä tai vähentämistä ostamalla esim. hiilikrediittejä, joita voidaan tuottaa lukuisilla erilaisilla hiilensidontakeinoilla. (Compensate 2021).
Hiilikrediitti	Päästövähennysyksikkö, joka vastaa yhtä hiilidioksidiekvivalenttitonnia. (Lounasheimo 2019).
Hiilinielu	Hiilinielu on mikä tahansa toimenpide/asia, joka sitoo itseensä enemmän hiiltä kuin päästää sitä. (Compensate 2021).

Hydrofobinen	Vettä hylkivä ominaisuus/aine.
IBI	International Biochar Initiative, Kansainvälinen biohiilijärjestö.
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, Hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli
Lignoselluloosa	Kasvin kuiturakenne, joka koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. (Chen & Yang 2017).
Lämpögravimetri	Lämpögravimetrialitteella mitataan aineen massan muutoksia lämpötilaan ja aikaan. (Harvey ym. 2012).
O/C	Happi/hiili -atomisuhde. Arvolla voidaan arvioida hiilen pysyvyyttä biohiilessä. (Klasson 2017).
(O+N)/C	(Happi + typpi)/hiili -atomisuhde. Arvolla voidaan arvioida mm. biohiilen polaarisuutta. (Fagerström & Karlsson 2021).
Ominaispinta-ala	Ominaispinta-ala on mm. biohiilen huokoisuutta kuvaava määre. (Riikonen 2019).
Pommikalorimetri	Tutkittavan aineen lämpöarvon selvitykseen käytetty laite. (Bai ym. 2021).
Pyrolyysi	Pyrolyysi eli kuivatislaus. Tällä voidaan valmistaa mm. biohiiltä korkeissa lämpötiloissa ja yleensä hapettomissa olosuhteissa. (Riikonen 2019).
Pyyhkäisykalorimetri	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri on laite, jolla tutkitaan eri aineiden lämpökapasiteetin ja termisiä muutoksia. (Tiala 2011).
R ₅₀	Recalcitrance index R ₅₀ . Hiilen sidontakyvyn arviointiin käytetty suure. (Bai ym. 2021).

1 Johdanto

Järviruoko on Suomessa, niin kuin monessa muussakin maassa, vallannut useat vesistöt estäen muiden kasvilajien menestymisen, yksipuolistanut eliöstöbiodiversiteettiä monotonisella elinympäristöllään, sekä heikentänyt veden laatua. Suomessa ruo'on käyttö on taantunut vuosikymmenien saatossa. Aiemmin sitä on käytetty rehuna tai esimerkiksi rakennusmateriaalina Baltian maissa, kuten Virossa ja Latviassa on järviruokoa hyödynnetty pitkään mm. kattomateriaalina. Ruo'on hyötykäyttö on haasteellista, vaikka on olemassa monia käyttökohteita tälle vesikasville. Ruoko soveltuu mm. poltettavaksi energiaksi, rakennusmateriaaliksi, maanparannusaineeksi tai moniin muihin käyttötarkoituksiin. Ruo'on niittämiseen ja korjaamiseen on hyviä tekniikoita, mutta ongelmaksi tulee kohtuuton hinta näistä toimenpiteistä, mikä tekee ruo'on hyötykäytöstä taloudellisesti kannattamatonta. Tästä syystä täytyisi ruokoa käyttää korkeamman jalostusasteen sovellutuksissa, jotta ruo'olle tuotteena saataisiin riittävän korkea käyttöarvo. Tähän ruokobiohiili saattaisi olla kannattava vaihtoehto. (Hagelberg & Ikonen 2008.)

Tässä opinnäytetyössä lähestytään järviruo'on hyödyntämistä biohiiletyksen näkökulmasta. Biohiili on vanha "keksintö", mutta viimeisten vuosikymmenten aikana on biohiilen kiinnostavuus lähtenyt eksponentiaaliseen nousuun. Biohiileen liittyvä tutkimustieto on lisääntynyt merkittävästi ja tieteellisiä tutkimusartikkeleja on julkaistu biohiilestä tuhansia vuosittain. Tästä huolimatta on järviruokobiohiili syöteaineena lähes uutta ja tutkimustietoa ei juurikaan ole saatavilla.

Järviruokoperäinen biohiili toisi lisäarvoa kasville, mikä osaltansa voi edesauttaa kasvin parempaan ja kannattavaan hyötykäyttöön. Samalla, kun ruokoa poistetaan vesistöistä voidaan poistaa järviruo'on verran ravinteita, sekä pidentää kasviin sitoutuneen hiilen luonnollista kiertokulkua mahdollisesti sadoiksi tai jopa tuhansiksi vuosiksi. Biohiilen tiedetään toimivan hiilensitojana ja tästä on mainintaa mm. IPCC:n raporteissa. (IPCC 2019.) Biohiili on hiilensidontakyvyn vuoksi mahdollisesti kelvollinen hiilikompensatioon esim.

Suomessa toimiva Puro.earth kauppaa hiilikrediittejä, jotka ovat tuotettu biohiilellä. Hiilikompensaation mahdollisuus tuo lisäarvoa biohiilelle ja näin ollen voi edesauttaa järviruo'on käyttämistä taloudellisesti kannattavaan liiketoimintaan. Vahvana puolena myös ruovikon biohiillettämisessä on, että biomassa on vuotuisasti uusiutuvaa ja maa- tai vesiala ei yleensä kilpaile minkään muun tuotannon tai maa-alan kanssa. Järviruoko voi tällöin olla ekologisesti kestävä materiaali biohiilen syöteaineena.

Tavoitteena tässä työssä on selvittää ruo'on soveltuvuus biohiiletukseen ja selvittää millainen ruoko olisi otollisinta hiileksi muuntamiselle. Työn aihe on tullut Turun ammattikorkeakoulun järviruokohankkeiden yhteistyökumppaneilta Meriaura Oy:ltä sekä Kiteen Mato ja Multa Oy:ltä.

2 Työn toteutus

Työn tulokset perustuvat pääasiassa kirjallisuuteen, kuten tieteellisiin artikkeleihin, jo päättyneiden hankkeiden raportteihin ja erilaisten järjestöjen julkaisuihin. Työn aikana tapahtui myös suoria kontakteja sähköpostitse työn toteutuksen kannalta oleellisiin henkilöihin tai tahoihin, mutta nämä eivät osoittautuneet erityisen tärkeiksi työtä suoritettaessa. Biohiilestä löytyy paljon käytännön kokemusta ja tietoa, mutta järviruo'osta valmistettuna ei tietoa tai käytännön kokemusta juurikaan ole. Suomessa kokemukset järviruokobiohiilestä vaikuttivat jäävän pelkästään kotikonstein valmistettuun biohiileen, mihin ei ole tehty analyyseja tai muitakaan tutkimuksia. Käyttökelpoisimmat ja kattavimmat järviruokobiohiileen liittyvät tiedot löytyivät kolmesta kiinalaisperäisestä tutkimuksesta, joista ruokobiohiiltä käytettiin yhdessä tietystä sovelluksessa. Kiinalaistutkimuksista ovat tämän opinnäytetyön ruokobiohiilialueen pääasialliset lähdeaineistot.

3 Järviruoko

Järviruoko (*Phragmites australis*) on yleinen Suomessa ja maailmalla esiintyvä monivuotinen rantojen ruohovartinen kasvi. Rantojen lisäksi ruokoa esiintyy vesijätöillä ja ojissa. Pituudeltaan kasvi on tavallisesti 1-3 metriä, mutta myös 4-metriset ruokokasvustot ovat mahdollisia, varsinkin runsasravinteisilla kasvupaikoilla. Paksuudeltaan ruoko on 0-3 cm. (LuontoPortti 2021.) Järviruoko lisääntyy tuottamistaan siemenistä, joita on keskimäärin 2000 kappaletta kasvia kohden. Siementen lisäksi ruoko leviää myös juurakkonsa avulla. Tiheästi kasvavalla ruokoalueella voi järviruokoa esiintyä 200 kpl/m². (Fagerström & Karlsson 2021.)

Talven tullen ruo'on sisältämät ravinteet kerääntyvät juurakkoon, jolloin kasvin varsi kuolee ja hajoaa vähitellen. (Leskinen ym. 2015). Ruo'on hajotessa syntyy metaania, joka on kasvihuonekaasuna hiilidioksidia voimakkaampi vaikuttainen ilmastonmuutosta ajatellen. Hajotusprosessissa kuluu vesistön happivarjoja. (Ajosenpää 2014.) Myös korren sisältämät ravinteet päätyvät takaisin vesistöön.

Viimeisten vuosikymmenten aikana järviruoko on Suomessa levinnyt nopeasti järvissä ja merenlahdissa. (LuontoPortti 2021). Syynä nopeaan levinneisyyteen pidetään mm. vesistöjen rehevöitymistä, karjan laidunnuksen ja ruo'on hyötykäytön vähentymistä, maankäytön muuttumista ja suurentunutta ravinnekuormitusta. (Leskinen ym. 2015). Suurikokoisista järviruokokasvustoista aiheutuu monia negatiivisia vaikutuksia luontoon ja ihmisille. Haittoja ovat mm. umpeenkasvu, josta johtuen elinympäristö muuttuu monelle eliölle epäsuotuisaksi ja näin ollen biodiversiteetti pienenee. Veden virtaus heikkenee, jolloin vedenlaadun huonontuminen on mahdollista ja seisovassa vedessä erilaiset leväkasvustot, kuten sinilevä, voivat viihtyä paremmin. Ihmiselle ruovikosta tulee haittoja rantojen heikentyvästä virkistyskäytöstä, kuten uimapaikkojen ja veneväylien umpeenkasvu ja rantatonttien mahdollinen arvonlasku. Ruoko teettää paljon työtä mökkiläisille ja suuret ruokomassat koetaan myös epäesteettisiksi. (Ympäristö 2014.)

Lukuisista haittavaikutuksista huolimatta on ruovikolla myös positiivisia vaikutuksia luontoon. Ruoko toimii mm. hyvänä ravinneimurina valuma-alueen ja vesistön välissä. (Ympäristö 2014). Ruo'on kasvaessa ns. laikkuina ja siten, että vesialaa löytyy kasvin ympäriltä, on ruovikko tällöin myös tärkeä luontotyyppi, mahdollistaen monipuolisen biodiversiteetin. (Fagerström & Karlsson 2021). Harvemmat ruovikot ovat suotuisia kalojen kudulle ja ruovikot tarjoavat suojaa sekä pesimäpaikkoja linnustoille ja muille eliöille. Järviruo'on juurakko sitoo ravinteita ja toimittaa happea pohjasedimenttiin. Ruoko on hyvä eroosiosuoja rannoilla, se mm. estää aallokon eroosivaikutusta. Ihmisen näkökulmasta hyvänä puolena ruovikko tarjoaa näkö- ja melusuojaa. (Ympäristö 2014.)

3.1 Hyötykäyttö

Hyötykäyttömahdollisuuksia järviruo'olle on useita, mutta tässä työssä tarkastellaan erityisesti ruo'on käyttöä biohiilenä. Järviruokoa voi käyttää mm. energian ja biokaasun tuottamiseen, karjanrehuna, kate- ja rakennusmateriaalina, sekä maanparannusaineena sellaisenaan. (Leskinen 2015). Suomessa ruo'on hyötykäyttö on vähäistä ja kasvin käyttö on "unohdettu" viimeisten vuosikymmenien saatossa. 1700-luvulla on tiettävästi ruo'on käyttö ollut arvossaan ainakin karjanrehuna, ihmisten ravintona, käsitöissä sekä tyynyjen ym. täytteenä. (Silén 2007.) Ruokoa voidaan käyttää energiana sen kosteuspitoisuuden ollessa alle 20 %. Kosteuspitoisuuden ollessa 15-20% on ruo'on tehollinen lämpöarvo 14-15 MJ/kg tai 3,9-4,2 MWh/t. Optimioloissa järviruo'on lämpöarvoksi on saatu myös 18-19 MJ/kg. Korkeampi kosteuspitoisuus pienentää lämpöarvoa, sillä veden höyrystyminen kasvia poltettaessa kuluttaa energiaa. Ruoko on luonnollisesti kuivinta tammi-maaliskuussa, jolloin ruo'on kosteusprosentti voi olla 20 % tai vähemmän, tällöin se soveltuisi poltettavaksi. Korkeimmillaan kosteuspitoisuus voi olla 60 %, joka voi olla mahdollinen kesä- tai syysruo'olla (Hagelberg ym. 2008.) Yleisesti puuaineksen kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo on 18,3-20 MJ/kg, jolloin järviruo'on lämpöarvo on samankaltainen. (Alakangas 2016).

3.2 Ainepitoisuudet järviruo'ossa

Järviruo'on käyttötarkoituksesta riippuen tulee huomioida kasvin sisältämät aineet, varsinkin haitta-aineet kuten raskasmetallit. Maanparannusaineille, jollaisina biohiiltä tai mahdollista ruokopohjaista biohiiltä voidaan pitää, on säännelty haitta-aineiden sallittavat enimmäispitoisuudet maa- ja metsätalousministeriön toimesta. Järviruo'on kasvupaikat ovat pääasiassa luonnontilaisia alueita, joiden pohjasedimentin tai maaperän ainepitoisuuksista ei ole tietoa. Ei voida poissulkea mahdollisuutta, että osa ruovikosta voi kasvaa saastuneella maaperällä tai saastuneessa sedimentissä, jossa haitta-ainepitoisuudet ovat poikkeavat. Tieto järviruo'on kyvystä siirtää haitta-aineita itseensä on puutteellista, sillä asiasta ei ole paljoa kotimaisia tutkimuksia tehty. (Ajosenpää 2014.) Järviruo'on eri kasvinosien sisältämien raskasmetallien on kuitenkin katsottu korreloivan sedimentin raskasmetallipitoisuuksien kanssa. Järviruo'ossa juurakko kerryttää suurimman määrän raskasmetalleja, mutta näitä pääsee kertymään muihin kasvin osiin kuten varteen tai lehtiin. (Enkeleja 2015.) Myös veden sisältämien haitta-aineiden pitoisuuksien on katsottu korreloivan positiivisesti sedimentin kanssa. (Ajosenpää 2014). Joidenkin Suomessa tehtyjen järviruo'on polttamiskokeilujen tuhka-analyyseista voi todeta, että raskasmetallipitoisuudet jäävät alle säänneltyjen enimmäispitoisuuksien raja-arvojen. (Lötjönen ym. 2011 ja Alakangas ym. 2016).

Tässä tutkimuksessa ruokobiohiilen valmistusta käsitellään järviruo'on varresta eikä juurakosta, mikä pienentää mahdollisten haitta-aineiden määrää biohiilessä. Järviruo'osta peräisin olevan tuhkan sisällön koostumus on myös tärkeä ottaa huomioon ruokobiohiilen valmistuksessa, sillä ainepitoisuuksilla voi olla olennainen merkitys pyrolyysilaitteistoon, jolla biohiiltä valmistetaan.

Taulukko 1 on itse tehty alkuperäisestä Kask ym. (2007) raportin taulukosta. Taulukon järviruo'ot olivat peräisin eripuolelta Viroa 14 eri paikasta ja ruokojen tuhka on muodostunut 550°C asteessa. Taulukon lisäksi Kask ym. (2007) tutkimuksessa havaittiin, että tuhkaa muodostui enemmän kesäisestä ruo'osta keskiarvona 5,4 %, kun talvisesta ruo'osta tuhkaa muodostui keskimäärin 3,2 % poltetusta kuivabiomassasta. Taulukon 1 tulosten mukaan olisi alkalimetalleja huomattavasti enemmän kesäisessä ruo'ossa kuin talvisessa. Alkalimetallit haittaavat paloprosesseja mm. aiheuttaen korroosiota ja tuhkan kerrostumista ja tuhkan sulamislämpötilan pienentymistä. Huomioitavaa kuitenkin on, että tuhka ei ole peräisin pyrolyysiprosessista, jossa mm. happea ei yleensä ole ollenkaan prosessissa mukana. Tästä syystä on todennäköistä, että pyrolyysissä muodostuva tuhka ei sisällä taulukon 1 määrin oksidihdisteitä. Taulukon 1 ”muut” yhdisteet voivat olla fosforipentoksia, rikkioksideja, hiilidioksidia tai muita. (Kask ym. 2007.)

Taulukko 1. Talvisen ja kesäisen ruo'on tuhka-analyysin tuloksia prosentteina (Kask ym. 2007).

