Tekniikan kandidaatintyö

Biohiilen käyttö suodattimissa

Lappeenranta 2018

Jasmin Niemi

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jasmin Niemi
Biohiilen käyttö suodattimissa

Kandidaatintyö
Kevät 2018

34 (+5) sivua, 16 kuvaa, 2 (+6) taulukkoa, 1 liite

Työn tarkastajat ja ohjaajat: TkT Satu-Pia Reinikainen
TkT Maaret Paakkunainen
Raija Aura, Lappeenrannan seudun ympäristötoimi
Niina Hätinen, SVSY
Matti Vaittinen, SVSY

Hakusanat: biohiili, suodatus, veden puhdistus

Biohiili on uusi ja uusiutuva vaihtoehto veden puhdistukseen. Biohiiltä voidaan käyttää suodattimena suodattamaan muun muassa hulevesiä tai suoto- ja valumavesiä. Biohiili pystyy teorian mukaan huokoisuutensa avulla pidättämään ravinteita vedestä ja maaperästä. Enemmän tutkimusta biohiilestä on tehty sen sovelluksesta maanparannukseen.

Tämän työn tavoitteena on selvittää, miten hyvin biohiili pidättää ravinteita ja millainen rakenne biohiilisuodattimessa tulisi olla. Työssä keskitytään biohiilen vaikutukseen erityisesti luonnonvesien käsittelyssä. Kirjallisessa osassa tutustaan biohiilen rakenteeseen ja valmistukseen sekä erilaisiin suodatinratkaisuihin. Kokeellisessa osassa testataan muutamaa suodatinratkaisua biohiilen ja muutaman vertailumateriaalin kanssa.

Kokeiden perusteella biohiili ei itsessään pidätä ravinteita kovin paljoa. Joitakin metalleja, kuten rautaa, kuparia ja sinkkiä, biohiili kuitenkin pystyi pidättämään hyvin. Vesien puhdistukseen parhaiten sopisi mahdollisesti putkeen sijoitettu suodatin, jonka läpi vesi johdetaan. Toinen vaihtoehto voisi olla kasvatusalusta, jossa on kerros biohiiltä. Kasvillisuuden kasvu saattaisi tehostua, jos biohiilen hieman pidättämät ravinteet pääsisivät kasvillisuuden käyttöön.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical Engineering

Jasmin Niemi
The use of biochar in filters

Bachelor's thesis
Spring 2018

34 (+5) pages, 16 figures, 2 (+6) tables, 1 appendix

Examiners and instructors: D.Sc. (Tech.) Satu-Pia Reinikainen
D.Sc. (Tech.) Maaret Paakkunainen
Raija Aura, Lappeenrannan seudun ympäristötoimi
Niina Hätinen, SVSY
Matti Vaittinen, SVSY

Keywords: biochar, filtration, water treatment

Biochar is a new and renewable option for water treatment. Biochar can be used as a filter to treat urban runoff and percolation water. According to previous studies, biochar can adsorb nutrients from water and soil with its high porosity. There are more studies made in using biochar as soil amendment than using it as a filter in water.

The goal of this thesis is to find out how well biochar can adsorb nutrients and what kind of structure a biochar filter should have. This thesis focuses mainly on biochar's effect on natural waters. In the theoretical part of this thesis, there is discussion of biochar's structure and how it can be made. There is also discussion of different kinds of solutions for filters. In the experimental part a few experiments are tried with a couple different filters and a couple different materials.

The results of the experiments were that biochar does not adsorb a lot of nutrients on its own. Biochar could adsorb some metals, such as iron, copper and zinc, quite well though. For water treatment the best option might be to put the biochar into a pipe that the water runs through. Another option could be to put biochar as a layer into a substrate. The growth of the vegetation could be boosted if the little nutrients that biochar adsorbs, could be used by the vegetation.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO 4
2 BIOHIILI 4
2.1 Biohiilen valmistus 6
2.2 Biohiilen rakenne 6
3 SUODATINRATKAISUT 8
4 KÄYTTÖKOHTEET 9
4.1 Maanparannus 9
4.2 Hulevesien puhdistus 10
4.3 Tukholmassa rakennetut kasvualustat 11
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT 12
5.1 Suodattimissa käytetyt adsorbentit ja materiaalit 13
5.1.1 Shungiitti 14
5.1.2 EM keraaminen jauhe 15
5.2 Suodattimet 15
5.3 Kokeiden suoritus 18
5.4 Analyyttiset menetelmät 19
6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU 20
7 JOHTOPÄÄTÖKSET 30
LÄHDELUETTELO 32
LIITTEET 34

1 JOHDANTO

Puhtaasta vedestä on pulaa maailmalla ja veden puhdistukseen yritetään koko ajan keksiä uusia ratkaisuja. Maataloudesta ja hulevesien kautta huuhtoutuu erityisesti ravinteita vesistöihin, jotka vaikuttavat vesistöjen kuntoon. Biohiili on uusi vaihtoehto aktiivihiilelle veden puhdistukseen (Tan et al. 2015). Biohiiltä voidaan käyttää sellaisenaan, eikä sitä tarvitse erikseen aktivoida kemiallisesti. Tämä tekee biohiilestä edullisemman pitkällä aikavälillä. Biohiilen on tutkittu olevan aktiivihiilen kaltainen rakenteeltaan ja sen on tutkittu pystyvän adsorboimaan hyvin esimerkiksi ravinteita matalaravinteisista vesistä.

Aiempaa tutkimusta on tehty paljon siitä, miten biohiiltä voitaisiin soveltaa maaperän parannukseen. Hieman tutkimusta on tehty myös ravinteiden ja metallien adsorptiosta vedestä.

Tämän työn tavoitteena on selvittää, miten hyvin biohiili pidättää ravinteita ja millainen rakenne biohiilisuodattimessa tulisi olla. Työssä keskitytään erityisesti biohiilisuodattimien sovellukseen luonnonvesien puhdistukseen.

Kirjallisessa osassa tutustutaan biohiileen, sen rakenteeseen ja valmistukseen. Tehdään myös katsaus aiempaan tutkimukseen biohiilestä ja pohditaan mahdollisia suodatinratkaisuja sekä käyttökohteita biohiilisuodattimille. Kokeellisessa osassa testataan erilaisia biohiilisuodattimia kirjallisen osan perusteella. Biohiiltä verrataan muihin mahdollisiin samankaltaisiin materiaaleihin suodattimissa.