Yhdisteet	Vaihteluväli		Keskiarvo	
	Talvi	Kesä	Talvi	Kesä
SiO ₂	65,34-85,50	25,90-48,33	77,77	37,10
Fe ₂ O ₃	0,13-0,84	0,17-1,69	0,29	0,70
Al ₂ O ₃	0,1-1,69	0,11-1,12	0,57	0,61
CaO	3,07-7,27	4,02-11,53	4,42	6,84
MgO	0,4-1,45	1,87-4,88	1,22	3,33
Na ₂ O	1,96-9,05	0,87-10,98	3,19	3,61
K ₂ O	0,99-5,69	14,89-31,33	4,26	24,77
Muut	1,57-19,4	17,28-33,5	8,28	23,04

Taulukkoon 2 on poimittuna eri tutkimuksissa tehtyjen aineanalyysien tuloksia. Ajosenpään ja Kaskin tutkimuksissa olevat ruo'ot ovat peräisin monesta erilaisesta ympäristöstä mm. rannikko, lahti, avo- ja virtavesiympäristöistä. Näiden tutkimuksien tuloksista on poimittuna keskiarvotulokset taulukkoon 2.

Taulukon tulosten perusteella voi todeta, että ruo'on hiilipitoisuus on melko yhtäläinen 42 – 48 %. Huomattavissa on, että talvisessa ruo'ossa on korkeampi hiilipitoisuus kuin kesäisessä, verraten Ajosenpään tutkimuksen tuloksia toisiinsa ja Kaskin tuloksia, joissa on saatavilla kummankin vuodenajan tiedot. Haitta-ainepitoisuuksista on heikosti tietoa saatavilla. Suomen ruovikoista on tietoa ainakin Ajosenpään (2014) tutkimuksessa, jonka perusteella järviruo'on sisältämät haitta-ainepitoisuudet eivät ole korkeita. Maa- ja metsätalousministeriön asettamat haitta-ainepitoisuusrajat ovat suuremmat. Ei kuitenkaan voida poissulkea mahdollisuutta, että ruoko sisältäisi enemmän haitta-aineita mm. saastuneen kasvupaikan seurauksena. Ajosenpään raskasmetallien määrittämisessä metallien pitoisuudet olivat alhaisemmat, mitä käytetty analyysimenetelmä pystyi antamaan tulokseksi. (Ajosenpää 2014). Klooripitoisuus on suurinta kesäisessä järviruo'ossa, joka havaitaan taulukon 2 tiedoista. Kesän suurempaan klooripitoisuuteen vaikuttaa järviruo'on lehdet, jotka sisältävät enemmän klooria. Klooripitoisuus on kiinnostava, sillä tämä aiheuttaa korroosiota. (Hagelberg ym. 2008).

Taulukko 2. Järviruo'on ainepitoisuuksia eri lähteistä

Järviruo'on ainepitoisuuksia (%/ka.)														
Maa	Vuodenaika	C	H	N	P	Hg	Cd	Pb	As	O	S	Cl	C/N-suhde	Lähde
Suomi	Kesä	45,8		1,63	0,14	<0,007	<0,01	<0,2	<0,05				29	(Ajosenpää 2014.)
Suomi	Talvi	48,1		0,48	0,03								110	(Ajosenpää 2014.)
Viro	Kesä	46,5	6,2	1,0						40,7	0,2	0,4		(Kask ym. 2007.)
Viro	Talvi	47,5	5,6	0,3						43,3	0,04	0,1		(Kask ym. 2007.)
Suomi		49		0,26	0,03						0,11	0,11		(Lötjönen ym. (2011.)
Kiina		44,8	6,2	0,41						43,25				(Chen & Yang 2017.)
Kiina	Syksy	42	5,7	0,59										(Bai ym. 2021.)
Latvia	Talvi	46,2-47,3	5,4-5,5	0,36-0,42							0,04-0,08			(Dubrovskis & Kazulis 2012.)

Järviruo'on kuiva-ainetuoton on arvioitu olevan Suomen rannikkoalueilla keskimäärin 5 t/ha. (Hagelberg ym. 2008). Tällöin lähteestä ja vuodenaikasta riippuen saadaan poistettua typpeä 13 kg – 81,5 kg ja fosforia 1,5 – 7 kg hehtaarilta (taulukon 2 tiedoista laskettu). Ravinnemääriin vaikuttaa vahvasti myös vuodenaika. Kesällä ravinteiden poistuma on suurinta ja talvella pienintä, koska ravinteet ovat siirtyneet juurakkoon. (Ajosenpää 2014). Hiiltä saadaan poistettua ruo'on luontaisesta hiilikierrosta hehtaareittain taulukon 2 mukaisten tulosten perusteella 2 100 – 2 450 kg. Hiilidioksidina sama määrä hiiltä vastaisi 7,7- 9 t/ha. Luku saadaan atomimassoista. Hiiliatomin massa on 3,67 kertaa pienempi kuin hiilidioksidimolekyylin massa.

3.2.1 Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini

Taulukkoon 3 on kerättyä eri lähteistä järviruo'on lignoselluloosaisen massan prosenttiosuudet kasvin kuivapainosta. Lignoselluloosalla tarkoitetaan kasvibiomassaa, joka pääasiassa koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. (Chen & Yang, 2017). Eri kirjallisuuslähteissä tehtyjen järviruo'on kasvikuittuanalyysien eroavaisuudet ovat melko suuret toisiinsa nähden. Selluloosan pitoisuus kuiva-aineesta on välillä 29-51,5 %, hemiselluloosan 26,9-33 % ja ligniinin 7-23 %.

Taulukko 3. Järviruo'kokuiturakenteen koostumus

Ruo'on alkuperä	Selluloosa (%)	Hemiselluloosa (%)	Ligniini (%)	Orgaaniset uuteaineet (%)	Lähde
Eurooppa ja Aasia	51,5 ± 2,3	26,9 ± 2,3	11,9 ± 2,3		(Gellerich ym. 2016)
Slovenia	29-41	32-33	19-23	2,3-9,2	(Fabjan ym. 2018)
Kanada	38,7 ± 0,4	28,7 ± 0,4	7,9 ± 0,3		(Gilroyed ym. 2021)
Latvia	32,5-38,3	29,9-32,2	7-12		(Dubrovskis & Kazulis 2012.)

Kasvin kuiturakenteen ainesosien määrät riippuvat eri tekijöistä: käytetty raaka-aine, kasvibiomassan kasvupaikka, kuten maaperä ja ilmastolliset olosuhteet, sekä korjuuajanjakso. (Chen & Yang 2017). Ruo'on lignoselluloosainen rakenne muuttaa ominaisuuksiaan vuodenajasta riippuen. Alkukesästä kasvi on pehmeämpää ja sulavampaa kuin talvella, minkä vuoksi se soveltuu erityyppisiin käyttökohteisiin paremmin. Pehmeyteen vaikuttaa pienempi ligniini- ja selluloosapitoisuus kasvukauden alussa, mutta talvea kohden nämä pitoisuudet suurenevät tehden kasvusta puumaisempaa. (Ajosenpää 2014).

Vertailuna taulukossa 4 on listattuna Suomen yleisten kuitupuiden kasvikuitukoostumukset. Järviruo'on kasvikuitupitoisuudet ovat melko samantyyppiset kuin yleisten suomalaisten puulajienkin kuiturakenteiden pitoisuudet.

Taulukko 4. Suomen kuitupuulajien kuiturakenne (Kujala 2012).

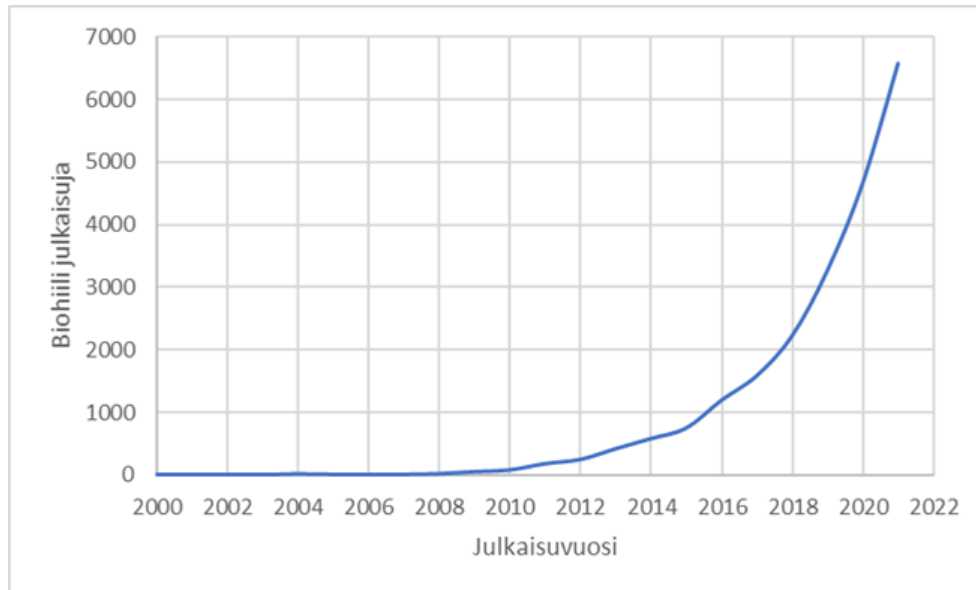
Suomalaisten kuitupuulajien kemiallinen koostumus				
	Selluloosa %	Hemiseluloosa %	Ligniini %	Uuteaineet %
Kuusi	42	28	28	2
Mänty	42	26	27	5
Kolvu	40	37	20	3

Lisäksi järviruo'on kuitujen pituus ja leveys on lähellä kovien puiden kuitujen pituuksia ja leveyksiä. Järviruo'on kuitujen pituus on 0,68 mm ja leveys 15,4 µm, kun vastaavat arvot ovat kovilla puilla 0,5-1,8 mm pituutta ja 10-36 µm leveyttä. Pehmeillä puilla kuitujen pituus on 3-6 mm ja leveys 25-45 µm. Soluseinämän paksuus on ruo'olla 3,3 µm, kun pehmeillä puilla se on välillä 2-5 µm ja kovilla puilla 3-6 µm. (Fabjan ym. 2018.)

4 Biohiili

Biohiili on pyrolyysissa eli kuivatisslausprosessissa poltetusta eloperäisestä biomassasta syntyvä tuote, jolla on huokoinen rakenne. Tästä johtuen sille on ominaista suuri ominaispinta-ala. Ominaispinta-ala voi esimerkiksi yhdessä grammassa biohiiltä olla satoja neliömetrejä riippuen, mistä raaka-aineesta biohiili on valmistettu ja millä menetelmin. (Myllylä 2017.) Yleensä biohiilen ominaispinta-ala on välillä 10-100 m²/g. (Björnström 2019). Kemialliselta koostumukseltaan biohiili on pääasiassa hiiltä ja tuhkaa. Tuhka koostuu epäorgaanisista yhdisteistä, joita ovat mm. fosfori, rikki, alkalimetallit esim. natrium ja kalium. Tuhka voi sisältää myös maa-alkalimetalleja kuten magnesiumia ja kalsiumia. (Fagerström & Karlsson 2021.) Biohiilen valmistuslämpötilalla on suuri merkitys biohiilen rakenteeseen. Biohiili ei myöskään maadu, hapetu tai lahoa. Biohiili ei ole uusi asia, vaan biohiiltä on käytetty jo mm. Terra preta -mailla yli 2 500 vuotta sitten Etelä-Amerikassa intiaanien toimesta, ja näiltä viljavilta mailta on edelleen löydettävissä biohiiltä. Nyt vuosikymmenten aikana biohiili on nostanut suurta mielenkiintoa hiilen käyttömahdollisuuksien vuoksi. (Myllylä 2017.)

Biohiilen kasvavaan kiinnostavuuteen vaikuttaa monet ongelmat maailmalla. Biohiili on potentiaalinen ratkaisu, etenkin ilmastonmuutoksen tuomiin ongelmiin. Myös YK:n kestävän kehityksen agendan tavoitteisiin liittyen voi biohiilellä olla suuret käyttötarpeet. Ilmastonmuutoksen ongelmiin biohiili vastaa aiemmin mainitun hiilinielun tavoin, mutta myös kuivuuteen ja hulevesien hallintaan biohiili on soveltuva. Biohiiltä voidaan valmistaa paikallisesti, jolloin biohiilen omavaraisuus on kattavaa, jos vain biomassaa biohiilen valmistukseen löytyy. (Elo 2020.)



Kuva 1. Biohiilijulkaisujen kehitys vuotuisesti

Kuvassa 1 esimerkki biohiilen kiinnostavuudesta. ScienceDirect-nimisellä tieteellisten julkaisujen tietokannasta on löydettävissä aikaisin julkaisu liittyen biohiileen vuodelta 1976. Vuodesta 2004 lähtien on biohiilijulkaisuja tullut vuotuisesti aina 2022 vuoteen asti ja 2008 vuodesta alkaen voi biohiilijulkaisujen ”trendin” kasvua pitää eksponentiaalisena. Yllä oleva kuvaaja on koottu ScienceDirect-sivuston antamien julkaisujen lukumäärästä vuosittain, käyttäen hakusanana ”biochar” eli biohiili. Mielenkiinto biohiiltä kohtaan on suuri.

Käyttökohteita biohiilellä on useita. Hans Peter Schmid, joka on mm. Ithaka-instituutin (voittoa tavoittelematon hiilitutkimuslaitos) perustaja ja ollut mukana EBC-sertifikaatin kehittämisessä, on yhdessä toisen hiiliasiantuntija Kelpie Wilsonin kanssa julkaissut artikkelin biohiilen käyttökohteista, joita on ainakin 55 erilaista. Näihin käyttökohteisiin lukeutuu mm. maanparannus, viherrakennus, vedenpuhdistus ja kasvualustat. Biohiili sopii myös hiilikompensaatioon, sillä biohiililyksessä biomassan sisältämä hiili sidotaan biohiileen. Tällöin eloperäisen aineksen luonnollisesti hajotessa hiili ei pääse takaisin ilmakehään, kun biomassaa käsitellään pyrolyysissä biohiileksi. (Schmidt & Wilson 2014.) Biohiilen valmistuksessa hidastetaan siis hiilen luontaista kiertokulkua sitomalla

hiili stabiilimpaan muotoon. Menetelmää kutsutaan myös PyCCS:ksi eli Pyrogenic Carbon Capture and Storage. (Schmidt ym. 2019).

Biohiilen hiilen pysyvyydelle on monia erilaisia ennusteita, mutta odotettavissa on, että hiili pysyy biohiilessä vähintään satoja vuosia. Aiemmin mainituista intiaanien biohiilen käytöstä on aikaa tuhansia vuosia ja hiili on edelleen maassa. (Myllylä 2017). Biohiilen valmistus on varma tapa kasvattaa hiilivarastoja, mikä tukee ilmastonmuutoksen hillitsemistä. Myös IPCC-ilmastopaneelin erikoisraporteissa, mm. Global Warming of 1,5 °C (SR15), on huomioitu biohiilen potentiaalisuus ilmastonmuutoksen hillinnässä. (IPCC 2019). Biohiili on noteerattuna myös Euroopan vihreän kehityksen ohjelman vuoden 2021 ehdotuksessa. Vihreän kehityksen ohjelman tavoitteena on saattaa Euroopan unioni hiilineutraaliksi vuoteen 2050 mennessä. Tavoitteisiin pääsemiseksi ohjelma listaa useita erilaisia toimenpiteitä tai toimintamalleja. (European commission 2021a.) Yksi toimenpide on edistää biohiilen käyttöä, jota kautta saataisiin biogeeninen hiili talteen pitkäksi aikaa. Järviruokoon liittyen ohjelman ehdotuksessa mainitaan myös sinisen hiiliekosysteemin kehittäminen mm. rannikkoalueiden kosteikkojen hiiliviljely tai sinisen hiilen kvantifiointia koskevan tietämyksen ja datan lisääminen. Sinisellä ekosysteemillä viitataan meriin ja erityisesti rannikko-olosuhteisiin, joihin ihmistoiminnalla voidaan monipuolisemmin vaikuttaa. (European commission 2021b.) IPCC:n ja EU:n vihreän kehitysohjelman havainnot tulevat oletettavasti kasvattamaan entisestään mielenkiintoa biohiiltä kohtaan, sekä myös mielenkiintoa rannikkoalueiden ilmastotekoihin, joihin mahdollisesti voi lukeutua myös järvi-ruo'on hyötykäyttö, vaikka kasvia ei erityisesti kehitysohjelmassa ole mainittuna.

4.1 Biohiilen valmistus

Biohiiltä valmistetaan pyrolyysillä eli kuivatislauksella, josta yleisimpinä menetelminä ovat nopea- ja hidasperilyysi. (Koski 2014). Prosessissa poltetaan yleensä lignoselluloosasta koostuvaa kasvibiomassaa, sillä tätä materiaalia on saatavilla ja tämä myös uusiutuu nopeasti. Kasvin biomassa koostuu pääosin lignoselluloosasta, mutta kuitumaisen rakenteen ainesosien

lisäksi kasvin biomassassa sisältää pieniä määriä orgaanisia uutteita ja epäorgaanisia mineraaleja. (Chen & Yang 2017.) Muutakin kuin lignoselluloosaista materiaalia voidaan käyttää pyrolyysissä. (Agricultural Research Service 2021). Kasvin kuiturakenteen komponenttien hajoamislämpötiloissa on eroja. Lähteestä riippuen hemiselluloosa hajoaa 200-300°C, selluloosa 250-350°C ja ligniini 200-500°C. (Basu 2018). Pääasiallinen aineiden haihtuminen järviruo'on pyrolysoinnissa tapahtuu 200-400°C. (Bai ym. 2021). Hemiselluloosa, joka hajoaa alhaisemmassa lämpötilassa, tuottaa pyrolyysissä pääosan muodustuvista kondensoitumattomista kaasuista. Selluloosa muuntuu myös haihtuviksi aineiksi ja tästä syntyy pyrolyysin suurin osa kondensoituvista höyryistä. Hemi- ja selluloosa tuottavat tällöin suurimman osuuden haihtuvien aineiden osalta. Haihtuvien aineiden lisäksi hemi- ja selluloosasta syntyy pieni määrä tervaa/pikeä, jota tulee selluloosasta enemmän. Selluloosasta muodostuvan hiilen määrä on merkityksetön, joten selluloosa pääasiassa tuottaa kaasuja. Pyrolyysissä tuotettu hiili saadaan valtaosin biomassan sisältävästä ligniinistä, joka hajoaa hitaasti korkeammassa lämpötilassa sen aromaattisen, sekä monimutkaisen kolmiulotteisen rakenteensa vuoksi. Pyrolyysissä ligniini myös vapauttaa vesiperäisiä- ja tervatuotteita, sekä tuottaa fenoleja. (Basu 2018 ja Chen & Yang 2017.)

Pyrolyysissä poltto suoritetaan vähähappisessa tai täysin hapettomassa ympäristössä. Happea voidaan käyttää pieniä määriä pyrolyysissä esimerkiksi tilanteessa, jossa prosessiin tarvitaan lisää lämpöenergiaa. Pääasiassa pyrolysoidaan kuitenkin hapettomassa tilassa, jotta paloreaktiota ei syntyisi. Hapeton tila voidaan toteuttaa esimerkiksi vakuumissa tai käyttämällä typpeä. Hapettomuuden tähden pyrolyysissä ei tapahdu paloreaktiota, vaan syöteaine muuntuu termisen hajoamisen seurauksena palaviksi kaasuiksi ja biohiileksi. Palavat kaasut voidaan muuntaa bioöljyksi/pyrolyysiöljyksi kondensaatioprosessin avulla. Palavien kaasujen joukossa on myös joukko kaasuja, joita ei voida kondensoida eli kondensoitumattomat kaasut. Näitä ovat hiilidioksidi (CO₂), hiilimonoksidi (CO), vety (H₂) ja metaani (CH₄). Pyrolyysi tapahtuu tavallisesti 300-650°C lämpötilassa, joka on riittävän korkea kasvin kuiturakenteen hajotukseen. (Basu 2018.)

Pyrolyysistä saatavien tuotteiden saantosuuruuteen voidaan vaikuttaa monilla eri muuttujilla: sopivan syöteaineen valinnalla, syöteaineen partikkelikoolla, prosessin parametrien säädöillä, pyrolyysityypillä, sekä lämpötilalla ja lämmitysnopeudella. Esimerkiksi bioöljyn saannin optimoimiseksi parempi prosessityyppi on nopeapyrolyysi, jossa lämpötila on 500°C ja lämmitysnopeus 1000°C/s. Tällöin voidaan saada bioöljyn saanniksi 60-70%, biohiiltä 15-25% ja synteettisiä kaasuja 10-15% syöteaineen painosta, riippuen käytetystä syötteestä. (Agricultural Research Service 2021.) Hidaspyrolyysi eroaa nopeasta mm. lämmitysnopeudelta, joka on huomattavasti paljon hitaampi esim. 0,01-2,0°C/s. (Basu 2018). Prosessi voi kestää myös useita päiviä ja yleensä tarkoituksena on saada biohiiltä. Hitaassa pyrolyysissä biohiiltä/hiiltä muodostuu suurempi määrä, sillä prosessissa annetaan kaasujen kiertää, joista osa vähitellen muuntuu kiinteäksi hiileksi. Pyrolyysiprosessit voivat olla omavaraisia niin, että systeemi toimii tuotetulla kaasulla, öljyllä tai hiilellä. (Agricultural Research Service 2021.) Syötettävän raaka-aineen muodolla tai partikkelien koolla on huomattu olevan vaikutusta pyrolyysissä saataviin tuotteisiin. Pienempi kokoisilla syöteainepartikkeleilla voidaan saavuttaa suurempi öljyn saanti, sillä pienemmän kokoluokan partikkelit helpottavat kaasun kulkua prosessissa. Suuremmat partikkelit sen sijaan estävät paremmin kaasun kulkua prosessissa. (Basu 2018.) Toisaalta, mitä suurempia partikkeleita laitetaan prosessiin, niin on todennäköistä, että prosessiin ei saada niin paljon syöteainetta kerralla prosessoitavaksi, jolloin voi hyötysuhde kärsiä.

4.2 Biohiilen laatuvaatimukset

4.2.1 Euroopan biohiilisertifikaatti (EBC)

EBC eli European biochar certificate on Euroopan vapaaehtoinen sertifikaatti biohiilen valmistajille. Vapaaehtoisuudesta poiketen Sveitsissä kyseinen sertifikaatti on pakollinen maatalouden käyttöön tarkoitetussa biohiilessä. Sertifikaatti on kehitetty biohiilelle tieteellisen tutkimustiedon perusteella, millä pyritään vähentämään biohiilen käytön ja valmistuksen riskejä. Euroopassa ei

ole olemassa yhteistä biohiilen sääntelyjärjestelmää, joten EBC:tä voisi mieltää eräänlaisena mallina, mitä biohiileltä vaaditaan. EBC-sertifikaatin ehtoja päivitetään uuden tutkitun tiedon mukaan. EBC-sertifikaatti jakautuu kuuteen eri luokkaan: EBC-BasicMaterials, -ConsumerMaterials, -Urban, -Agro, -AgroOrganic ja EBC-Feed. Jokaiselle luokalle on määritelty vähimmäisvaatimukset eri parametreille, jotka ovat vähäisimmät EBC-BasicMaterials-luokassa ja vaativimmat luokassa EBC-Feed. (EBC- European Biochar Certification 2021a.) Taulukossa 5 EBC:n vuonna 2022 päivitetty biohiilen vaatimuslista.

Taulukko 5. EBC-sertifikaatin vaatimukset erilaisille parametreille (EBC 2022a).

EBC -Certification Class		EBC-Feed	EBC-AgroOrganic	EBC-Agro	EBC-Urban	EBC-ConsumerMaterials	EBC-BasicMaterials
Elemental analysis	Declaration of Ctot, Corg, H, N, O, S, ash						
	H/Corg	< 0,7					
Physical parameters	Water content, dry matter (Ø < 3mm particle size), bulk density (TS), WHC, pH, salt content, electrical conductivity of the solid biochar						
TGA	Needs to be presented for the first production batch of a pyrolysis unit						
Nutrients	Declaration of N, P, K, Mg, Ca, Fe						
Heavy metals	Pb	10 g t ⁻¹ (88%DM)	45 g t ⁻¹ DM	120 g t ⁻¹ DM	120 g t ⁻¹ DM	120 g t ⁻¹ DM	declaration, no limit values for certification
	Cd	0.8 g t ⁻¹ (88% DM)	0.7 g t ⁻¹ DM	1,5 g t ⁻¹ DM	1,5 g t ⁻¹ DM	1,5 g t ⁻¹ DM	
	Cu	70 g t ⁻¹ DM	70 g t ⁻¹ DM	100 g t ⁻¹ DM	100 g t ⁻¹ DM	100 g t ⁻¹ DM	
	Ni	25 g t ⁻¹ DM	25 g t ⁻¹ DM	50 g t ⁻¹ DM	50 g t ⁻¹ DM	50 g t ⁻¹ DM	
	Hg	0.1 g t ⁻¹ (88% DM)	0.4 g t ⁻¹ DM	1 g t ⁻¹ DM	1 g t ⁻¹ DM	1 g t ⁻¹ DM	
	Zn	200 g t ⁻¹ DM	200 g t ⁻¹ DM	400 g t ⁻¹ DM	400 g t ⁻¹ DM	400 g t ⁻¹ DM	
	Cr	70 g t ⁻¹ DM	70 g t ⁻¹ DM	90 g t ⁻¹ DM	90 g t ⁻¹ DM	90 g t ⁻¹ DM	
	As	2 g t ⁻¹ (88% DM)	13 g t ⁻¹ DM	13 g t ⁻¹ DM	13 g t ⁻¹ DM	13 g t ⁻¹ DM	
Organic contaminants	16 EPA PAH	declaration	4±2 g t ⁻¹ DM	6.0+2.2 g t ⁻¹ DM	declaration	declaration	not required
	8 EFSA PAH	1.0 g t ⁻¹ DM					4 g t ⁻¹ DM
	benzo(e)pyrene benzo(j)fluoranthene	< 1.0 g t ⁻¹ DM for each of both substances					
	PCB, PCDD/F	See chapter 10	Once per pyrolysis unit for the first production batch. For PCB: 0.2 mg kg ⁻¹ DM, for PCDD/F: 20 ng kg ⁻¹ (β-TEQ OMS), respectively				

Tällä hetkellä EBC-sertifikaatin mukaisia biohiilituotteita myy 32 eri yritystä 11 eri valtiosta. (EBC- European Biochar Certification 2021b). Suomessa ainoana EBC-biohiiltä tuottaa tamperelainen Carbofex Oy, joka on Euroopan suurin biohiilituottaja. (Åhlström 2021). Kyseinen yritys tuottaa biohiiltä PEFC-

sertifioidusta kuusipuusta. (Carbofex 2021). Taulukossa 6 lueteltuna EBC-hiilentuottajat valtioittain.

Taulukko 6. EBC-biohiilen tuottajamaita (EBC- European Biochar Certification 2021b).

EBC-tuottajat (kpl)	
Itävalta	3
Belgia	1
Suomi	1
Ranska	1
Saksa	11
Norja	1
Puola	1
Romania	1
Serbia	1
Ruotsi	5
Sveitsi	6

EBC:llä on listaus syöteaineista, jotka voivat soveltua sertifikaatin saajaksi. Listassa ei varsinaisesti yksittäisiä syöteaineita ole nimettynä, vaan ne ovat listattuna ensin syöteaineen alkuperään. Alkuperä on jaoteltu syöteaineisiin ilman tarkempaa yksittäisen syöteaineen nimeämistä. Taulukossa 7 on osa EBC:n sallituista syöteaineiden listauksesta. Järviruoko lukeutuisi ”Water maintenance” osioon, joka on syöteaineen alkuperä ja täältä syöteaineryhmään ”aquatic plants”. W-02 on ID ja ”oikeinmerkit” indikoivat syöteaineen soveltuvuutta EBC:n laatuluokkiin.

Taulukko 7. EBC:n sallittuja syöteaineita (EBC 2022b).

Water maintenance	Screenings, floating debris, mowed material	W01		✓	✓	✓	✓	✓	Contamination by plastic must not exceed 1% (10% for EBC-ConsumerMaterials and EBC-BasicMaterials, individual approval needed). For EBC-Feed: only from aquaculture or dedicated collection of aquatic plants to strictly avoid impurities.
	Aquatic plants	W02	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Opinnäytetyön aikana otettiin yhteyttä EBC:hen varmistuksen saamiseksi, että soveltuuko järviruoko biohiileksi EBC:n näkökulmasta. Vastauksena tuli, että järviruoko soveltuu erityisen hyvin tähän käyttötarkoitukseen riippumatta siitä, onko kasvi viljelty vai kasvanut vapaasti. (Schmidt 2021). Syynä biohiilisertifikaatin hakemiseen on yleisesti, että viestitään kuluttajalle tuotteen laadusta ja laatukriteerin noudattamisesta.

4.3 CE-merkinnän ja kansallisen lannoitelainsäädännön vaatimukset

EBC:n vapaaehtoisen biohiilisertifikaatin ja tämän eri luokkien vaatimuksien lisäksi Suomessa on voimassa lannoitevalmistelaki 539/2006.

Lannoitevalmistelain vaikutuspiiriin lasketaan seuraavat ryhmät: lannoitteet, kalkitusaineet, maanparannusaineet, kasvualustat ja mikrobivalmisteet. (MMM 2021.) Näin ollen laki käsittää myös biohiilen, mikäli em. ryhmien tuotteet ovat valmistettu biohiilestä. Lailla pyritään saavuttamaan turvallisia ja hyvänlaatuisia lannoitevalmisteita. Tarkemmat vaatimukset laille on määritelty Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11. Asetuksen nro. 24/11 mukaiset laatuvaatimukset lannoitevalmisteille on kerättyinä taulukkoon 8. Pääosassa ovat raskasmetallit, poislukien seleeni ja sinkki. Lannoitevalmisteiden hygieenisuus on myös huomioitu, tarkoittaen taudinaiheuttajia. Taudinaiheuttajia tai seleeniä ei ole huomioituna EBC:n kriteereissä. Toisaalta lannoiteasetuksen ja EBC:n vaatimuksia ei voida verrata toisiinsa, sillä EBC on erityisesti suunniteltu biohiilelle ja sillä on vaadittuna biohiilelle tärkeät parametrit, toisin kuin lannoitevalmisteasetuksessa, joka on kattavammalle tuoteryhmälle suunnattu eikä yksiselitteisesti vain biohiilelle. Todennäköistä kuitenkin on, että biohiilellä ei olisi biologisten riskien osalta vaaraa, sillä biohiili valmistetaan korkeissa lämpötiloissa, mikä oletettavasti hygienisoi biohiilen.

Taulukko 8. Maa- ja metsätalousministeriön lannoitevalmisteiden asetuksen nro 24/11 mukaiset lannoitevalmistekriteerit eri parametreille.

Alkuaine	Enimmäispitoisuus mg/kg (kuiva-ainetta)
As	25
Hg	1
Cd	1,5
Cr	300
Cu	600
Pb	100
Ni	100
Zn	1500
Se	20
Taudinaiheuttaja	Enimmäismäärä
Salmonella ja E. coli	Ei todettavissa 25 grammassa näytettä 1 000 pmy/g ja alle 100 pmy/g ammattimaiseen kasvihuoneviljelyyn tarkoitetuissa kasvualustoissa, joissa syötävät kasvinosat ovat suoraan kosketuksissa kasvualustaan

Aiemmin luvussa 3.2 lueteltiin ainepitoisuuksia järviruo'ossa prosenttia/kuiva-ainetta. Näiden perusteella arseenin, elohopean, cadmiumin ja lyijyn pitoisuus kesäisessä ruo'ossa ovat < 0,5 mg/kg, < 0,07 mg/kg, < 0,1 mg/kg ja < 2,0 mg/kg. (Ajosenpää 2014). Näiden tulosten perusteella järviruo'on sisältämät raskasmetallit eivät ole kriittiset lannoiteasetuksen vaatimuksien kanssa.

4.3.1 CE-merkintä

EU:lta on tullut uudistuksia lannoitevalmistelakiin, tarkoittaen lannoitevalmisteasetusta 2019/1009, joka on tullut voimaan 2019. Laki koskee CE-merkittyjen lannoitteiden valmistajaa, valtuutettua edustajaa, jakelijaa tai maahantuoja. CE-merkityt lannoitevalmisteet on jaettu seitsemään eri tuoteluokkaan: lannoite, kalkitusaine, maanparannusaine, kasvualustat, inhibiittorit, kasvibiostimulantti ja lannoitevalmisteiden mekaaninen seos. Näille eri lannoitevalmisteluokille on myös laadittu sallittavat ainesosaluokat, joita on 14 erilaista ja listaan lukeutuu mm. biohiili. Ainesosaluokilla tarkoitetaan, mistä materiaalista kukin tuoteluokka saa olla valmistettu. Biohiilen osalta on vielä

epävarmaa, mihin tuoteluokkaan se CE-merkityissä lannoitevalmisteissa soveltuu, sillä asia on vielä komission tarkasteltavana. Biohiilelle ei myös ole saatavilla toistaiseksi laatuvaatimuksia CE-merkinnässä. Tämä oletettavasti julkaistaan myöhemmin, kun Euroopan komissio on saanut asian käsitellyksi. (Ruokavirasto 2021a.) CE-merkityille lannoitevalmisteille on omat laatuvaatimukset, joilla esim. EBC:n vaatimusten tapaisesti varmistetaan, että tuotteesta ei aiheudu vaaraa ihmisille, eläimille, kasveille, turvallisuudelle tai ympäristölle. CE-merkintä myös helpottaa valmistetun tuotteen vientiä muuhun Euroopan maahan. Biohiilen laatuvaatimukseen lukeutuu CE-merkinnässä ainakin orgaanisten haitta-aineiden enimmäispitoisuusraja-arvot PAH16 – ja dioksiiniyhdisteet. (Ruokavirasto 2021b.) Nämä huomioidaan myös EBC:n vaatimuksissa.