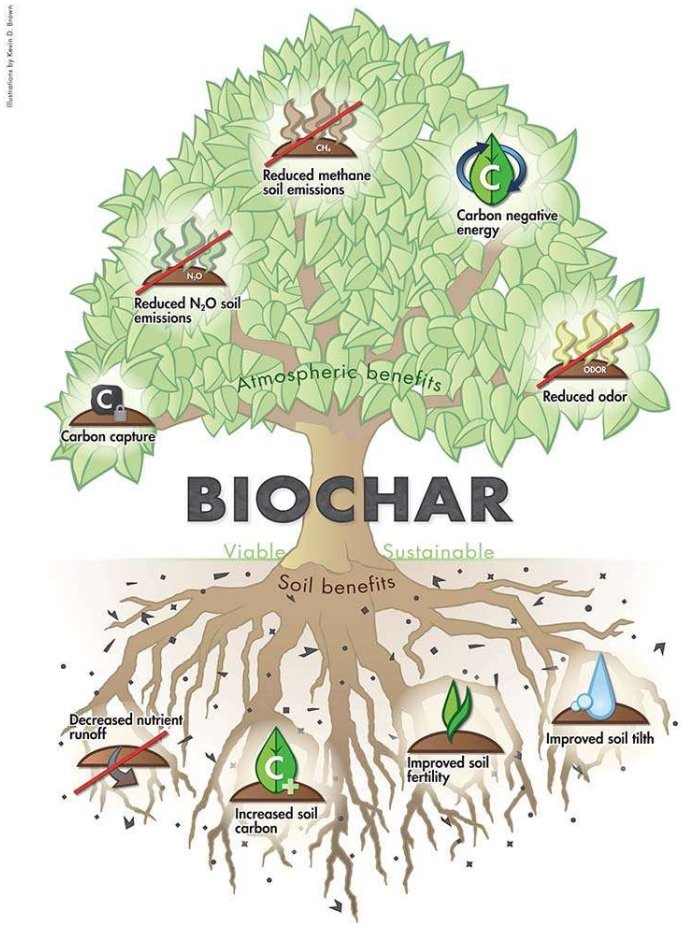
2 BIOHIILI

Biohiili on tuote, joka on valmistettu polttamalla biomassaa, kuten puuta tai lantaa, hapettomissa tai melkein hapettomissa olosuhteissa ja suhteellisen pienellä lämpötilalla (< 700 °C). Lehman ja Joseph erottavat biohiilen tavallisesta puuhiilestä käyttökohteen mukaan. Puuhiiltä käytetään polttoaineena tai energianlähteenä. Biohiileksi kutsutaan puuhiiltä, jota on tarkoitus käyttää maa-aineksen parantamiseen, hiilen talteenottoon sekä ympäristönhoitoon (Lehmann, Joseph 2009). Biohiilen määritys kemiallisesta näkökulmasta on vaikeaa monien eri biomassojen sekä olosuhteiden käytön takia. Yhtenä määräävänä ominaisuutena voidaan pitää sitä, että biohiilen orgaanisessa osassa on paljon hiiltä. Hiili on suurimmaksi osaksi aromaattisissa renkaissa. Biohiili ei kuitenkaan saavuta samanlaista järjestystä kuin grafiitti,

sillä renkaat ja hiilet ovat epäjärjestäytyneempiä ja niiden seassa on happea ja vetyä. (Lehmann, Joseph 2009)

Biohiilen ominaisuuksia ovat suuri ominaispinta-ala, huokoinen rakenne, lisääntyneet pinnan funktionaaliset ryhmät ja mineraalikomponentit. Nämä ominaisuudet tekevät siitä hyvän adsorboimaan epäpuhtauksia vedestä (Tan et al. 2015). Biohiili on rakenteeltaan samankaltaista kuin aktiivihiili, joka on maailmalla yleisin ja tehokkain sorbentti erilaisten saasteiden poistoon vedestä (W. Chen et al. 2007, Faria, Órfão & Pereira 2004). Biohiiltä voidaan soveltaa samoihin kohteisiin kuten aktiivihiiltä. Biohiilen soveltaminen on uusi ja edullisempi vaihtoehto aktiivihiilelle, sillä se tarvitsee pienemmän lämpötilan eikä sen valmistamiseen tarvita erillistä aktivointiprosessia (Tan et al. 2015).

Biohiilellä on myös todettu olevan muita hyötyjä, kuten maaperän parantaminen, jätteiden käsittely, ilmastonmuutoksen lieventäminen ja energian tuotto (Taylor 2010). Kuvassa 1 on esitetty biohiilen etuja.



Kuva 1 Biohiilen etuja maaperässä sekä ilmakehässä (International Biochar Initiative)

2.1 Biohiilen valmistus

Biohiiltä valmistetaan yleensä kuivapyrolyysillä. Pyrolyysi on termokemiallinen prosessi, jossa biomassa tai muu orgaaninen materiaali muutetaan bioöljyksi, biohiileksi sekä synteesikaasuksi. Pyrolyysit voidaan jakaa viipymäajan ja lämpötilan mukaan nopeaksi, keskinopeaksi sekä hitaaksi pyrolyysiksi. Nopeaa pyrolyysia käytetään yleensä bioöljyn tuottamiseen ja siinä viipymäaika on erittäin pieni, alle 2 s. Keskinopeassa ja hitaassa pyrolyysissa viipymäaika voi olla muutama minuutti, useampi tunti tai päivä. Suuren viipymäajan aikana ehtii syntyä enemmän kiinteää ainetta, minkä takia hidasta pyrolyysia käytetään useimmiten biohiilen valmistukseen. (Mohan, Pittman & Steele 2006, Brown 2009)

Pyrolyysilämpötilalla on suuri vaikutus biohiilen rakenteeseen ja sen ominaisuuksiin; suuremmalla lämpötilalla saadaan esim. suurempi ominaispinta-ala. Myös biohiilen alkuainejakauma muuttuu pyrolyysilämpötilan mukaan, esim. hiiltä on enemmän isommalla lämpötilalla. Lämpötilalla on vaikutus myös biohiilen saantoon, sillä suuremmalla lämpötilalla saanto pienenee huomattavasti. Lämpötilalla uskotaan myös olevan suuri vaikutus biohiilen adsorptiokykyyn. (Tan et al. 2015)

Yleiselle kuivapyrolyysille on olemassa myös toinen vaihtoehto. Märkäpyrolyysissa biomassa voi olla märkää, jolloin erillistä kuivausprosessia ei tarvita. Biomassa on usein märkää, joten erillinen kuivaus lisää prosessin kuluja. Prosessissa biomassa ja siihen sekoitettu vesi sijoitetaan suljettuun reaktoriin ja sen lämpötilaa nostetaan. Myös painetta nostetaan, jotta vesi pysyy nestemäisenä myös korkeammissa lämpötiloissa. Päätuotteet riippuvat lämpötilasta siten, että alle 250 °C biohiili on päätuote, 250-400 °C öljy tai neste on päätuote ja yli 400 °C erilaisia kaasuja syntyy eniten. (Cha et al. 2016)

2.2 Biohiilen rakenne

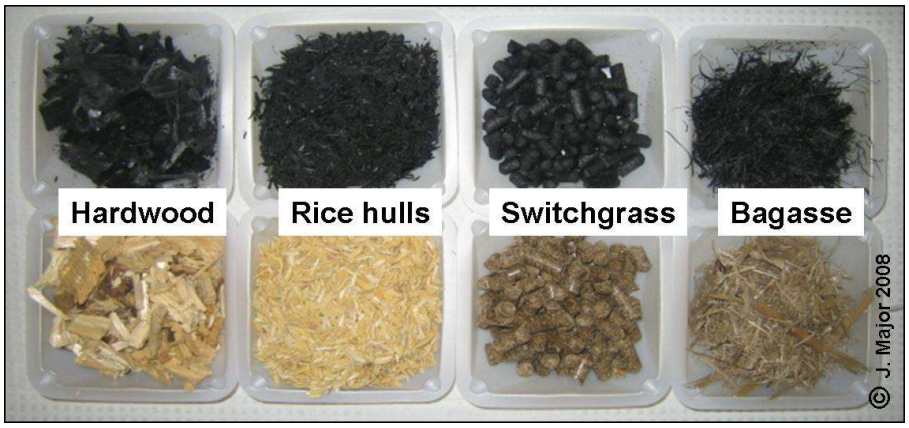
Biohiilen fysikaaliset ominaisuudet riippuvat alkuperäisestä biomassasta sekä siitä, miten biohiili on tehty. Koska biohiiltä voidaan tehdä useista erilaisista biomassoista, biohiilet voivat erota toisistaan fysikaalisesti paljonkin. Pyrolyysin parametrejä, jotka vaikuttavat biohiilen rakenteeseen, ovat lämmitysnopeus, paine, korkein käsittelylämpötila (HTT), reaktion viipymäaika, reaktioastia ja sen suuntautuminen sekä esim. sekoitus, esikäsittely (mm. kuivaus, kemiallinen aktivointi) ja jälkikäsittely (mm. murskaus, aktivointi). Näistä tärkeimmäksi

vaikuttavaksi tekijäksi on arvioitu olevan korkein käsittelylämpötila, koska lämpötila vaikuttaa eniten tärkeimpiin fysikaalisiin muutoksiin biomassassa. (Downie, Crosky & Munroe 2009)

Hiilipitoiset kiintoaineet sisältävät usein kiteisiä partikkeleita, jotka koostuvat grafiitin tyylisistä kerroksista, jotka eivät ole asettuneet riviin. Biohiilen rakenne on amorfinen mutta se sisältää joitain kiteisiä aromaattisia komponentteja. Biohiilessä on myös kompleksisia orgaanisia komponentteja ja mineraali komponentteja (epäorgaaninen tuhka). Näiden lisäksi biohiilessä on huokosia ja halkeamia. Pyrolyysi suurentaa ja tekee kiteisistä alueista järjestäytyneempiä ja tätä tapahtuu enemmän lämpötilaa nostettaessa. (Downie, Crosky & Munroe 2009)

Suurin osa biohiilen pinta-alasta on mikrohuokosia (<2 nm halkaisija) ja niillä on hyvä kyky adsorboida pieniä molekyylejä, kuten kaasuja ja liuottimia. Makrohuokosten (>50 nm halkaisija) pinta-ala biohiilessä on usein pienempi kuin mikrohuokosten. Makrohuokoset ovat tärkeitä maaperän parannukseen liittyen, sillä niiden avulla kasvillisuuden juuret pystyvät liikkumaan maan sisällä. Makrohiukkaset ovat myös hyviä paikkoja maaperän mikrobeille. (Downie, Crosky & Munroe 2009)

Biohiilen pinnan kemiassa on paljon vaihtelua useiden erilaisten biomassojen vuoksi. Pinnat voivat olla hydrofiilisia, hydrofobisia, happamia tai emäksisiä. Erilaisten aineiden adsorptio biohiileen riippuu pinnan ominaisuuksista (Amonette, Joseph 2009). Yleisesti biohiili on suurimmalta osaltaan aromaattista hiiltä, pienellä H/C -suhteella. Muita alkuaineita on vähemmän verrattuna hiileen. (Krull et al. 2009). Kuvassa 2 on esitetty erilaisia biohiiliä ja niiden raaka-aineita. Kuvasta näkee hyvin, miten erilaisia biohiilet voivat olla riippuen raaka-aineesta.



Kuva 2 Biohiiliä erilaisista raaka-aineista, vasemmalta oikealle: lehtipuu, riisin kuoria, lännenhirssi (Panicum virgatum) ja sokeriruokojäte. (International Biochar Initiative)

3 SUODATINRATKAISUT

Biohiiltä voidaan soveltaa samoihin kohteisiin kuten aktiivihiiltä. Biohiili on kustannustehokkaampi vaihtoehto aktiivihiilelle, sillä aktiivihiiltä pitää polton jälkeen vielä käsitellä kemiallisesti tai fysikaalisesti. Biohiiltä ei tarvitse erikseen aktivoida vaan se voidaan käyttää sellaisenaan, mikä tekee siitä edullisemman vaihtoehdon pitkällä aikavälillä. Aktiivihiilifiltereitä käytetään paljon ja niitä on myös myynnissä sekä veden että ilman puhdistukseen. Aktiivihiiltä käytetään myös esimerkiksi tupakkatuotteiden filtereissä. Suodattimet ovat usein erilaisia putkia, joihin hiiltä on pakattu. Putken läpi johdetaan puhdistettava fluidi ja siitä adsorboituu hiileen mm. ravinteita ja metalleja. Joissain putkissa on myös muita kerroksia kuten hiekkaa, soraa tai muuta komponenttia.

Karosto et al. tekivät pilottikokeita luonnossa erilaisilla suodatinratkaisuilla. Yhteen kohteeseen tehtiin kunnostusojitus, johon rakennettiin suodatin biohiilestä. Biohiiltä oli noin grillihiilibrikettien kokoisina paloina muoviverkosta tehdyn pussin sisällä. Puusta ja metalliverkosta tehtiin rakenteet ojan molemmin puolin pitämään pussit paikallaan. Vesi kulkeutui valuma-alueelleen ojan kautta ja suodattimen läpi. Vettä kuitenkin patoutui paljon suodattimen eteen ja suodatin purettiin ennen kuin tuloksia sen toiminnasta saatiin. (Karosto et al. 2016) Tällainen ratkaisu suodattimeen voisi olla sopiva juurikin ojiin ja esimerkiksi hulevesikosteikon jälkeen. Veden patoutumiseen kuitenkin pitäisi keksiä parempi ratkaisu. Veden pitäisi päästä kulkemaan tarpeeksi nopeasti suodattimen läpi, jottei alueella tulvisi. Veden viipymäaikaa voitaisiin myös ehkä lisätä esimerkiksi hulevesikosteikon avulla niin, että vettä tulee suodattimeen vähemmän kerrallaan.