4.3.2 International biochar initiative (IBI)

International Biochar Initiative (IBI) eli kansainvälinen biohiilijärjestö on Yhdysvaltoihin rekisteröity kansalaisjärjestö ja nimensä mukaan se toimii kansainvälisesti. Tavoitteena järjestöllä on edistää kestävästä biohiiliteollisuutta tarjoamalla sidosryhmien välille alustan yhteistyölle ja tarjota alalle hyviä käytänteitä mm. ympäristöllisiä sekä eettisiä standardeja tukemaan biohiilituotantoa niin, että tuotanto olisi turvallista ja taloudellisesti kannattavaa. (IBI 2021a.)

IBI:n mukaan biohiiliteollisuuden onnistumista varten kuluttajille, jotka biohiiltä käyttävät, täytyy tarjota varmuus, että heidän käyttämänsä biohiili on turvallista ja oikeasti biohiiltä. IBI tarjoaa myös itse kehittelemiään biohiilistandardeja, joita yritykset voivat hakea tuottamalleen biohiilelle sertifikaatiksi. Huomioitavaa tosin on, että IBI:n biohiilisertifikaatteja ei voida myöntää Kanadan tai Yhdysvaltojen ulkopuolelle toistaiseksi. Tulevaisuudessa voidaan toisaalta nähdä kansainvälisyyttä tälläkin saralla. (IBI 2021b.) Käytännössä Euroopan oma biohiilisertifikaatti korvaa IBI:n. Molempien sertifikaatit ovat biohiilelle suunniteltuja ja tahot tekevät yhteistyötä.

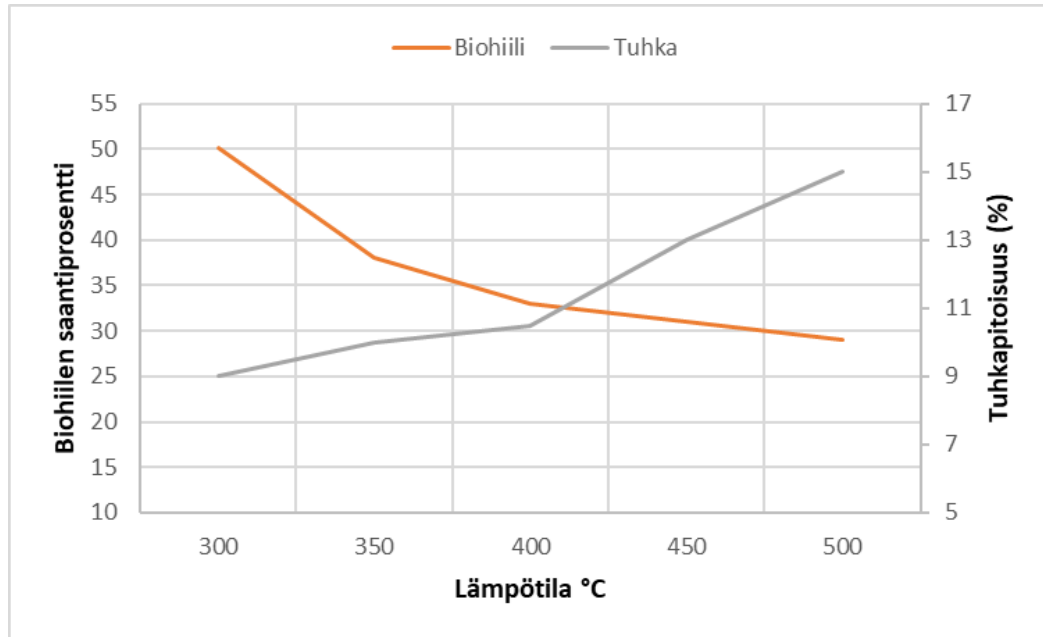
5 Ruokobiohiili

Biohiilestä, joka on valmistettu järviruo'osta, on saatavilla vähän tietoa. Suomesta peräisin oleva tekstimateriaali ruokobiohiilestä käsittelee vain kotikonstein tehtävää biohiiltä ilman tarkempia analyyssejä tai pohdintoja ruokobiohiilestä. Kotimaisen tiedon puutteen vuoksi löytyi aiheesta ulkomailta ruo'osta valmistetun biohiilen tutkimuksia mm. Kiinasta. Kiinassa ainakin Pekingissä ja Qinhuangdaossa sijaitsevassa Hebein ympäristötekniikan yliopistossa on tehty järviruo'on biohiilitutkimuksia, joissa on käytännön kokeita tehty laboratoriossa vuosina 2017 ja 2020. (Bai ym. 2021 ja Chen & Yang 2017.) Lisäksi kolmas kiinalaisperäinen tutkimus löytyi liittyen ruokobiohiilen käytännön testaukseen hiilipolttokennossa eli DCFC-tekniikassa.

Bai ym. (2021), tutkimuksessa suoritettiin käytännön biohiilletys ja hiilen analysointikoe järviruo'olle, sekä marskiheinälle (*Spartina alterniflora*). Tarkoituksena oli verrata kyseisistä vesikasveista valmistetun biohiilen ominaisuuksia keskenään ja mm. selvittää näistä syöteaineista syntyvän biohiilen hiilensidontakykyä. Tutkimuksessa käytettyjen vesikasvien alkuperä sijoittuu Kiinan Keltaiseen jokeen, jossa järviruokoa, sekä marskiheiniä tavataan liiaksi. Vesikasvien korjuuajankohtana oli marraskuu. Biohiilen valmistus suoritettiin pienimuotoisesti hidaspölysimenetelmällä seuraavissa lämpötiloissa; 300°C, 350°C, 400°C, 450°C ja 500°C. Näissä lämpötiloissa valmistuneet biohiilet analysoitiin laboratoriossa. Biohiilille tehtiin melko laaja-alainen tutkimus, näistä analysoitiin mm. alkuaineet CHNO, atomisuhdeluvut H/C, O/C ja (O+N)/C, sekä recalcitrance index eli R₅₀ arvo. Lisäksi tutkimuksessa selvitettiin biohiilen saantiprosentti ja tuhkapitoisuus kullekin testilämpötilalle. (Bai ym. 2021.) Toisessa kiinalaistutkimuksessa analysoitiin myös alkuaineet CHNO ja saantiosuudet biohiilelle ja tuhkapitoisuus, sekä lisäksi pH, DOC, HHV ja ominaispinta-ala ruokobiohiilelle, joka oli valmistettu 300°C, 500°C ja 700°C lämpötilassa. (Chen & Yang 2017). Testiprosessit suoritettiin samantyyppisesti molemmissa kiinalaistutkimuksissa.

5.1 Ruokobiohiilen ominaisuudet

Ensiksi käydään lävitse Bai ym. (2021) tutkimuksen tuloksia.



Kuva 2. Ruokobiohiilen saantiosuus ja tuhkapitoisuus eri lämpötiloissa. (Bai ym. 2021).

Kuvassa 2 on esitetty ruokobiohiilen saanti ja tuhkapitoisuus 300-500°C lämpötiloissa. Ruokobiohiilen saanti laskee, mitä korkeammassa lämpötilassa syöte pyrolisoidaan. Sen sijaan tuhkapitoisuus nousee, mitä korkeampi lämpötila on. Kuvasta huomataan, että hiilen saanti laskee nopeasti 400°C mennessä. Tästä korkeammassa lämpötiloissa alkaa hiilensaannin väheneminen hidastumaan. Tällaista kohtaa kutsutaan hitaan massahäviön kohdaksi. Hiilensaannin väheneminen hidastuu todennäköisesti, kun syöteaineesta on hajonnut kasvinkuiturakenteen helpommin hajoavat rakenneosat tarkoittaen hemiselluloosaa ja selluloosaa. (Bai ym. 2021.) Tällöin on enää jäljellä pääasiassa ligniiniä, joka hajoaa hitaammin, mikä kuvastuu myös käyrästä.

Bai ym. (2021) tutkimuksessa CHN-alkuaineanalyysiä varten käytettiin erityistä analysaattorikonetta ja happipitoisuus (O) lasketaan CHN-analyysin tuloksien perusteella kaavalla: $O = 100 \% - C + N + H + \text{tuhkapitoisuus}$. Taulukkoon 9 on kerättyä tutkimuksen alkuaineanalyysin tulokset. Taulukon tulosten perusteella voidaan todeta, että ruokobiohiilen hiilipitoisuus nousee korkeammassa lämpötilassa ja vety- ja happipitoisuudet laskevat, mitä korkeampaan lämpötilaan mennään. Typpi pysyy melko stabiilina lämpötilasta riippumatta. Hiilipitoisuuden nousu selittyy, kun syöteaine muuntuu hiileksi ja haihtuvat aineet haihtuvat hiilestä, mikä tapahtuu tehokkaammin korkeammissa lämpötiloissa. Syynä vedyn ja hapen pitoisuuksien laskuun korkeammissa lämpötiloissa on heikot vety- ja happisidokset syöteaineen sisältämissä orgaanisissa yhdisteissä. (Bai ym. 2021.)

Taulukko 9. CHNO-pitoisuudet eri lämpötiloissa valmistetulle ruokobiohiilelle. (Bai ym. 2021).

Lämpötila °C	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
300	60,72	5,03	0,62	24,62
350	64,56	4,34	0,77	20,00
400	66,32	3,67	0,68	18,83
450	69,25	3,34	0,58	13,83
500	72,18	2,95	0,67	9,20

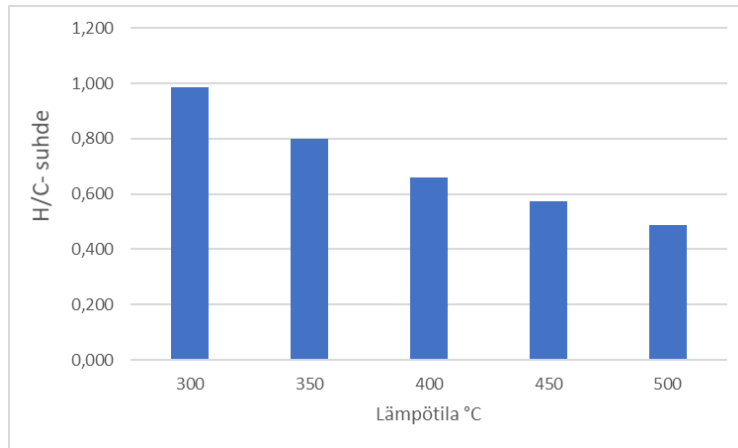
Esimerkiksi 500°C pyrolysoidun järviruo'on CHN-analyysin perusteella voidaan laskea O-pitoisuus: $O = 100 \% - (72,18 \% + 0,67 \% + 2,95 \% + 15,00 \%) = 9,20 \%$

5.1.1 H/C, O/C ja (O+N)/C -suhdeluvut

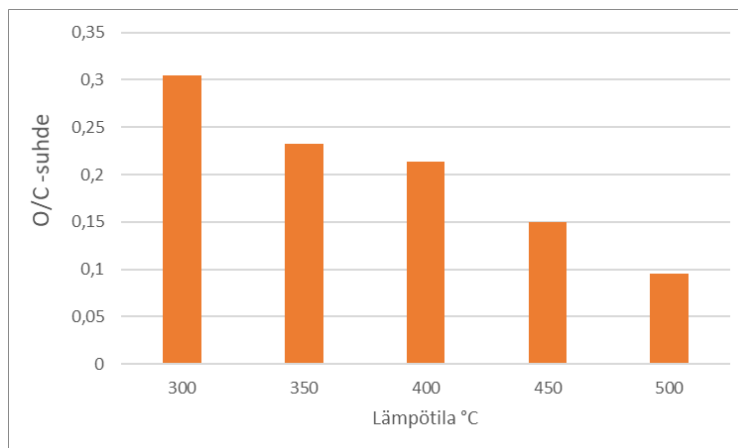
Atomisuhde vety-hiili (H/C) toimii biohiilen pysyvyyden tai biohiilen hiillettyymisen indikaattorina. Arvo on tärkeimpiä parametrejä biohiilelle, minkä vuoksi myös EBC:n vaatimuslistauksessa tämä vaaditaan. Arvolla voidaan määrittää hiilensidonnan potentiaali. Arvon ollessa yli 0,7 katsotaan, että pyrolyysissä tuotettu hiili ei ole pyrolyysihiiltä tai pyrolyysissä on puutteita. (EBC, 2022.)

Suhdeluku O/C on myös tärkeä parametri biohiillelle. Suhdeluku oli ennen vuotta 2022 EBC:n vaatimuksen alaisena, mutta nykyään O/C-suhdetta ei erikseen vaadita, mutta luvun tulisi olla alle 0,4 biohiilellä. Syynä, miksi parametriä ei erikseen enää vaadita EBC:ltä todennäköisesti johtuu siitä, että hapen mittaamiseen ei ole toistaiseksi standardisoitua menetelmää ja pelkästään happipitoisuuden mittaaminen on kallista. Hapen mittaamisen sijaan voidaan kuitenkin käyttää aiemmin mainittua laskentatapaa. (EBC 2022a.) Happi-hiili -suhteella voidaan arvioida myös hiilen C pysyvyyttä biohiilessä. O/C -suhdeluvun ollessa vähemmän kuin 0,2 on arvioitu hiilen puoliintumisajaksi yli 1 000 vuotta. Suhteiden ollessa välillä 0,2-0,6 on hiilen puoliintumisaika 100-1 000 vuotta ja O/C luvun ollessa enemmän kuin 0,6 on hiilen pysyvyys alle 100 vuotta. (Klasson 2017.) Biohiilen hiilensidontakyky kasvaa, mitä pienempi on happi-hiilisuhde tai vety-hiilisuhde, tällöin biohiilen aromaattisuus kasvaa. Aromaattisuudella viitataan biohiillelle tyypillisiin aromaattisiin C-yhdisteisiin. Biohiillelle tyypillisesti hiiliatomit muodostavat kuuden C-atomin rengasrakenteen eli ns. ”kuuden renkaan”, jonka ympärillä on pienempi määrä happi- tai vetyatomeita. Happi- tai vetyatomit hiilirenkaan reunoilla muodostavat kemiallisesti aktiivisen, funktionaalisen ryhmän. Syntyvän aromaattisen hiilyhdisteen rakenne on kestävä, minkä vuoksi hiili on tyypillisesti hyvin pysyvää biohiilessä. (Riikonen 2019.) Atomisuhdeluku (O+N)/C indikoi biohiilessä mm. polaarisuutta, jolla voidaan arvioida sähkönjohtokykyä biohiilessä. (Fagerström & Karlsson 2021). Toisaalta, mitä pienempi (O+N)/C, sen hydrofobisempi biohiili, mikä johtaa parempaan biohiilen pysyvyyteen. (Chen ym. 2016). Lämpötilan noustessa nämä suhdeluvut pienenevät ja hiilirakenteen ympärillä olevat funktionaaliset ryhmät vähenevät, mutta samalla hiilen aromaattisuus kasvaa eli kuuden hiiliatomin renkaita esiintyy enemmän biohiilessä tehden hiilestä pysyvämpää. (Hallman 2014).

Bai ym. (2021) tutkimuksessa ei ollut tarkasti kirjattuna atomisuhteita, vaan ne olivat pelkästään pylväskaaviossa yhdessä marskiheinästä saatujen tulosten kanssa ilman tarkkoja tuloslukuja. Tästä syystä laskettiin itse alkuaineiden suhdeluvut saatujen ruokobiohiilen CHNO-pitoisuuksien perusteella.



Kuva 3. H/C -suhdeluvut (Bai ym. 2021).



Kuva 4. O/C -suhdeluvut (Bai ym. 2021).