Toinen suodatinratkaisu, jota Karosto et al. testasivat, oli putken kautta toimiva suodatin. Laskuojaan rakennettiin maapato, jonka läpi johdettiin rumpuputki. Vesi johdettiin putken sisälle ja siitä suursäkkiin, jonka sisällä suodattimena oli palaturvetta. Säkin toisessa päässä oli toinen rumpuputki, jota pitkin vesi ohjautui pois suodattimesta. Toimintaperiaatteena ratkaisussa oli, että maapato patoaisi suolta tulevaa vettä ja ohjaisi sen suursäkkiin putken kautta. Säkissä vesi kulkeutui noin metrin matkan turpeen läpi ja poistui toisesta putkesta suodatettuna. (Karosto et al. 2016) Tähänkin ratkaisuun voitaisiin hyvin soveltaa myös biohiiltä turpeen sijaan.

4 KÄYTTÖKOHTEET

Aikaisempaa tutkimusta biohiileen liittyen on tehty lähinnä sen sovellutuksesta maan parannukseen ja ympäristön kohennukseen. Biohiilen on tutkittu parantavan maa-aineksen ominaisuuksia, ja kasvien kasvua. Lehmann et al. (2011) tutkivat biohiilen vaikutuksia maaperään ja sen eliöstöön. Beesley et al. (2011) taas tutkivat biohiilen lisäyksen vaikutusta erityisesti saastuneeseen maaperään. Jeffery et al. (2011) keskittyivät tutkimuksessaan biohiilen vaikutukseen maaperän sadontuotantokykyyn. Gurwick et al. (2013) taas tutkivat biohiilen vaikutusta ilmastonmuutokseen.

Erilaisten aineiden adsorptiota vedestä on tutkittu hieman vähemmän. Chen et al. (2012) tutkivat erilaisten orgaanisten saasteiden adsorptiota vedestä. Cao et al. (2009) sekä Liu & Zhang (2009) tutkivat lyijyn ja atrasiinin adsorptiota biohiileen. Li et al. (2013) tutkivat kuparin ja Xu, Cao & Zhao (2013) tutkivat erilaisten raskasmetallien adsorptiota vedestä. Muiden metallien adsorptiota biohiilen on tutkinut myös Kim et al. (2013) sekä Chen et al. (2011).

4.1 Maanparannus

Biohiilen vaikutuksia maanparannuksessa on tutkittu viime vuosina paljon. Positiivia vaikutuksia on saatu erityisesti maan sadontuotantokykyyn, ravinteiden pidättymiseen maassa, maan vesitalouteen ja maatalouden aiheuttamien kasvihuonepäästöjen vähenemiseen (Lehmann et al. 2003). Maanparannuksella pyritään vähentämään ravinteiden huuhtoutumista valumavesien mukana alapuolisiin vesistöihin. Ravinteiden huuhtoutumisen väheneminen hyödyttää sekä viljelijöitä että vesistöjä. Se mikä ei huuhtoudu vesistöihin on paremmin viljelmien käytössä.

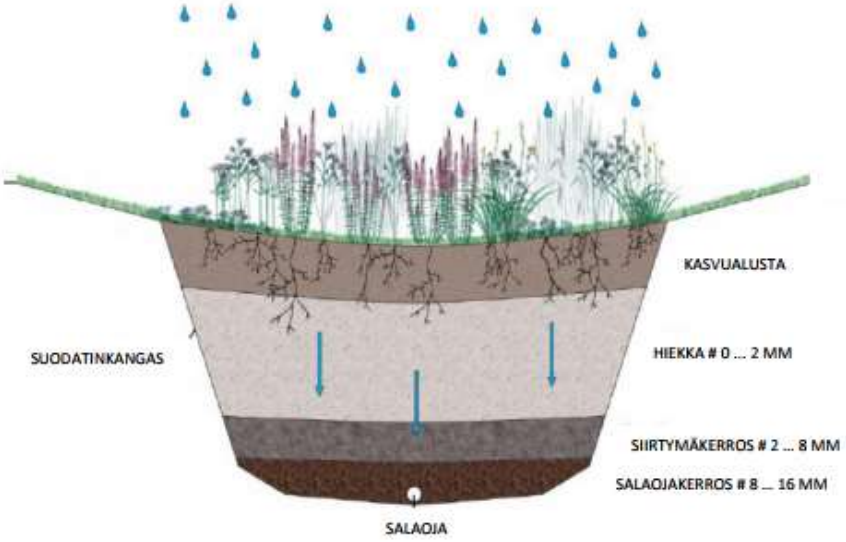
Ominaispinta-ala ja huokoisuus vaikuttavat maan veden ja ravinteiden pidätyskykyyn. Biohiilen lisäys maaperään maanparannusaineena lisää maan ominaispinta-alaa sekä parantaa huokoisuutta ja vaikuttaa siten parantavasti maan ominaisuuksiin. Biohiilen suhteellisen korkea kationinvaihtokapasiteetti voi nostaa maan kationinvaihtokapasiteettia ja biohiilen emäksisyys usein nostaa maan pH:ta. Nämä vaikutukset maassa saattavat vaikuttaa myös ravinteiden saatavuuteen ja ravinteiden huuhtoutumiseen. (Kettunen & Saarnio 2014)

4.2 Hulevesien puhdistus

Hulevesiksi kutsutaan rakennetuilla alueilla erilaisille vettä läpäisemättömille pinnoille, kuten rakennusten katoille tai maan pinnalle, kertyviä ja poisjohdettavia sade- ja sulamisvesiä. Hulevesissä on usein kiintoaineita, ravinteita, suolistoperäisiä bakteereja ja metalleja. Hulevesien laatuun vaikuttaa esimerkiksi maankäyttö ja käytetyt rakennusmateriaalit. Hulevesiä on tärkeää hallita ja puhdistaa, koska ne voivat aiheuttaa tulvia ja niiden sisältämät haitta-aineet voivat vaikuttaa esimerkiksi vesistöjen laatuun. (Kasvio et al. 2016)

Hulevesien puhdistukseen on rakennettu kosteikkoja, jotka ovat kasvillisuuden ja veden peittämiä alueita. Kosteikkojen avulla voidaan tasata virtaamia, mikä ehkäisee eroosiota ja tulvimista alapuolisissa vesistöissä. Kosteikot myös parantavat veden laatua, sillä osa haitta-aineista on kiinnittynyt kiintoaineeseen, joka laskeutuu kosteikon pohjalle kiintoaineen sedimentoituessa. Kosteikossa oleva kasvillisuus ja muu eliöstö pystyy myös sitomaan itseensä ravinteita ja epäpuhtauksia vedestä. (Kasvio et al. 2016) Biohiiltä voitaisiin soveltaa kosteikkojen toiminnan tehostamiseen esimerkiksi johtamalla vesi biohiilisuodatin putken läpi kosteikkoon tai lisäämällä sitä kosteikon pohjalla olevaan maa-ainekseen.

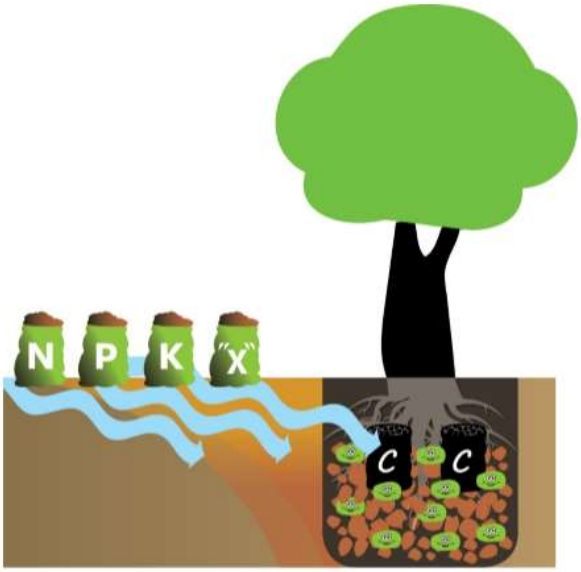
Yksi yleisimmin käytetyistä hulevesien hallintamenetelmistä on biosuodatus. Siinä hulevesi puhdistuu, kun sitä suodatetaan maakerrosten läpi painanteessa tai maan alle rakennetussa suodatuskammiossa. Biosuodatusalueilla on erilaisia kerroksia maa-ainesta, jotka pidättävät hyvin vesien haitta-aineita. Alueilla on usein myös kasvillisuutta, joka voi käyttää ravinteita hyödykseen. Biosuodatusalueiden etuna verrattuna kosteikkoihin on se, että ne tarvitsevat paljon pienemmän pinta-alan. (Kasvio et al. 2016). Biosuodatusalueeseen olisi helppoa lisätä kerros biohiiltä, joka saattaisi lisätä veden puhdistusta sekä kasvillisuuden kasvua. Kuvassa 3 on esitetty biosuodatusalueen periaatekuva. Biohiilen lisäys esimerkiksi kasvatusalustan ja hiekkakerroksen väliin voisi lisätä suodattimen kykyä pidättää ravinteita ja kasvien kasvua.



Kuva 3 Biosuodatusalueen periaatekuva. Biohiilen lisäys esimerkiksi kasvualustan ja hiekan väliin saattaa lisätä sekä suodatetun veden puhtautta että kasvien kasvua. (Kasvio et al. 2016)

4.3 Tukholmassa rakennetut kasvualustat

Tukholmassa on yhdistetty hulevesien puhdistus ja kasvualustat Pajupoikien mukaan. Pajupojat on suomalainen yritys, joka valmistaa biohiiltä erityisesti pajusta erilaisiin tarkoituksiin. Tukholmassa puilla oli kasvuongelmia, koska niitä ympäröi läpäisemättömiä pintoja ja sadevesi johdettiin putkia pitkin pois sekä hulevesikaivoihin. Kaupunkiin on siis rakennettu puille kasvualustoja, joissa on biohiilen lisäksi kiviainesta tai kierrätysbetonia. Hulevedestä imeytyy ravinteita biohiileen, jotka puut voivat käyttää. Samalla hulevesi siis puhdistuu ja puiden kasvu tehostuu. Biohiiltä on lisätty kasvualustaan yleensä noin 10-15 tilavuus-%. (Pajupojat) Kuvassa 4 on esitetty Tukholmassa käytetyn mallin periaate.



Kuva 4 Biohiilen käyttö kasvualustassa Tukholmassa. Biohiiltä on kerroksena kasvualustassa, jossa se pidättää ravinteita hulevedestä ja näin edistää puiden kasvua. (Pajupojat)

Pajupojat ovat myös aloittaneet biohiilen käytön suoto- ja valumavesien puhdistukseen. Heidän patentoimansa biohiilipuhdistamo perustuu Iowan yliopiston ”wood chip” -biosuodattimeen. Biosuodattimessa on käytetty haketta, joka puhdistaa typpeä, fosforia sekä kiintoainetta vedestä. Pajupoikien patentoimassa ratkaisussa hakkeen sijaan biosuodattimessa käytetään puuhakkeen ja biohiilen seosta. Biohiileen voidaan myös yhdistää mikrobeja, jotka tehostavat ravinteiden sitoutumista. Ratkaisu soveltuu parhaiten maa- ja metsätalouden valumiin tai muille suuremmille valuma-alueille. (Pajupojat)

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Kokeellisessa osassa tutkittiin ravinteiden ja metallien pidättymistä erilaisiin hiilisuodattimiin. Kokeet suoritettiin kahdessa osassa. Ensin tehtiin maa-ainessuodatinkokeet, joissa hiilen lisäksi oli hiekkaa. Maa-aineskokeilla haluttiin simuloida mahdollisesti luontoon tulevaa suodatinkenttää, jossa biohiiltä olisi kerroksena muiden suodatinmateriaalien välissä. Tämän jälkeen tehtiin kolonnikokeet, joissa kolonnin sisällä oli vain hiiltä. Kokeissa luonnonvettä suodatettiin suodattimien läpi ja analysoitiin näytteistä ravinteet sekä metallit.

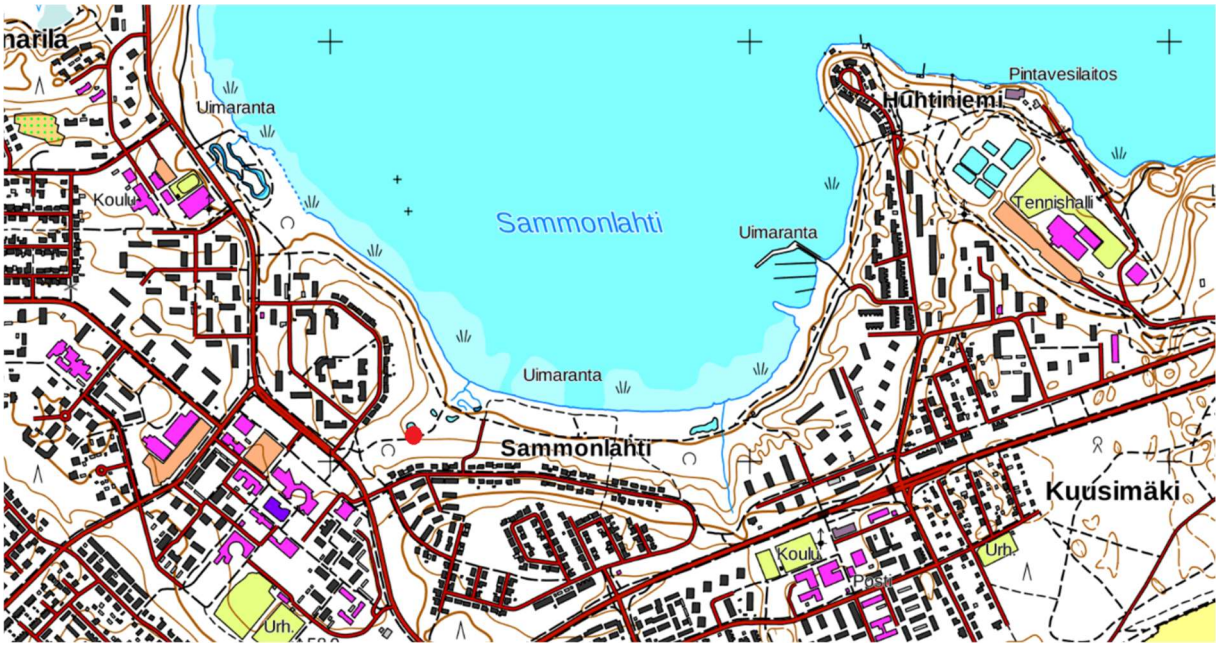
5.1 Suodattimissa käytetyt adsorbentit ja materiaalit