Kuvassa 3 lasketut H/C -suhteiden tulokset eri lämpötiloissa ja kuvassa 4 on laskettuna O/C -suhteet. Itse laskettuja tuloksia vertailtiin silmämääräisesti alkuperäistutkimuksen tuloksiin, niin paljon kuin se oli mahdollista ja laskettujen tulosten todettiin pitävän paikkaansa. Järviruokobiohiilen atomisuhdeluvuille tapahtui tyypillinen lukujen tippuminen, mitä korkeammassa lämpötilassa ruokobiohiili valmistettiin. H/C-suhde laski luvusta 0,98 lukuun 0,49. O/C-suhde laski luvusta 0,31 lukuun 0,09.

Suhdeluvut voidaan laskea tunnettaessa alkuaineiden pitoisuusprosentit. Esimerkiksi 300°C valmistetun ruokobiohiilen H/C-suhdeluku voidaan laskea seuraavasti: (Brennan ym. 2013).

$$\frac{H}{C} = \frac{\frac{H_{massaprosentti}}{H_{atomimassa}}}{\frac{C_{massaprosentti}}{C_{atomimassa}}} = \frac{4,99}{5,05} = 0,98$$

Vastaavasti lasketaan myös O/C -suhdeluvut eri lämpötiloissa valmistetuille ruokobiohiilille.

5.1.2 HHV

HHV (Higher Heating Value) eli ylempi lämpöarvo on lämpöenergian määrä, joka on saatu poltettavan aineen massayksikköä kohti, mikä vapautuu aineen palaessa täydellisesti ja kun palamistuote jäähtyy 25°C lämpötilaan.

Ylemmässä lämpöarvossa ei oteta huomioon veden höyrystymiseen kuluva energiaa. (Ala-Mattinen 2016.) Arvo saadaan pommikalorimetrillä tai se voidaan myös laskea alkuaineiden C, H, N ja O:n määristä. Ruokobiohiilille on laskettu ylempi lämpöarvo alkuainemäärien mukaan. Määritetty ylempi lämpöarvo kasvoi, mitä korkeammassa lämpötilassa ruokobiohiili oli valmistettu. HHV:n arvoksi saatiin 300-500°C lämpötiloissa 23,62-27,86 MJ/kg. (Bai ym. 2021.) HHV:sta voi myös päätellä, että biohiilen hiilipitoisuus nousee korkeammassa lämpötilassa, sillä pysyvän tai ”puhtaamman” hiilen lämpöarvo on suurempi kuin hiilen, joka sisältää enemmän haihtuvia aineita. (Basu 2018.) Aiemmin mainitun järviruo'on tehollinen lämpöarvo on 20 % kosteudessa 14-15 MJ/kg, tällöin ruokobiohiilen antama lämpöarvo on lähes 1,6-1,9-kertainen syöteaineeseen verrattuna.

5.1.3 DOC ja R₅₀

DOC (dissolved organic carbon) eli liuennut orgaaninen hiili. Liuenneen orgaanisen hiilen määrä järviruokosyöteaineessa oli 10,02 mg/g, joka laski 300-500°C lämpötilassa valmistetussa biohiilessä 2,77-0,21 mg/g. (Bai ym. 2021).

DOC-arvo on oleellinen maatalouden eri sovellutuksissa, kuten veden pidätyksessä, maanparannuksessa ja lannoitteissa, sillä parametrilla on katsottu olevan positiivisia vaikutuksia mikrobistoon, jotka osaltansa edistävät kasviterveyttä ja kasvituotantoa. (Fagerström & Karlsson. 2021). Biohiilen sisältämä liuennut orgaaninen hiili voi imeytyä maaperään ja muuntaa maaperän fysikaalis-kemiallisominaisuuksia. Liuennut orgaaninen hiili ei ole pysyvää hiiltä, vaan kyseinen hiili on altis mm. biologiselle hajotukselle ja näin ollen suuret DOC-lukemat eivät välttämättä ole tavoitteellisia, mikäli biohiiltä halutaan käyttää hiilivarastona. Liuennut hiili myös kulkeutuu laajoillekin aloille esim. pintavalunnan seurauksena. (Liu ym. 2019.) Liu ym. (2019) mukaan biohiilelle, joka tuotetaan puumaisesta syöteaineesta hitaan pyrolyysin mukaisesti korkeammissa lämpötiloissa, on tyypillistä, että DOC-arvo on matala ja pienenee, mitä korkeammissa lämpötiloissa biohiili on valmistettu. Tämä on todennettavissa myös järvivuo'osta valmistetusta biohiilestä.

Lopuksi Bai ym. (2021) tutkimuksessa on selvitetty parametri recalcitrance index R_{50} . Kyseistä indeksiä käytetään mm. biohiilen hiilensidonnan ominaisuuksien määrittelyyn, niin kuin aiempia H/C, O/C suhdelukuja, mutta suhdeluvut toisaalta ovat validoituja pysyvyyden määrittelyyn toisin kuin recalcitrance indeksi. (Söderqvist 2019). Suhdelukua H/C käytettiin mm. EBC:n standardin kriteereissä.

Recalcitrance indeksissä R_{50} vertaillaan tietystä syöteaineesta valmistetun biohiilen ja grafiitin suhteellista lämpöstabiilisuutta. Indeksien kehittämiseen on käytetty 59 eri biohiiltä tai nokimaista mustaa hiiltä. Mustalla hiilellä tarkoitetaan epäorgaanista hiiltä. Indeksillä R_{50} on jaoteltu kolmeen eri luokkaan: A, B ja C. Arvoina luokille on A-luokassa $R_{50} \geq 0,70$, B-luokassa $0,50 \leq R_{50} < 0,7$ ja C-luokassa $R_{50} < 0,50$. C-luokalla on huonoin hiilensidontakyky, jota voi verrata ra'an syöteaineen hiilensidontakykyyn. A-luokan hiilensidontakyky on korkea, mitä voi verrata nokeen tai grafiittiin. B-luokka sijoittuu A- ja C-luokan välimaastoon, jossa hiilellä on kohtalaiset ominaisuudet hiilensidonnalle. Arvot kyseisille luokille saadaan seuraavalla kaavalla: (Harvey ym. 2012.)

$$R_{50,sample} = \frac{T_{50,sample}}{T_{50,graphite}} * 100\%$$

Kaavassa $T_{50,sample}$ ja $T_{50,graphite}$ tarkoittavat näytteen (sample), kuten ruokobiohiilen ja grafiitin (graphite) lämpötiloja, joissa puolet näytteen ja grafiitin painosta on vähentynyt. $T_{50,sample}$ arvo voidaan saada mm. lämpögravimetrisellä analyysillä (TGA) tai differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC). (Harvey ym. 2012.) Ruokobiohiilen R_{50} arvojen laskentaan on grafiitin arvona käytetty 844°C ja ruo'on painoalenema on saatu TGA:lla. Ruokobiohiilen R_{50} arvot ovat $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$:ssa valmistetuille ruokobiohiilille 48,1-53,1. Arvojen perusteella ruokobiohiili luokituisi indeksin R_{50} luokkiin B ja C. C-luokkaan kuuluisivat 300 ja 350°C ruokobiohiilet, joille arvoksi tuli alle 0,5 ja B-luokkaan kuuluisivat muut. Tarkoittaen, että mitä korkeammassa lämpötilassa ruokobiohiili on valmistettu sen paremmat hiilensidontaominaisuudet tällä on, mikä todettiin myös atomisuhdeluvuilla. (Bai ym. 2021.)

5.2 Toinen ruokobiohiilitutkimus

Toinen kiinalaisperäinen järviruokobiohiilitutkimus on vuodelta 2017, missä on saman tyyppisesti ruokobiohiiltä tehty ja analysoitu kuin aiemmassa tutkimuksessa. Kummankin tutkimuksen ruokobiohiilet valmistettiin hitaan pyrolyysiprosessin mukaisesti ja syöteaineet olivat kuivat. Chen & Yang:n (2017) tutkimuksessa ruokobiohiilletyksen kokeilussa on käytetty pyrolysointilämpötiloina 300 , 500 ja 700°C . Analysointiparametrejä ovat mm. biohiilensaanti ja tuhkapitoisuus, CHNO- ja BET-analyysi, atomisuhdeluvut ja pH. Tutkimuksen koeruo'ot olivat peräisin Kiinan kansalliselta luonnonsuojelualueelta punaiselta rannalta, Erjiegou kaupungin kosteikolta. Ruokobiohiilen saantiosuus, tuhkapitoisuus, CHNO-luvut, atomisuhteet ja pH ovat listattuna yhteenvetoon ruokobiohiilen tutkimuksista luvussa 5.3.

5.2.1 Ominaispinta-ala

Ominaispinta-ala on biohiilessä parametri, joka kuvastaa hiilen huokoisuutta ja toimii biohiilen tärkeimpänä fysikaalisten ominaisuuksien mittarina. Määre kuvaa aineen ominaispinta-alaa per painoyksikkö biohiiltä. Yksikkönä käytetään pääasiassa m^2/g . Ominaispinta-alalla voidaan arvioida vedenpidätyskykyä, kationinvaihtoreaktioita tai mikrobien toimintaa biohiilessä, sillä nämä tapahtuvat biohiilen pinnalla, ja mitä suurempi pinta-ala on sen paremmat nämä ominaisuudet ovat. (Riikonen 2019.)

Pinta-alan lisäksi biohiilen huokoskokojakaumaa voidaan käyttää arvioidessa biohiilen vedenpidätyskykyä. (Riikonen 2019). Huokosten koko jakautuu kolmeen eri kokoluokkaan huokosten seinämien välisen etäisyyden perusteella. Mikrohuokosten leveys on alle 2 nm, mesohuokosten leveys välillä 2-50 nm ja makrohuokokset ovat yli 50 nm. (Asukas 2012.) Tämän luokittelun lisäksi maanparannusaineissa huokokset jaetaan karkea-, keski- ja hienohuokosiin, joiden koot ovat yli 10 μm , 10-0,2 μm sekä alle 0,2 μm . Karkeilla-, keskikarkeilla- ja hienohuokosilla on omat ominaisuutensa. Hienohuokokset ovat niin hienojakoisia, että kasvi ei kykene näistä saamaan vettä. Keskikarkeat huokokset soveltuvat kasvin vedenpidättäjiksi ja karkeat huokokset sopivat mm. maaperän kaasunvaihdolle. (Riikonen 2019.)

Ruokobiohiilen huokosrakennetta tarkasteltiin erilaisilla analyysikäytännöillä kolmessa eri lämpötilassa valmistetulle ruokobiohiillelle. Yksi analyysimenetelmistä on kaasuadsorptiomittaus BET (Brunauer, Emmet and Teller), joka on käytetyin mittausmenetelmä ominaispinta-alan selvityksessä. (Asukas 2012). BET ominaispinta-alasta on myös laskettu keskimääräinen huokosrakenteen koko biohiilessä. Langmuirin menetelmän mukaan on myös laskettu ominaispinta-ala, joka on samantyyppinen kuin BET, mutta tässä tutkimuksessa tarkastellaan ominaispinta-alaa BET-analyysillä. Lisäksi ruokobiohiilen huokosten pinta-ala on selvitetty. (Chen & Yang 2017.) Taulukossa 10 on esiteltyä ruokobiohiilen ominaispinta-alan ja huokosrakenteen analyysien tulokset eri lämpötiloille.

Taulukko 10. Ruokobiohiilen huokosrakenneanalyysi (Chen & Yang 2017).

Ruokobiohiilen huokosrakenneanalyysien tulokset				
Lämpötila (°C)	BET ominaispinta-ala (m ² /g)	Langmuir ominaispinta-ala (m ² /g)	T-Plot mikrohuokosten ominaispinta-ala (m ² /g)	BET keskimääräinen huokoskoko (nm)
300	1,2293	1,7923	0,0217	5,9316
500	2,4487	3,5441	2,3531	5,1236
700	1,481	1,9811	0,0383	6,2375

Ruokobiohiilen ominaispinta-ala jää pieneksi riippumatta valmistuslämpötilasta, mutta parhain tulos on saavutettu 500°C valmistetulle ruokobiohiillelle.

Huokoskorakenne sijoittuu keskimäärin mesohuokosiin tai hienohuokosiin.

Taulukkoon 11 on listattuna eri syöteaineiden biohiiliä, jotka ovat valmistettu eri lämpötiloissa ja eri syöteaineista. Taulukon kaksi ensimmäistä esimerkkiä ovat suomalaisia kaupallisia biohiiliä. Verraten näihin olisi ruokobiohiilen pinta-ala noin 114-170 kertaa pienempi. Huomioitavaa kuitenkin on, että valmistusmenetelmät ovat erilaiset. Ruokobiohiilen ominaispinta-alojen mukaan poikkeuksellisesti pinta-ala ei enää kasva, mitä korkeammassa lämpötilassa biohiili on valmistettu esim. 700°C lämpötilassa pinta-ala on laskenut.

Taulukossa 11 koivu-, lanta- ja puulastubiohiilen pinta-ala nousee korkeampiin lämpötiloihin mennessä.

Taulukko 11. Biohiilen ominaispinta-aloja

Ominaispinta-ala (m ² /g)	Lämpötila (°C)	Raaka-aine	Lähde
279 (BET)	600	Kuusi	(Carbons 2021.)
414,9 (BET)	600	Kuusi	(Carbofex 2022.)
2,2	300	Koivu	(Arpiainen ym. 2014.)
6,4	375	Koivu	(Arpiainen ym. 2014.)
43,5	475	Koivu	(Arpiainen ym. 2014.)
14,3	300	Maitokarjan lanta	(Zhang 2013.)
44,1	500	Maitokarjan lanta	(Zhang 2013.)
83,4	700	Maitokarjan lanta	(Zhang 2013.)
24,04	300	Puulastu	(Zhang 2013.)
67,3	500	Puulastu	(Zhang 2013.)
124	700	Puulastu	(Zhang 2013.)

Biohiilen valmistuksessa voidaan aktivointimenetelmillä kohottaa ominaispinta-alaa. Ruokobiohiilelle tällaisesta toimenpiteestä ei löytynyt tietoa, mutta aktivointimenetelmän kokemuksia on saatu mm. männyn- ja kuusenkuoresta valmistetulle biohiilelle. Männynkuori- ja kuusenkuoribiohiilelle, jotka olivat valmistettu 475°C lämpötilan hidaspölyprosessissa, on ominaispinta-alaksi saatu männylle 2,2 m²/g ja kuuselle 12 m²/g. Biohiilille tehdyn aktivointiprosessin jälkeen oli männynkuoribiohiilen ominaispinta-ala välillä 556-615 m²/g ja kuusenkuoribiohiilen 185-369 m²/g riippuen biohiilien partikkelien koosta ja aktivoinnissa käytetyn vesihöyryn määrästä ja tilavuusvirrasta. Vesihöyryn sijasta voidaan käyttää myös hiilidioksidia, mutta aiemman esimerkin tulokset on saatu vesihöyryä käyttäen. Aktivointimenetelmät perustuvat fysikaaliseen tai kemialliseen käsittelyyn, joista kemiallinen on kustannuksiltaan suurempi ja ongelmallisempi. Ongelmana mm. kemikaalien käsittely ja käytettyjen kemikaalien talteenotto. (Björnström ym. 2019.)

5.3 Yhteenveto ruokobiohiilen analyysien tuloksista

Taulukossa 12 yhteenvetona ruokobiohiilianalyysien tulokset. Kahden tutkimuksen välillä oli suuria eroja, mutta myös yhtäläisyyksiä ilmeni. Varsinkin 300°C lämpötilassa ruokobiohiilen saannin osuudet ja atomisuhdeluku H/C eroavaisuudet ovat suuret kahden tutkimuksen välillä, vaikka valmistusmenetelmät ja analyysitavat ovat samantyyppiset. Toisaalta lähtökohtaisesti biohiiltä ei valmisteta 300°C:ssa, sillä hiili tai hiilen laatu ei yleensä vastaa biohiiltä mm. atomisuhdeluku on korkea ja hiilipitoisuus on pieni biohiilessä, mikä kuvastuu taulukosta. Vety-hiilisuhde eroaa huomattavan paljon 300°C valmistetussa ruokobiohiilessä. Luku 0,1 jättää miettimään onko analyysissä tapahtunut virhe, sillä 0,1 luku indikoisi jo korkeata aromaattisuuden astetta, mitä ei tyypillisesti tapahdu vielä 300°C lämpötilassa. Toisen tutkimuksen H/C suhdeluku 0,98 vaikuttaisi uskottavalta luvulta ja viittaisi huonolaatuisen biohiileen. Tässä lämpötilassa kasvin kuiturakenne ei vielä lämpövaikutuksesta hajoa riittävästi, jolloin hiilletymistä ei juurikaan tapahdu. H/C-suhdeluku poikkeaa myös hyvin paljon 500°C lämpötilan ruokobiohiilellä. Happi-hiilisuhde

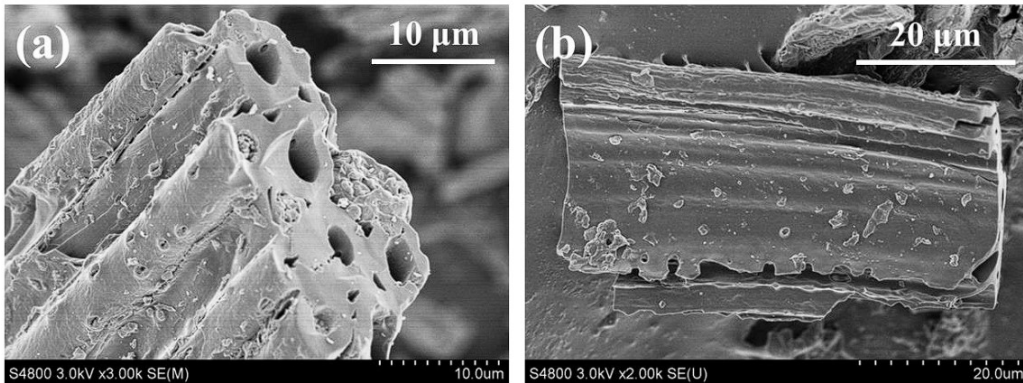
tutkimuksien välillä päinvastoin pysyy melko yhteneväisenä varsinkin korkeammassa lämpötilassa, ja indikoi yhdessä vety-hiilisuhteen kanssa aromaattisesta biohiilestä, jolla odotetusti olisi hyvä hiilensidontakyky ja soveltuisi jo hyvin mm. EBC:n kriteereihin.

Ruokobiohiilen pH-arvo muuttuu emäksisemmäksi korkeammassa lämpötiloissa. Tälle syynä voi olla tuhkapitoisuuden kasvaminen ja hapen määrän pientyminen korkeammassa lämpötiloissa. Happi muodostaa happamia funktionaalisia ryhmiä, joista aiheutuu happamuutta biohiilelle alemmissä lämpötiloissa. Lämpötilan kasvaessa nämä funktionaaliset ryhmät vähenevät hapen määrän pudotessa korkeammassa lämpötiloissa. (Hailegnaw 2021.) Taulukon 12 tulokset myös puoltaisivat tätä.

Taulukko 12. Ruokobiohiilen analyysit (Bai ym. 2021 ja Chen & Yang 2017).

Lämpötila	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	700°C
Biohiilen saanti (%)	26,24-50,19	38	33	31	25,10-28,99	18,96
Tuhkapitoisuus (%)	6,10-9,00	10	10,5	13	11,24-15,00	11,43
C (%)	55,81-60,72	64,56	66,32	69,25	72,18-74,46	81,38
H (%)	5,03-5,40	4,34	3,67	3,34	2,95-3,12	1,45
N (%)	0,52-0,62	0,77	0,68	0,58	0,67-0,68	0,75
O (%)	24,62-30,23	20,00	18,83	13,83	9,09-9,20	4,61
pH	6,44				7,72	8,98
DOC (mg/g)	2,77				0,21	
HHV (MJ/Kg)	23,62				26,86	
H/C	0,10-0,98	0,80	0,68	0,59	0,04-0,49	0,02
O/C	0,31-0,54	0,23	0,22	0,15	0,09-0,12	0,06
O+N/C	0,31				0,1	
R50 (%)	48,1	48,1	50,3	51,2	53,1	

Parametrien lisäksi on ruokobiohiilen fyysisen rakenteen todettu olevan suora, putkilomainen ja ontto, mikä hyödyttää mm. johtokykyä. (Fan ym. 2019).



Kuva 5. Ruokobiohiili elektromikroskoopilla katsottuna (Fan ym. 2019).

Kuvassa 5 on noin 50 mikromillimetrin mittainen ruokobiohiilipartikkeli, joka on valmistettu 800°C lämpötilassa. (Fan ym. 2019). Ruokobiohiilen kuvasta voi myös päätellä, että ominaispinta-ala on pieni, sillä biohiilen rakenne on usein kennomainen, josta seurauksena on korkea ominaispinta-ala. Kennomaisuutta ei voi kuvasta havaita. Etuna tosin pienessä ominaispinta-alassa voi olla biohiilen suurempi tiheys, joka helpottaa varastointia.

Järviruo'on on todettu sisältävän luontaisesti kaliumkloridia (KCl), mikä vähentää ruo'on hiilletymistä ja aiheuttaa ns. epäsäännöllisyyttä rakenteeseen. Tämä on tutkitusti todistettu Fan ym. (2019) tutkimuksessa, jossa ruokobiohiiltä valmistettiin 800°C lämpötilassa hiilipolttokennon polttoaineeksi.

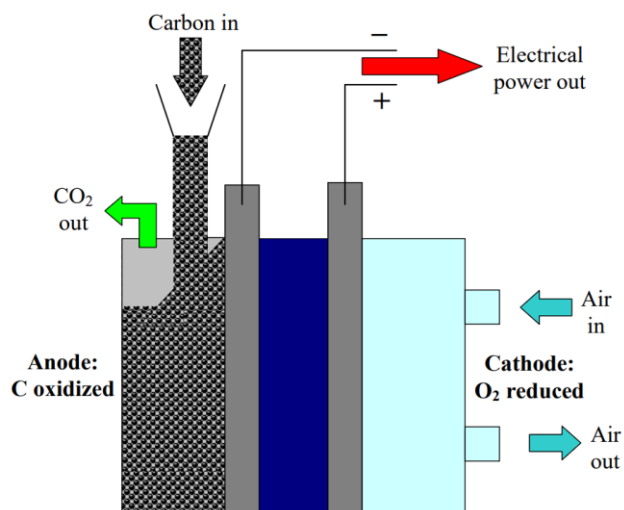
5.4 Ruokobiohiilen mahdolliset käyttökohteet

5.4.1 DCFC-energiatekniikka

Direct carbon fuel cell (DCFC) eli hiilipolttokenno on energian valmistusmuoto, jossa muunnetaan hiilen sisältämä kemiallinen energia sähköenergiaksi. Erillaisia polttokennoja on lukuisia, jotka toimivat muilla tavanomaisemmillä polttoaineilla kuten kaasuilla; maakaasu tai propaani. Nämä vaativat polttoaineen muuntamista synteetikaasuiksi ennen polttokennoon syöttämistä. Tunnetummin polttokennot voivat toimia myös vedyllä, mutta tämäkin vaatii erityisiä prosesseja toimiakseen. Hiilipolttokennossa sen sijaan voidaan

polttoaineena käyttää suoraan kiinteätä hiiltä, kuten kivi- tai biohiiltä. (Gelber ym. 2007.) Tästä syystä menetelmän hyötysuhde on korkea lähteestä riippuen 65-100%, kuitenkin huomattavasti suurempi kuin tyyppillisillä energiantuotannon ratkaisuilla. Teoreettisesti DCFC:llä saavutetaan 100 % tai jopa parempi hyötysuhde. (Legarra Arzaleta 2013).

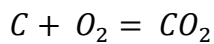
Etuihin lukeutuu myös, että päästöinä prosessissa syntyy pääasiassa vain hiilidioksidia, kun muissa energiantuotannon ratkaisuissa mm. polttolaitoksissa muodostuu monia muita savukaasuja. Pelkät hiilidioksidipäästöt voidaan käyttää helpommin hyödyksi. Verrattuna vetypolttokennoihin, joissa vety toimii polttoaineena, on hiili huomattavasti halvempaa ja ympäristöllisesti kestävämpää käyttää polttoaineena. (Legarra Arzaleta 2013.) Käytännössä DCFC-tekniikassa tapahtuu hiilen suora pelkistysreaktio, jonka seurauksena syntyy sähkö- ja lämpöenergiaa ja polttoaine eli hiili muuntuu hiilidioksidiksi. (Badwal ym. 2012).



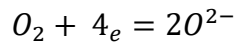
Kuva 6. Hiilipolttokennon toiminta (Gelber ym. 2007).

Hiilipolttokenno muodostuu anodista (miinusvaraus) ja katodista (positiivinen varaus) eli kahdesta elektrodista, joiden välissä on ioneja johtava, mutta sähköä eristävä elektrolyytti. Alle listattuna kennossa tapahtuvat kemialliset reaktiot (Badwal ym. 2012.)

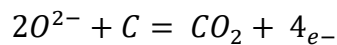
Koko kennon kemiallinen reaktio



Katodilla tapahtuva reaktio



Anodissa tapahtuva reaktio



DCFC-tekniikka on kehitysvaiheessa ja pääosin polttoaineena on käytetty fossiilista hiiltä kuten kivihiiltä. Biohiili on uudempi polttoainetyyppi hiilipolttokennossa, mitä käyttämällä on saavutettu parempia tuloksia suorituskyvyssä, sähkönsäilytyksessä ja reaktiivisuudessa verrattuna kivihiilellä saatuihin tuloksiin hiilipolttokennoissa. (Legarra Arzaleta 2013.)

Ruokobiohiilen käytöstä DCFC-tekniikassa on tutkittu ja tehty käytännön kokeilu, joka antoi positiivisia tuloksia ruokobiohiilen soveltuvuudelle hiilipolttokennoon polttoaineeksi. Tutkimuksessa ruokobiohiiltä valmistettiin kolmella eri tavalla 800°C lämpötilassa. Ensimmäisessä valmistelussa ruoko pyrolysoitiin sellaisenaan, toisessa ruo'osta "pestiin" kaliumkloridi pois ennen biohiilletystä ja kolmantena metodina oli pyrolysoida ruoko sellaisenaan, jonka jälkeen ruokobiohiileen lisättiin kaliumkloridia. Tuloksena näille kolmelle näytteelle on saatu maksimitehoksi 750°C lämpötilassa: 378 mW cm⁻², 205 mW cm⁻² ja 245 mW cm⁻². Kokonaisresistanssi on noin 0,07 Ω/cm², joka on hyvin pieni, mikä todennäköisesti johtuu ruokobiohiilen erityisestä rakenteesta. Ontto ja suora putkilorakenne hyödyttää elektrodien liikkumista ruokobiohiilessä. Saadut maksimitehot ovat myös suurimpia, mitä muilla samankaltaisilla DCFC-konfiguraatioilla on saavutettu. Tälle on selityksenä ruokobiohiilen rakenne, sekä kaliumkloridin luontainen esiintyvyys järviruo'ossa, mikä aiheuttaa epäsäännöllisyyttä hiilirakenteessa. Epäsäännöllisyys edesauttaa korkeampaan hapetusasteeseen. Maksimitehoista voidaan päätellä, että kaliumkloridi vaikuttaa huomattavasti tuloksiin, sillä näyte, josta "pestiin" kaliumkloridi pois, saavutti pienimmän maksimitehon tuloksen. Samassa näytteessä todettiin

biohiilen hiilletymisasteen olevan korkea eli ns. epäsäännöllisyyttä ei tässä ilmennyt. Lisäksi ruokobiohiilipolttokenno on vakaa, ja suuri virrantiheys edistää ruokobiohiilen täydellistä hapettumista. Hapettuminen tapahtui parhaiten näytteessä, jossa ruokobiohiiltä ei käsitelty mitenkään. (Fan ym. 2019.)

5.4.2 Terästeollisuus

Terästeollisuudessa voidaan korvata masuunissa käytettävää fossiilista hiiltä biohiilellä. Suomessa SSAB:n Raahen terästehtaalla on tehty kokeita, joissa on osa fossiilisesta hiilestä korvattu biohiilellä. Tällä tavoin voidaan vähentää terästeollisuudesta aiheutuvia hiilipäästöjä. SSAB:n biohiilen käyttö loppui kahteen kokeiluun. Ongelmana oli biohiilen saatavuus, mutta biohiilen sopivuus prosessiin oli toimiva. (SSAB 2019.) Biohiili oli peräisin puupohjaisesta raaka-aineesta. (Kestävä energiatalous 2019). Terästeollisuudessa erityisesti masuunissa käytettävällä hiilellä on useita vaatimuksia: korkea lämpöarvo ja hiilipitoisuus ja pieni rikki-, fosfori-, tuhka- ja alkalipitoisuus. (Fabritius 2017). Pienin fosforipitoisuus ruokobiohiilellä saavutetaan parhaiten talviruokoa biohiillettämällä, sillä talviaikaan ruo'on ravinteet vetäytyvät juurakkoon. Vaatimukset riippuvat suuresti siitä kuinka paljon fossiilista hiiltä korvattaisiin biohiilellä. (Alarotu 2019). Kivihiiltä käytetään masuunissa yleensä jauhetussa ja injektoidavassa muodossa eli PCI-hiilenä (Pulverized Coal Injection).

Taulukkoon 13 on kerätty jauhetun kivihiilen (pulverized coal) ja aiemmin taulukossa 1 esitetyn ruo'on tuhkan ainesisältöä. Ruokotuhkan rauta- ja alumiinioksidin sisältö on huomattavasti vähäisempi kuin kahden erityyppisen jauhetun kivihiilen tuhkan sisältö. Ruokotuhkan rikki-, natrium- ja kaliumoksidipitoisuudet voivat olla suuremmat kuin kivihiilen tuhkan etenkin kesäisessä ruo'ossa, paitsi rikin osalta suuremmat pitoisuudet tulevat talvisesta ruo'osta, mikä ei ole tavoitteellista. Ruo'on tuhkan ainepitoisuuksissa kuitenkin tulee huomioida, että taulukossa ei ole ruokobiohiilen tuhka-analyysia, jollaista ei tähän opinnäytetyöhön löytynyt.

Taulukko 13. Jauhetun kivihiilen ja ruo'on tuhkan ainepitoisuudet prosentteina (Fabritius ym. 2013 ja Kask ym. 2007).

Yhdisteet	Jauhettu hiili 1	Jauhettu hiili 2	Talviruoko	Kesäruoko
SiO ₂	46,00	50,14	65,34-85,50	37,10
Fe ₂ O ₃	14,61	9,03	0,13-0,84	0,70
Al ₂ O ₃	25,19	26,73	0,1-1,69	0,61
CaO	4,12	3,91	3,07-7,27	6,84
MgO	1,69	1,53	0,4-1,45	3,33
Na ₂ O	0,21	0,41	1,96-9,05	3,61
K ₂ O	1,22	1,04	0,99-5,69	24,77

Terästeollisuudessa käytetään tyypillisesti kivihiihtä tai koksia metallin valmistuksen polttoaineena. Lämpöarvo kivihieillä on 23-28 MJ/kg ja koksilla noin 30 MJ/kg, tuhkapitoisuus näissä on noin 10 %. (Fabritius ym. 2017). Arvot ovat saman tyyppisiä kuin ruokobiohiilelläkin, mutta kivihiilen hiilipitoisuus on korkea ruokobiohiileen verrattuna lähteestä riippuen 80-90 %. (Alarotu ym. 2019). Ruokobiohiilellä voidaan saavuttaa noin 80 % hiilipitoisuus 700°C lämpötilassa valmistettuna, mutta ruokobiohiilen saanti on tässä lämpötilassa alhaista.

Kemiallisilta ominaisuuksiltaan ruokobiohiili, sekä muut biohiilet ovat samankaltaisia kuin terästeollisuudessa käytetyt fossiiliset hiilet. Tuhkapitoisuus on puupohjaisissa biohiilissä alhainen alle 5 %. (Fabritius ym. 2013). Erot biopohjaisen ja fossiilisen hiilen välille tulevat hiilien fyysisistä ominaisuuksista. Etenkin tiheys on ongelmallinen biopohjaisissa hiilissä, sillä näissä on lähtökohtaisesti huokoinen rakenne, joka alentaa irtotiheyttä ja näin ollen myös energiatiheyttä, vaikka lämpöarvo olisi muuten korkea. (Fabritius ym. 2017.) Pienemmästä tiheydestä koituu myös ongelmia terästeollisuudessa hiilen syöttöprosessissa, koska syöttölaitteistot ovat lähtökohtaisesti optimoitu huomattavasti raskaammalle hiilelle. (Fabritius ym. 2013). Koksen ominaispinta-ala on 16-17 m²/g ja kivihiilen on 66 m²/g. (Lovel ym. 2009). Näin ollen voisi ominaispinta-alasta päätellä, että ruokobiohiilen irtotiheys on tiheämpää kuin terästeollisuuden perinteisten polttoaineiden irtotiheys ja mahdollisesti soveltuvampi fyysisen rakenteensa puolesta kuin monet muut biohiilet. Kivihiilen

irtotiheys on 800-850 kg/m³ ja koksien on 400-500 kg/m³. (Fabritius 2018). Vertailemalla esim. Carbofexin korkeahuokoiseen kuusibiohiileen, jonka irtotiheys on 115 kg/m³, ero on huomattava. (Carbofex 2022). Suurella tiheydellä saavutetaan erilaisia etuja mm. logistiikassa ja varastoinnissa.