Suodattimissa käytettiin kiinteinä materiaaleina biohiiltä, aktiivihiiltä sekä shungiittia. Maa-aineskokeissa suodattimessa oli myös hiekkaa. Maa-aineskokeissa käytettiin kahteen eri kokoon jauhettua biohiiltä sekä aktiivihiiltä. Kolonnikokeissa taas biohiilen ja aktiivihiilen lisäksi käytettiin shungiittia sekä EM (effective microorganism) keraamista jauhetta. Biohiili oli Pajupoikien valmistamaa biohiiltä, jonka raaka-aineena oli paju. Aktiivihiili oli Merckin valmistamaa erittäin hienoksi jauhettua aktiivihiiltä. Hiekka oli puhallushiekkaa, jonka partikkelikoko oli 0,1-0,6 mm. Shungiitin partikkelikoko oli 0,5-1 mm. EM keraaminen jauhe oli Multikaftin valmistamaa.

Kokeissa käytettiin luonnon vesiä näytteinä. Näytteet haettiin 25.1.2018 Taipalsaaren Haikkaanlahden Heikkolan ojasta sekä Sammonlahden hulevesikosteikon ylimmästä altaasta. Heikkolan ojan vesi oli ruskeaa ja näytteeseen tuli mukaan myös hieman kiintoainetta, jota saattoi tulla näytteeseen pohjakosketuksen takia. Seurantatietoa Heikkolan kosteikosta on vuodesta 2014 alkaen ja sen kokonaistyppipitoisuus on ollut 80-2400 µg/l ja kokonaisfosforipitoisuus on ollut 70-230 µg/l. Otetusta näytteestä ei mitattu kokonaistyppeä, mutta nitraattia oli 3100 µg/l. Kokonaisfosforin pitoisuus taas oli 49,8 µg/l. Kuvassa 5 on karttakuva Heikkolan ojasta.

Kuva 5 Karttakuva Taipalsaaren Haikkaanlahden Heikkolan ojasta. Näytteenottopaikka merkattu punaisella ympyrällä. (Karttapaikka)

Sammonlahden hulevesikosteikosta vesi haettiin ylimmästä altaasta. Vesi oli kirkasta, eikä allas ollut jäässä, vaikka ennen näytteenottoa oli ollut useita pakkaspäiviä. Sammonlahden hulevesikosteikosta on myös seurantatietoa vuodesta 2014 alkaen. Siellä kokonaistyppipitoisuus on ollut 570-2600 µg/l ja kokonaisfosforipitoisuus on ollut 5-96 µg/l. Näytteestä ei mitattu kokonaistyppeä, mutta nitraattia oli 8500 µg/l, joka on paljon enemmän kuin olisi voinut odottaa. Kuvassa 6 on karttakuva Sammonlahden hulevesikosteikosta.



Kuva 6 Karttakuva Sammonlahden hulevesikosteikosta. Näytteenottopaikka merkitty punaisella ympyrällä. (Karttapaikka)

5.1.1 Shungiitti

Kolonnikokeissa käytettiin shungiittia, joka on luonnollinen epäorgaaninen materiaali, joka sisältää hiiltä ja mineraaleja (Shalimov et al. 2004). Sitä on löydetty paljon Venäjältä läheltä Shungan kylää (Melezhik, Filippov & Romashkin 2004) ja sen pääkomponentti on kiteetön hiili, jota voi olla jopa 99 % (Shalimov et al. 2004). Shungiitilla on fullereenin tapainen rakenne ja se sisältää monia mikrokiteitä kuten kiillettä, kvartsia, albiittia ja muita mineraaleja. Näiden ominaisuuksien takia shungiitti on luonnollinen komposiitti ja sillä odotetaan olevan ainutlaatuisia adsorptiokykyjä. (Shalimov et al. 2004). Shungiittia otettiin mukaan kokeelliseen osaan, koska se on luonnollinen materiaali, jolla on samankaltaisia ominaisuuksia kuin biohiilellä. Haluttiin tarkastella, miten hyvin shungiitti pystyy adsorboimaan ravinteita verrattuna biohiileen.

5.1.2 EM keraaminen jauhe

Yhdessä kolonnikokeessa käytettiin EM keraamista jauhetta. Keraaminen jauhe on savea, jota on käsitelty mikro-organismeilla ja sitten poltettu sekä jauhettu jauheeksi. Jauhetta voidaan käyttää mm. maanparannukseen, kompostin aktivoimiseen ja maaperän fermentaation tehostamiseen. EM aktiiviliuosta voidaan käyttää jauheen kanssa. Jauhe voi myös parantaa veden laatua. (Viidakkotohtori) Erityisen kiinnostuneita oltiin siitä, miten keraaminen jauhe toimii shungiitin kanssa, joten yhdessä kolonnikokeessa shungiitin sekaan sekoitettiin keraamista jauhetta. Ennen kokeiden aloittamista keraamiselle jauheelle tehtiin koe, jossa testattiin, herääkö jauhe yksinään vai pitääkö siihen lisätä aktiiviliuosta. Koetta varten valmistettiin liuosta, jossa oli 10 ppm nitraattia ja 10 ppm fosfaattia. Yhteen dekantteriin lisättiin 10 g jauhetta sekä 100 ml valmistettua liuosta. Toiseen lasiin lisättiin saman verran jauhetta sekä siihen aktiiviliuosta siten, että jauhe kastui, ja 100 ml vettä. Liuosten annettiin olla 24 tuntia, jonka jälkeen niistä otettiin näytteet ja ne analysoitiin. Analysoinnin perusteella sekä nitraatti- että fosfaattipitoisuudet olivat laskeneet molemmissa liuoksissa. Keraaminen jauhe oli siis herännyt myös ilman aktiiviliuosta, joten varsinaisissa kokeissa käytettiin pelkkää jauhetta ilman aktiiviliuosta.