Ruokobiohiilen soveltuvuus terästeollisuuteen ei ole poissuljettua, sillä yhtäläisyyksiä ruokobiohiilellä ja fossiilisella hiilellä on kemiallisten ja fyysisten ominaisuuksien puolesta. Aihealue vaatisi tarkempia tutkimuksia. Biohiilelle on kysyntää terästeollisuudessa. Mikäli SSAB:n Raahen terästehtaalla korvattaisiin 10 % fossiilisesta hiilestä biohiilellä jatkuvatoimisesti, olisi tarve biohiilelle noin 35 tonnia vuosittain. (SSAB 2019). Tämä määrä biohiiltä järviruo'osta valmistettuna vaatisi noin 26 hehtaarin ruovikkoalan, kun ruokobiohiiltä valmistettaisiin 500°C. Korkeammassa lämpötilassa 700°C valmistettuna ruokoalaa täytyisi olla noin 37 hehtaaria olettaen, että ruo'on kuiva-ainetta olisi hehtaarilta keskimäärin 5 t.

5.4.3 Hiilikompensaatio

Hiilikompensaatio biohiilellä on mahdollista, sillä biohiilen tuotanto on pääasiassa hiilinegatiivista ja hiilen pysyvyys on pitkäaikaista, jolloin se toimii varmana hiilivarastona. (Varpula 2020). Suomessa ainakin Carbofex Oy myy tuottamansa biohiilen avulla hiilikompensaatiota hintaan 270 e/CO₂-ekvivalenttitonni Puro.earth:n markkinapaikassa. (Puro.earth 2021). Kyseisen hiilikompensaation hinta on noussut melko paljon vuodesta 2020, jolloin se oli 80 e/CO₂-ekvivalenttitonni. Tällä hetkellä kotimainen biohiilen hiilikompensaatio on uutta, joten tämänkään vuoksi ei voida olla varmoja, kuinka biohiilellä tuotettu kompensaation hinta käyttäytyy. (Varpula 2020.) Tällä hetkellä Puro.earth:n kautta myy hiilikompensaatiota biohiilellä 20 eri ulkomaista biohiilitoimijaa. Hintahaarukka näiden toimijoiden välillä on 20-500 e/CO₂-ekvivalenttitonni (Puro.earth 2021.)

Järviruoko hiilikompensaation raaka-aineena on uusi, mistä johtuu monet epävarmuustekijät. Ei ole tietoa, miten ruovikoiden laaja ja vuosittainen niitto

vaikuttaa ilmastoon tai itse ruovikkoon. Myös ruovikon luontaiset kasvihuonekaasupäästöt ovat tuntemattomia, vaikka joitain arvioita on olemassa. Asia vaatisi enemmän tutkimuksia, jotta saataisiin luotettavaa tietoa ruo'on hiilikierrosta. (Huttunen ym. 2014.) Järviruo'on luontaisten metaanipäästöjen on arvioitu olevan yhtä kilogrammaa kuollutta järviruokoa kohden 0,042 kg metaania eli hiilidioksidiekvivalentteina 0,92 kg. Tällöin järviruo'osta koituu luontaisesti kasvihuonekaasupäästöjä lähes oman biomassansa verran. (Leskinen ym. 2015.) Hiilikompensaatio voi kuitenkin olla potentiaalinen apu järviruo'on taloudellisesti kannattavassa hyödyntämisessä.

5.5 Kustannusarvio

Ongelmana hinta-arvion laatimisessa on, että järviruo'on biohiilletys on lähes ainutlaatuista eikä ole tiedossa millaisella tekniikalla ja minkä suuruisella laitoksella mahdollista ruokobiohiiltä valmistettaisiin. Tästä syystä hinta-arviota mietitään vain järviruo'on hankinnan kannalta. Karkeasti biohiilen valmistuskustannukset tulevat materiaalin hankinnasta, valmistelusta ja biohiilleytyksestä. (Varpula 2020). Näistä käsitellään materiaalin hankintaa ja valmistelua.

Järviruo'on hankinnan ja käsittelyn kustannusarvio pohjautuu kirjallisuuteen, pääasiassa aiemmin loppuneiden järviruokohankkeiden raportteihin. Ruokohankkeista on saatu laajemman mittakaavan kokemuksia ruo'on hyödyntämisen kustannusarvioista. Huomioitavaa toki on, että hankkeissa tulleet kustannukset eivät välttämättä ole enää todellisia hankkeiden ulkopuolisessa liiketoiminnassa, mutta toimivat suuntaa antavana arviona, vaikka näissä onkin paljon epävarmuustekijöitä.

Vedessä kasvavan järviruo'on niiton, korjuun ja kuljetuksen on arvioitu kustantavan 870 – 1 360 euroa/hehtaari (15 tonnia tuoreruokoa) arvolisäverolla. Arvion kuljetus tarkoittaa rannan läheisyydessä sijaitsevaan varastopaikkaan kuljetusta ja kuorman purkua. (Ajosenpää, 2014). Hinnassa ei ole huomioitu järviruo'on käyttöön edellytettävien lupien hankkimiseen mennyttä aikaa ja

resursseja. Ruo'on niittäminen ei kuulu jokamiehen oikeuksiin, mistä johtuen tulee olla niittoon lupa ruovikkoalueen omistajalta tai osakkaalta. Niittotoimi on oletettavasti laajaa ja koneellistettua, minkä vuoksi tulee tehdä leikkuuilmoitus Ely-keskukselle, johon menee oma aikansa. (Ympäristö 2013).

Materiaalin valmistelu käsittää syöteaineen silppuamisen tai murskaamisen pienemmäksi tasakokoiseksi aineeksi, sekä ruo'on mahdollisen kuivatuksen. Aiemmin toteutetussa JÄREÄ-hankkeessa tehtiin erilaisia silppuamiskokeiluja ja kustannusarvioita. Hankkeessa havaittiin, että kesäinen ruoko on haastavampi silputa, sillä tämä saattaa vaatia useamman silputuskerran. Talviruoko silppuuntuu helpommin, ja hankkeessa on arvioitu kuivan talviruo'on silppuamisen hinnaksi 5,4 e/m³. (Huttunen ym, 2014.) Järviruokosilpun irtotiheys on silpun koosta ja kosteudesta riippuen 50 – 101 kg/m³. (Silén 2007 ja Ajosenpää 2014). Järviruokobiomassan irtotiheys on vuodenajasta tai kosteuspitoisuudesta riippuen 20-60 kg/m³. (Köbbing ym. 2013). Talvella irtotiheys on pienintä kuivuuden vuoksi ja kesällä ja syksyllä suurinta korkean kosteuspitoisuuden vuoksi.

Olettaen hehtaarin alalla olevan tuoreruokoa 15 000 kg, jonka irtotiheys on niitettynä 40 kg/m³, olisi vastaavan hehtaarin ruokoalalla ruokoa noin 375 m³. Tässä tapauksessa kustantaisi ruokohehtaarin silppuaminen noin 2 025 e. Yhden hehtaarin leikkuu, korjuu, lähialueelle kuljetus ja silputus kustantaisi 2 900-3 400 e. Vuodenajasta riippuen on todennäköistä, että ruokohehtaarin kustannukset vaihtelevat mm. kosteuspitoisuuden mukaan ja myös käytetystä tekniikasta. Hintaan tulisi todennäköisesti lisätä logistiikasta johtuvia lisäkustannuksia ellei ruo'on käyttökohde sijaitse rannan välittömässä läheisyydessä, missä ruokomassa on leikattu.

Järviruo'on hyödyntämisessä todennäköisesti kannattavinta olisi silputa tai murskata ruoko samalla kun sitä niitetään, mikäli leikkuukalusto tällaisen työvaiheen pystyy suorittamaan. Tällä tavoin ruovikon käsittelytehokkuus nousisi ja myös logistiikan toteuttaminen olisi edullisempaa, koska ruokosilpun irtotiheys on korkeampi verrattuna kokonaiseen ruokoon.

Toinen vaihtoehto olisi pelletöidä järviruoko. Pelletöinti myös edesauttaisi kuljetuskustannuksia, koska pellettien irtotiheys on 10% kosteudessa 600-700 kg/m³. Järviruokopellettien laadun on todettu olevan hyvä, jäännösprosentiksi ruokopelletille on saatu 95,7 %, mutta 10% kosteus on liian vähäistä, sillä pelletit pölyävät aiheuttaen erilaisia oireita. Pelletit myös odotettavasti kulkeutuisivat pyrolyysin prosessikattilaan kuljettimen kautta ongelmitta. Pellettien etuna voi myös olla, että muodostuva biohiili olisi tasakokoista, riippuen millaiseen käyttötarkoitukseen ruokobiohiiltä halutaan. Hintaa ruokopellettitonnille on arvioitu olevan 472 e/t, kun puupohjaisilla materiaaleilla tuotetun pellettitonin hinta on keksimäärin 262 e/t. Ruokopelletin valmistushintaan lukeutuu: niitto, keruu, nosto, paalaus, kuljetus, silppuaminen ja pelletöinnin kustannukset. (Huttunen ym. 2014.) Hinta-arvion mukaan tulisi ruokohehtaarin keskimäärin sisältämän 5 tonnin kuiva-aineen ruokomassan pelletöinnille hintaa 2 360 e. Hinta on todellisuudessa huomattavasti korkeampi, koska pelletöintiä varten ruoko täytyy todennäköisesti kuivata, jotta sitä pystytään pelletöimään.

6 Yhteenveto

Järviruo'olla on vuodenajasta riippuen erilaiset ominaisuudet, jotka vaikuttavat mahdollisen ruokobiohiilen valmistukseen. Keväällä ruoko on pehmeintä, mikä viittaa ligniini- ja selluloosapitoisuuden vähäisyyteen kasvin kuiturakenteessa. Tämä todennäköisesti vaikuttaa ruokobiohiilen saantiosuuksiin ja hiilipitoisuuteen, sillä pääasiassa ligniinistä muodostuu hiiltä pyrolyysissä. Kevään ruo'ossa on ongelmana kosteuspitoisuus ja ruo'on vasta alkava kasvu, jolloin ruo'on biomassa on vähäisempää kuin muina vuodenaikoina. Kesällä ruoko on ravinnerikkainta, mikä olisi kannattavaa hyödyntää erityisesti vesiensuojelun kannalta. Ruo'on kosteuspitoisuus on suuri kesällä ja myös syksyllä, mikä tuo huomattavia lisäkustannuksia ruo'on kuivatuksesta biohiilletystä varten. Kesäruoko sisältää enemmän klooria, pääasiassa kasvin lehtien tähden. Kloori voi pyrolyysilaitteistosta riippuen aiheuttaa korroosio-ongelmia. Tuhkapitoisuus kesäisessä ruo'ossa on suurempaa kuin esim. talvisessa ruo'ossa, ainakin tavanomaisessa polttoprosessissa, jossa on mukana mm. happea. Talviaikaan ruoko on otollisinta biohiilletystä varten, sillä kosteuspitoisuus on luontaisesti alhainen ja hiili- ja ligniinipitoisuudet ovat korkeimmat, mitkä edesauttaisivat biohiilen korkeampaan saantiin ja parempaan laatuun. Talvella osa ruo'on lehdistä on voinut lakastua ruo'on varresta, mikä vähentäisi klooripitoisuutta. Järviruo'on röyhyn vaikutuksia pyrolyysin tulokseen ei tunneta, mutta voisi olettaa, että tästä kasvin osasta ei biohiiltä saada. Opinnäytetyössä kuvailtujen ruokobiohiilitutkimuksien ruokobiohiilitestit toteutettiin kuivasta ruo'on varsiosasta.

Järviruokobiohiilen laatu alkaa varmemmin vastaamaan EBC:n biohiillelle asettamia laatuvaatimuksia 450°C valmistuslämpötilassa. Tässä lämpötilassa atomisuhdeluku H/C on alle 0,7, joka indikoi sitä, että ruokobiohiili on muuntunut varsinaiseksi biohiileksi, sisältäen biohiillelle tyypillisiä hiilen aromaattisia rengasrakenteita. O/C-suhdeluvun puolesta voi arvioida, että ruokobiohiilen hiilensidontakyky on hyvä, jopa satoja vuosia riippuen valmistuslämpötilasta. Korkeammassa lämpötiloissa biohiilen laatu paranee suhdelukujen sekä

hiilipitoisuuden osalta. Toisaalta, korkeammassa lämpötiloissa tuhkapitoisuus on suurempaa ja ruokobiohiilen saanti pienempää.

Järviruokobiohiilen ominaispinta-ala ei ole suuri muista syöteaineista valmistettujen biohiilien ominaispinta-alaan verrattuna. Ruokobiohiilelle korkein ominaispinta-ala saavutetaan 500°C lämpötilassa, jolloin se on noin 2,45 m²/g. Korkeammassa lämpötilassa ominaispinta-ala laskee, mikä ei välttämättä ole tavoitteellista. Huomioitavaa kuitenkin on, että ruokobiohiiltä valmistettiin yhdenlaisesti, joten ei ole laajaa vertailupohjaa ruokobiohiilen ominaispinta-alan tai muidenkaan ominaisuuksien muutoksille eri valmistustapojen ja -lämpötilojen välillä. Ominaispinta-alaa voidaan korottaa erityisillä aktivointimenetelmillä, mutta tietoa näiden vaikutuksesta ruokobiohiileen ei tähän opinnäytetyöhön löytynyt.

Järviruokokohehtaari sisältää keskimäärin 5 tonnia kuiva-ainetta, josta saataisiin ruokobiohiiltä 500°C lämpötilassa valmistettuna noin 1 250-1 450 kg. Varsinaista hiiltä saataisiin sidottua ruokobiohiileen noin 900-1 080 kg. Tämä määrä hiiltä vastaisi hiilidioksidina 3 300 – 3 960 kg. Vastaavan hiilidioksidimäärän kompensointi Carbofexin biohiilellä tuotetulla hiilikompensaatiolla hinta olisi suunnilleen 900-1070 euroa. Hinta-arvio on yläkanttiin laskettu, sillä asiassa täytyy ottaa huomioon ruokobiohiilen tuottamisesta aiheutuneet päästöt. Hiilikompensaatio on potentiaalinen ratkaisu järviruoko' on ongelmalliseen kustannusrakenteeseen. Kompensaatio voi toimia hyvänä taloudellisena tukena mahdollisessa järviruokobiohiilen liiketoiminnassa.

6.1 Lopuksi

Järviruoko on uudentyyppinen biohiilen syöteaine, minkä vuoksi asiasta ei löydy paljoa tietoa. Aihetta täytyisi tutkia enemmän. Kysymyksenä opinnäytetyötä tehdessä nousi esille mm. paljonko muita pyrolyysituotteita saadaan ruokoa biohiillettämällä ja minkä laatuista mahdolliset biokaasut ja öljyt ovat? Myös ruokobiohiilen ravinnepitoisuudet olisivat mielenkiintoisia mm. paljonko kesäisestä järviruoko'osta jäisi ravinteita ruokobiohiileen ja soveltuisiko se esim.

lannoitteeksi tai muuhun kasvien kasvatuskäyttöön. Opinnäytetyössä ruokobiohiilestä selville saadut tulokset ovat kannustavia ruokobiohiilen valmistukseen. Huomioitavana on, että tähän työhön löytyi vain kaksi varsinaista tutkimusta liittyen ruokobiohiileen, joiden välillä on merkittäviä eroja lähinnä suhdeluvuissa. Tutkimustiedon vähäisyyden vuoksi olisi tärkeää, että erityisesti kotimaisen järviruo'on soveltuvuutta tutkittaisiin enemmän biohiilleytyksen kannalta.

Lähteet

Agricultural Research Service, 2021. What is Pyrolysis? Viitattu 17.11.2021.

<https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/>

Åhlström, S. 2020. Biohiilen valmistaminen rakennusjätepuun käsittelyratkaisuna. Opinnäytetyö. Kestävä kehitys. Forssa: Hämeen ammattikorkeakoulu. Viitattu 20.9.2021.

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/345766/Opinn%c3%a4ytety%c3%b6_Satu%20%c3%85hlstr%c3%b6m.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Airaksinen, J. Auer, J. Halonen, M. Horne, P. Karikallio, H. Kilpinen, S. Korhonen, O. Laine, A. Saario, S. Valonen, M. 2021. Esiselvitys maankäyttösektorin hiilikompensaatiohankkeista. Gaia Consulting Oy ja Pellervon taloustutkimus PTT ry. Viitattu 2.3.2022. Esiselvitys+maankäyttösektorin+hiilikompensaatiohankkeista_julkaistava+raporttiversio_27.1.2021.pdf

Ajosenpää, T. 2014. Suunnittelulla ja ruo'on hyötykäytöllä tehokkuutta rantojen hoitoon. Tuloksia ja kokemuksia VELHO-hankkeesta. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen raportteja: 55/2014. Viitattu 30.8.2021.

https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/97313/Raportteja_55_2014.pdf?sequence=2

Alakangas, E. Hurskainen, M, Korhonen, J. & Laatikainen-Luntama J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT technology 258. Viitattu 7.2.2022.

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf>

Ala-Mattinen, H. 2016. Kiinteiden polttoaineiden lämpöarvojen määrittämenetelmän validointi. Opinnäytetyö. Ympäristöteknologia. Vaasa: Vaasan ammattikorkeakoulu. Viitattu 20.3.2022.

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/115926/AlaMattinen_Heidi.pdf;jsessionid=241FEF35539F2FCCF56B74A8968D202C?sequence=1

Alarotu, M. Björnström, M. Hakala, J. Kangas, P. Koukkari, P. Penttilä, K. 2019. Replacing coal used in steelmaking with biocarbon from forest industry side

streams. VTT Technology 351. Viitattu 16.3.2022.

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2019/T351.pdf>

Arpiainen, V. Fagernäs, L. Hagner, M. Kemppainen, R. Kuoppala, E. Ranta, J. Setälä, H. 2014. Hidaspyrolyysituotteiden hyödyntäminen ja tuotannon kannattavuus. VTT technology 182. Viitattu 15.2.2022.

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2014/T182.pdf>

Asukas, J. 2012. Micromeritics gemini VII ominaispinta-ala-analysaattorin validointi. Opinnäytetyö. Laboratorioalan koulutusohjelma. Oulu: Oulun ammattikorkeakoulu. Viitattu 14.12.2021.

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/51592/Asukas_Jyrki.pdf?sequence=1

Badwal, S,P,S. Giddey, S. Kulkarni, A. Munnings, C. 2012. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. CSIRO Energy Technology. Vol. 38, No 3, 360-399. Viitattu 21.2.2022. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology - ScienceDirect

Bai. J. Guan, Y. Jia, J. Lu, Q. Wang, D. Wang, W. Yu, L. 2021. Pyrolysis temperature and feedstock alter the functional groups and carbon sequestration potential of Phragmites australis- and Spartina alterniflora derived biochars. GCB Bioenergy. 2021;13:493–506. Viitattu 20.10.2021.

<https://doi.org/10.1111/gcbb.12795>

Basu, P. 2018. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Second Edition. Viitattu 18.11.2021.

Björnström, M. Karlsson, M. Koukkari, P. Källi, A. Siipola, V. & Wendling, L. 2019. Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen. Valtion teknologian tutkimuskeskus. VTT-R-05608-18. Viitattu 20.2.2022.

https://mmm.fi/documents/1410837/12500944/Siipola+VTT_R_05608_18_CoCarbon.pdf/d91543c8-1c96-c0b4-0b0c-9b8579800c1f/Siipola+VTT_R_05608_18_CoCarbon.pdf

Brennan, W-P. Culmo, R-F. Swanson, K-J. 2013. Elemental analysis. PerkinElmer, Inc. Viitattu 7.3.2022.

https://labsense.fi/uploads/7/1/9/5/71957143/011269a_01_app_ea_molar_element_ratios.pdf

Carbofex. 2022. Product properties. Carbofex biochar natural. Viitattu 15.2.2022. [https://www.carbofex.fi/Home > about our biochar > product properties](https://www.carbofex.fi/Home%20%3E%20about%20our%20biochar%20%3E%20product%20properties)

Carbons, 2021. Carbons filter -biosuodatusratkaisuja. Tuotekortti. Viitattu 15.2.2022. [https://carbons.fi/ > Tuotekortit ja työohjeet > Biohuodatusratkaisuja kiinteistöihin](https://carbons.fi/%20%3E%20Tuotekortit%20ja%20tyoohjeet%20%3E%20Biohuodatusratkaisuja%20kiinteistoihin)

Chen, D. Huang, J. Li, Y. Pang, X. Song, C. Yu, X. 2016. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. *Bioresource technology*, 218, 13030-1306. Viitattu 7.3.2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.112>

Comensate. 2021. Reforming the voluntary carbon market. How to solve current market issues and unleash the sustainable potential. Viitattu 14.4.2022.

Dubrovskis, V. Kazulis, V. 2012. Biogas production potential from reeds. Viitattu 9.2.2022. <https://www.icrepq.com/icrepq%2712/515-dubrovskis.pdf>

EBC- European Biochar Certification, 2021a. The European Biochar certificate (EBC). Viitattu 20.9.2021. <https://www.european-biochar.org/en/home>.

EBC- European Biochar Certification, 2021b. EBC Producer. Viitattu 20.9.2021. [https://www.european-biochar.org/en/home > EBC-Producers](https://www.european-biochar.org/en/home%20%3E%20EBC-Producers)

EBC, 2022a. European Biochar Certificate- Guidelines for a sustainable production of biochar. European biochar foundation/EBC, Arbaz, Switzerland. (<http://european-biochar.org>). Version 10.1 from 10th Jan 2022. Viitattu 16.1.2022. https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_10_1.pdf

EBC. 2022b. Positive list of permissible biomasses for the production of biochar. Viitattu 10.2.2022. [https://www.european-biochar.org/en < EBC guidelines and documents < Positive list of biomass feedstock approved for use in producing biochar](https://www.european-biochar.org/en%20%3C%20EBC%20guidelines%20and%20documents%20%3C%20Positive%20list%20of%20biomass%20feedstock%20approved%20for%20use%20in%20producing%20biochar)

Elo, A. 2020. Biohiili. Hämeen ammattikorkeakoulu. Viitattu 10.1.2022

Enkelejda, K. 2015 Assessment of heavy metals in sediments and *Phragmites Australis* in Tirana River, Albania. Viitattu 7.2.2022. <https://www.idpublications.org/wp-content/uploads/2015/05/ASSESSMENT-OF-HEAVY-METALS-IN-SEDIMENTS-AND-PHRAGMITES-AUSTRALIS.pdf>

European commission, 2021a. European Green Deal: Commission proposals to remove, recycle and sustainably store carbon. lehdistötiedote. Viitattu 10.2.2022. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_6687

European commission, 2021b. Sustainable carbon cycles. Komission tiedonanto Euroopan parlamentille ja neuvostolle. Viitattu 10.2.2022. https://ec.europa.eu/clima/system/files/2021-12/com_2021_800_en_0.pdf

Fabjan, E. Flajsman, L. Frelih, M. Hocevar, B. Likozar, B. Zule, J. 2018. Biomass of common reed as a source of fibers and green chemicals. Pulp and paper institute, Ljubljana. Viitattu 11.2.2022. <https://www.gzs.si/Portals/183/3a.%20BIOMASS%20OF%20COMMON%20REED%20AS%20A%20SOURCE%20OF%20FIBERS%20AND%20GREEN%20CHEMICALS.pdf>

Fabritius, T. Haapakangas, J. Kemppainen, A. Suopajärvi, H. 2017. Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes. Viitattu 16.3.2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.029

Fabritius, T. Pongacz, E. Suopajärvi, H. 2013. The potential of using biomass based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. Renewable and sustainable energy reviews. Vol 25. 511-528. Viitattu 15.4.2022.

Fagerström, P & Karlsson, A. 2021. Blue Growth: Applications and properties of biochar made out of reed. Viitattu 7.11.2021. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1565862/FULLTEXT01.pdf>

Fan, L. Gan, J. Gan, T. Hou, N. Li, Y. Wang, J. Yao, T. Zhao, Y. Zhi, X. 2019. A higher-performance direct carbon fuel cell with reed rod biochar as fuel. Journal of the electrochemical society. Viitattu 20.2.2022. <https://doi.org/10.1149/2.0321904jes>

Gelber, S. Holocomb, F. Lux, S. Wolk, R-H. 2007. Direct carbon fuel cells: Converting waste to electricity. US army corps of engineering. Viitattu 20.2.2022. (PDF) Direct Carbon Fuel Cells: Converting Waste to Electricity (researchgate.net)

Hagelberg, E. Ikonen, I. 2008. Etelä-Suomen ruovikkostrategia. Lounais-Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 9/2008. Viitattu 26.4.2022.

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38347/SY9_2008_sivut_1-44.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Hagelberg, E. Ikonen, I. Komulainen, M. Lyytinen, S. Simi, P. 2008. Ruokoenergiaa -järviruo'on energiankäyttömahdollisuudet Etelä-Suomessa. Viitattu 19.9.2021. <http://julkaisut.turkuamk.fi/isbn9789522160300.pdf>

Hailegnaw, N. 2021. Why the pH of biochar increased after pyrolysis? ResearchGate. https://www.researchgate.net/post/why_the_pH_of_biochar_increased_after_pyrolysis

Hallman, S. 2014. Biohiilen vaikutus torjunta-aineiden ja ravinteiden huuhtoutumiseen peltomaassa-esimerkkeinä glyfosaatti ja fosfori. Pro gradu -työ. Ympäristötiede ja -teknologia. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto. Viitattu 28.2.2022. <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/44732/1/URN%3ANBN%3Afi%3Aju-201411253354.pdf>

Harvey, O-R. Kuo, L. Zimmerman, A-R. Louchouart, P. Amonette, J-E. Herbery, B-E. 2012. An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon sequestration potential of engineered black carbons (biochars). Environmental science & technology. Viitattu 8.12.2021. https://people.clas.ufl.edu/azimmer/files/Publication-pdf/HarveyZim12_Index-Based-Biochar-Recalcitrance.pdf

Huttunen, M. Joensuu, I. Myllyviita, T. Vilppo, T. 2014. Järeästi järviruo'osta pohjamutia myöten. Suomen ympäristökeskuksen raportteja. 46/2014. Viitattu 9.2.2022.

IBI, 2021a. Mission. Nettisivu. Viitattu 26.11.2021. <https://biochar-international.org/about-ibi/>

IBI, 2021b. Certification program. Nettisivu. Viitattu 30.11.2021. <https://biochar-international.org/certification-program/>

IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts,

J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.). In Press. Viitattu 20.9.2021. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf

Kask, L. Kask, Ü. Paist, A. 2007. Burning to Know. Teoksessa: Ikonen, I. & Hagelberg, E. Read Up on Reed! Lounais-Suomen ympäristökeskus. Viitattu 7.2.2022. <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B59D7F1BA-E2C9-4712-9AE5-6E28EF9877CE%7D/118375>

Kestävä energiatalous. 2019. Biohiili – uudelleen löydetty aarre. Viitattu 16.3.2022. <https://www.energiatalous.fi/?p=2483>

Klasson, KT. 2017. Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. Viitattu 11.11.2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953416303361>

Köbbing, J-F. Thevs, N. Zerbe, S. 2013. The utilization of reed (*Phragmites australis*): a review. Viitattu 15.4.2022. http://mires-and-peat.net/media/map13/map_13_01.pdf

Koski, P. 2014. Eri puulajien pyrolyysi ja analysointi. Opinnäytetyö. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Kokkola: Centria ammattikorkeakoulu. Viitattu 17.11.2021. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/80606/Koski_Petri.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Kujala, M. 2012. Biosampo koulutus- ja tutkimuskeskuksen hitaan pyrolyysireaktorin koeajo. Opinnäytetyö. Teknologiaosaamisen johtaminen. Kymmenlaakso: Kymmenlaakson ammattikorkeakoulu. Viitattu 9.2.2022. <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/48984/Kujala%20Mia.pdf?sequence=1>

Leskinen, P. Mattila, T & Myllyviita, T. 2015. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja 27/2015. Järvivuo'on niittäminen ja hyötykäyttö. Viitattu 29.8.2021. <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B4031ED8F-54A2-4233-80FB-8BD383F9151D%7D/119200>

Liu, C-H. Chu, W. Li, H. Boyd, S-A. Teppen, B-J. Mao, J. Lehmann, J & Zhang, W. 2019. Quantification and characterization of dissolved organic carbon from

biochars. Viitattu 7.12.2021. Quantification and characterization of dissolved organic carbon from biochars – ScienceDirect

Lötjönen, T. Kouki, J. Vuorio, K. 2011. Korsibiomassojen tuotantoketjut ja energiantuotanto kokopaalikattilalla. MTT:n raportti 19. Viitattu 7.2.2022. <http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti19.pdf>

Lounasheimo, J. Regina, K. Saikku, L. Seppälä, J. Soimakallio, S. Ollikainen, M. 2019. Hiilineutraalius ilmastopoliitikassa – valtiot, alueet ja kunnat. Viitattu 14.3.2022. [Hiilineutraalius_ilmastopaneeli_2019_FINAL.pdf](#)

Lovel, R-R. Dell, M. Vining, K-R. 2009. The Influence of fuel reactivity on iron ore sintering. ISIJ Int. Vol. 49 (2), 195-202. Viitattu 15.4.2022. https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/49/2/49_2_195/_pdf

LuontoPortti. 2021. Järviruoko. nettisivu. Viitattu 29.8.2021. <https://luontoportti.com/t/2823/jarviruoko>

Myllylä, H. 2017. Biohiili biopidätysalueessa ja kantavassa kasvualustassa. Opinnäytetyö. Maisemasuunnittelun koulutusohjelma. Häme: Hämeen ammattikorkeakoulu. Viitattu 12.10.2021. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/134089/Myllyla_Hanna.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Riikonen, A. 2019. Biohiili ja sen käyttömahdollisuudet viherrakentamisessa. Kaupunkiympäristöjen julkaisuja 2019:19. Viitattu 14.12.2021. <https://www.hel.fi/static/liitteet/kaupunkiymparisto/julkaisut/julkaisut/julkaisu-19-19.pdf>

Ruokavirasto, 2021a. CE-merkittyjen lannoitevalmisteiden valmistus. Nettisivu. Viitattu 30.11.2021. https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/eun-uusi-lannoiteasetus/Tuoteluokat_ja_ainesosaluokat/

Ruokavirasto, 2021b. Laatuvaatimukset. Nettisivu. Viitattu 30.11.2021. <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu-ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/eun-uusi-lannoiteasetus/laatuvaatimukset/>

Schmidt, H-P. Wilson K. 2014. The 55 uses of biochar. The Biochar Journal 2014, Arbaz, Switzerland. ISSN 2297-114. Viitattu 9.11.2021. www.biochar-journal.org/en/ct/2

Schmidt, H-P. 2021. RE: EBC - Kontaktanfrage. Yksityinen sähköpostiviesti 20.9.2021. Viestin saaja Tornikoski J.

Schmidt, H-P. Anca-Counce, A. Hagermann, N. Werner, C. Gerten, D. Lucht, W. Kammann, C. 2019. Pyrogenic carbon capture and storage. *GCB bioenergy*. 2019;11:573-591. Viitattu 10.2.2022. DOI: 10.1111/gcbb.12553

Silén, H. 2007. Järviruo'on korjuumahdollisuudet bioenergia- ja rakennuskäyttöön Etelä-Suomen rannikkoalueella. Opinnäytetyö. Kestävä kehitys. Turku: Turun ammattikorkeakoulu. Viitattu 14.2.2022.

Söderqvist, H. 2019. Carbon Stability of Biochar. Methods for assessment and indication. KTH Royal institute of technology. Viitattu 14.12.2021.

SSAB. 2019. SSAB:n Raahen tehtaalla testattiin onnistuneesti fossiilisen hiilen korvaamista biohiilellä. Viitattu 16.3.2022
<https://www.ssab.fi/uutiset/2019/08/ssabn-raahen-tehtaalla-testattiin-onnistuneesti-fossiilisen-hiilen-korvaamista-biohiilell>

Tiala, J. 2011. Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri. Opinnäytetyö. Kemianteekniikka. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu. Viitattu 20.4.2022.
https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/27725/Tiala_Janette.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Ympäristö, 2014. Järviruoko. Viitattu 29.8.2021. <https://www.ymparisto.fi/fi-fi/ruoko/Jarviruoko>

Ympäristö. 2013. Vesikasvien poisto ja niitto. Viitattu 22.2.2022.
https://www.ymparisto.fi/fi-fi/vesi/vesistöjen_kunnostus/rantojen_kunnostus/vesikasvien_poisto

Zhang, R. 2013. Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *Journal of soils and sediments*. Viitattu 20.4.2022. DOI: 10.1007/s11368-013-0738