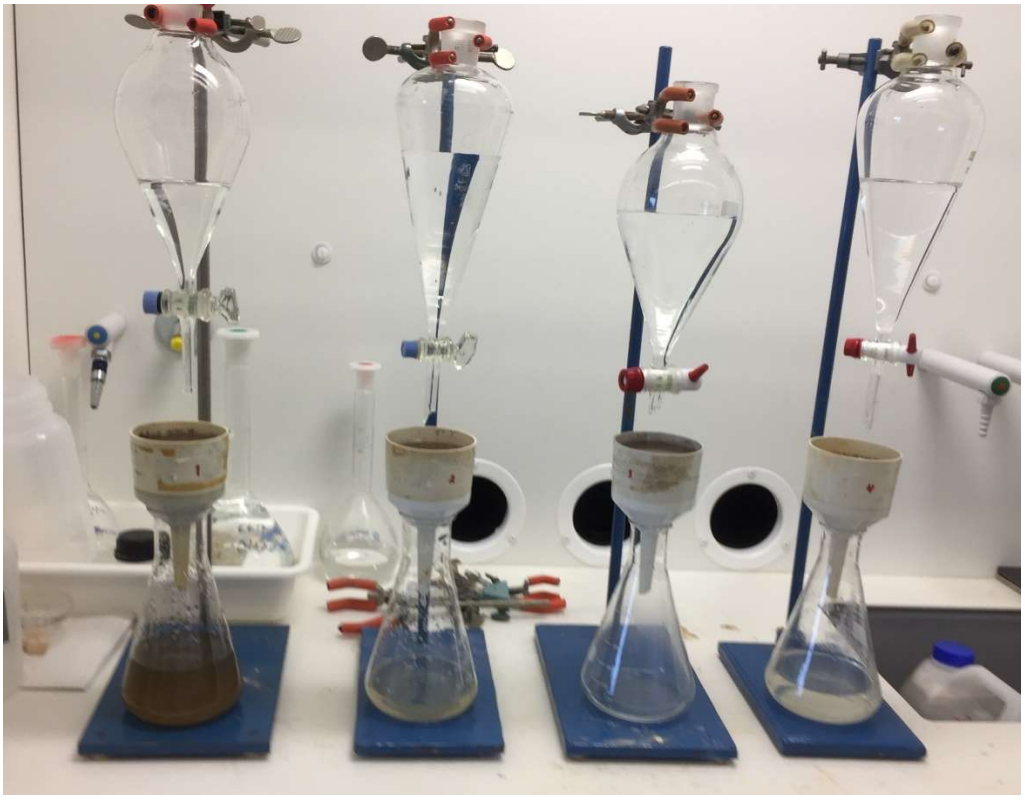
5.2 Suodattimet

Kokeet suoritettiin kahdessa osassa, ensin maa-ainessuodatinkokeet ja sen jälkeen kolonnikokeet. Maa-ainessuodattimet tehtiin büchner-suppiloon siten, että suppilon pohjalle laitettiin suodatinpaperi ja sen päälle kaksi kerrosta hiekkaa, joiden välissä oli kerros hiiltä. Hiilenä maa-aineskokeissa käytettiin kahteen eri kokoon jauhettua biohiiltä sekä hienoksi jauhettua aktiivihiiltä. Biohiili oli aluksi suhteellisen isoina partikkeleina, joten sitä jauhettiin samaan kokoluokkaan aktiivihiilen kanssa. Toinen biohiili jauhettiin hienoksi jauheeksi ja toinen jätettiin hieman isommiksi partikkeleiksi. Lisäksi tehtiin koe ilman hiiltä pelkällä hiekalla, jotta nähtiin kuinka paljon hiekka itsessään pidättää ravinteita. Kokeisiin käytetyt hiilet ja niiden määrät on koottu taulukkoon I. Aktiivihiiltä on massana vähemmän, koska haluttiin, että kokeet kestäisivät ajallisesti suunnilleen saman verran. Jos aktiivihiiltä olisi ollut sama määrä kuin biohiiltä, kokeessa olisi kestänyt paljon kauemmin.

Taulukko I Maa-aineskokeissa käytetyt materiaalit ja niiden massat. Suodattimeen tuli pohjalle 60 g puhallushiekkaa, tämän päälle hiili ja sitten vielä 65 g hiekkaa. Kokeissa käytettiin Heikkolan ojan vettä.

koe	käytetty hiili	hiilen massa, g
1	hieno biohiili	14
2	karkea biohiili	14
3	aktiivihiili	3
4	pelkkä hiekka	-

Vesi johdettiin suodattimen päälle erotussuppilon kautta. Erotussuppilo valittiin tähän, koska sen avulla veden tuloa voidaan säätää niin että vettä tulee tipoittain suodattimeen. Kuvassa 7 on esitetty koejärjestelyt.



Kuva 7 Maa-aineskokeiden koejärjestelyt. Oikealta vasemmalle suodattimissa on hieno biohiili, karkea biohiili, aktiivihiili ja pelkkä hiekka. Meneillään on suodattimien pesu puhdas vedellä.

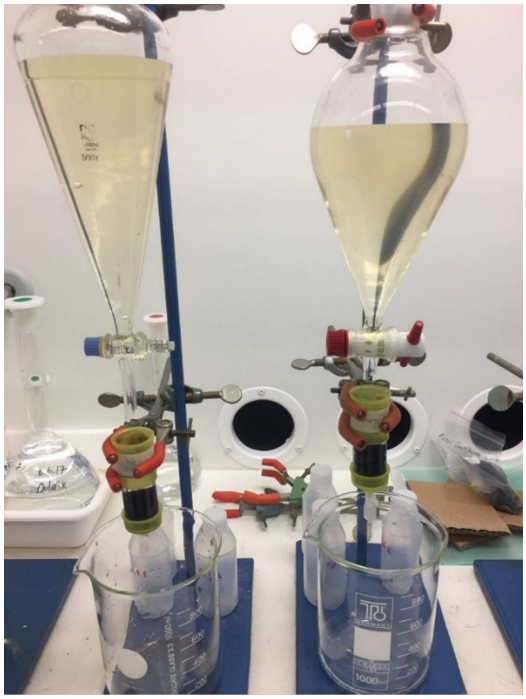
Kolonnikokeissa muoviseen kolonniin laitettiin hiiltä ja sen läpi johdettiin vettä. Kokeissa materiaaleina käytettiin biohiiltä, aktiivihiiltä sekä shungiittia. Lisäksi tehtiin yksi koe, jossa oli shungiitin lisäksi EM keraamista jauhetta. Kokeita tehtiin sekä Taipalsaaren että Sammonlahden vedellä, jolloin kokeita oli yhteensä seitsemän. Vesiin lisättiin

kaliumdivetyfosfaattia (KH_2PO_4) noin 1 ppm, koska haluttiin nähdä paremmin, miten suodattimet pidättävät fosfaattia. Kokeissa käytetyt hiilet ja niiden massat sekä käytetyt vedet on koottu taulukkoon II. Shungiittia on massana enemmän, koska kolonniin haluttiin noin 2-3 cm suodatinkerros. Jos shungiittia olisi ollut sama massa kuin biohiiltä, kerros olisi ollut todella ohut.

Taulukko II Kolonnikokeissa käytetyt hiilet ja niiden massat sekä kokeissa käytetyt vedet.

koe	hiili	hiilen massa, g	käytetty vesi
1	biohiili	4	Heikkola
2	aktiivihiili	4	
3	shungiitti	15	
4	shungiitti + EM	15+1,5	
5	biohiili	4	Sammonlahti
6	aktiivihiili	4	
7	shungiitti	15	

Vesi johdettiin kolonneihin samalla tavalla erotussuppilon kautta, jotta vesi menisi suodattimen läpi tasaisesti. Osassa kolonneista oli myös säätö alhaalla, jonka avulla veden kosketusaikaa hiilen kanssa voitiin säätää. Kaikista vesi ei tullut läpi niin nopeasti, joten säätöä ei tarvittu. Kuvassa 8 on esitetty koejärjestely, josta myös näkee, että biohiiltä ja shungiittia on aika lailla yhtä paksu kerros kolonneissa.



Kuva 8 Kolonnikokeiden koejärjestelyt. Oikealla biohiilisuodatin ja vasemmalla shungiittisuodatin. Käytetty vesi on Heikkolan ojan vettä.

5.3 Kokeiden suoritus

Maa-aineskokeissa käytettiin Taipalsaaren Haikkaanlahden Heikkolan ojan vettä. Jokaiseen kokeeseen vettä mitattiin 750 g. Ennen varsinaisten kokeiden aloitusta suodattimet pestiin puhdasvedellä. Aluksi vettä laitettiin suodattimen päälle kerros, johon vettä sitten tippui tippa kerrallaan. Näin tehtiin, jotta vesi menisi suhteellisen tasaisesti koko suodattimen läpi. Näytevettä kierrätettiin suodattimen läpi kolmesti, jotta nähtäisiin, tapahtuuko adsorboituminen heti vai vaatiiko se pidemmän vaikutusajan. Näytteitä suodatuksen aikana otettiin kolme ja neljäs, kun koe loppui. Ensimmäinen näyte otettiin, kun noin puolet mitatusta vedestä oli mennyt suodattimen läpi, toinen näyte otettiin, kun kaikki vesi oli mennyt suodattimen läpi kerran. Tässä välissä suodattimet kuivuivat yön yli ja kolmas näyte otettiin seuraavana päivänä, kun kaikki vesi oli suodatettu suodattimen läpi toisen kerran. Neljäs näyte otettiin, kun kaikki vesi oli suodatettu kolmannen kerran.

Kolonnikokeissa käytettiin sekä Heikkolan ojan että Sammonlahden hulevesikosteikon vettä. Vettä mitattiin jokaiseen kokeeseen saman verran kuin maa-ainekokeissa eli 750 g. Vesi johdettiin kolonniin myös samalla tavalla erotussuppilon kautta, jotta vesi saatiin kolonniin tasaisesti. Suodattimet pestiin taas puhdasvedellä ennen varsinaisten kokeiden aloitusta. Kokeiden alkaessa vettä laskettiin suodattimeen sen verran, että sen pinnalle tuli pieni kerros vettä. Tähän sitten säädettiin vettä tippumaan tippa kerrallaan suodattimen päälle. Kokeiden alettua ensimmäinen näyte otettiin, kun vettä oli suodatettu 100 ml. Toinen näyte otettiin 300 ml ja kolmas näyte, kun kaikki vesi oli suodatettu suodattimen läpi.

Aktiivihiilikokeen alettua huomattiin, että vettä tuli kolonnista läpi todella hitaasti. Koska aktiivihiili on niin hienoa jauhetta, se todennäköisesti tukki kolonnissa olevan suodatinpaperin, jolloin vettä ei päässyt siitä läpi. Tällöin kokeen tekemisessä olisi kestänyt paljon kauemmin kuin muissa, joten päätettiin kokeilla toista koejärjestelyä sen kanssa. Samaan määrään vettä lisättiin suoraan sama massa aktiivihiiltä ja se laitettiin ravistelijaan. Ravistelijassa vesi oli ensin tunnin, jonka jälkeen otettiin ensimmäinen näyte. Tämän jälkeen vesi laitettiin ravistelijaan vielä kahdeksi tunniksi ja sen jälkeen annettiin hiilen laskeutua hetki, jonka jälkeen otettiin toinen näyte. Kolmas näyte otettiin vielä seuraavana aamuna näytteen oltua yön yli pöydällä, jotta hiilellä oli suunnilleen saman verran kosketusaikaa veden kanssa.

5.4 Analyyttiset menetelmät

Kokeista otettujen näytteiden analysointiin käytettiin ionikromatografia (IC, ion chromatography), induktiivisesti kytkettyä plasmaa (ICP-MS, Inductively coupled plasma) sekä pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM, scanning electron microscope). IC:llä ja ICP:llä analysoitiin vesinäytteistä ravinteita ja metalleja. SEM:llä katsottiin eri hiilten rakenteita ja huokoisuuksia ennen ja jälkeen suodatuksen.

Ionikromatografia on nestekromatografian muoto ja sitä käytetään usein vesien analyysiin. Sillä voidaan mitata erilaisten anionien sekä kationien konsentraatioita nestemäisistä näytteistä. IC erottaa erilaiset ionit riippuen siitä, miten ne reagoivat hartsin kanssa. Näyte menee paineistetun kromatografisen kolonnin läpi, jolloin ioneja absorboituu kolonnin rakenneosiin. Absorboidut ionit alkavat erottua kolonnista, kun sen läpi johdetaan uuttoliuosta, jota sanotaan eluentiksi. Eri ionien retentioajat määräävät, mitä ainetta on kyseessä ja sen konsentraation. Tässä työssä käytettiin IC:tä havaitsemaan liuoksesta kloridi, nitraatti, nitriitti, fosfaatti ja sulfaatti. Käytetty laite oli Thermo Scientificin Dionex ICS-1100. Eluenttina käytettiin anionieluenttia, jossa oli 4,5 mM Na_2CO_3 ja 1,4 mM $NaHCO_3$. Lämpötilana oli 30 °C, tilavuusvirtana 1,2 mL/min ja virta 31 mA. Kalibrointiliuoksia valmistettiin 1000 ppm lähtöliuoksista kuusi kappaletta. Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat kloridin ja nitriitin osalta 0,1, 0,5, 3, 5, 7 ja 10 ppm. Nitraatin, fosfaatin ja sulfaatin osalta pitoisuudet olivat 0,1, 0,5, 3, 10, 20 ja 30 ppm. Analysointia varten näytteet suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella. (SERC, Microbial Life)

Induktiivisesti kytketty plasma on tekniikka, jota voidaan käyttää erilaisten aineiden konsentraation määrittämiseen. ICP-MS:ssa induktiivisesti kytketty plasma aiheuttaa atomien ja ionien virittymisen. Ionit kulkeutuvat massaspektrometrille, joka erottelee eri aineet perustuen massan ja varauksen suhteeseen. Plasmaa voidaan luoda ohjaamalla energiaa sopivaan kaasuun, joka on yleensä argonia. Plasma syntyy liekin yläosaan, kun sähkövirtaa johdetaan magneettikentän läpi. Tässä työssä ICP:tä käytettiin analysoimaan näytteistä metalleja sekä kokonaisfosfori, boori ja rikki. Ennen analysoinnin alkua luotiin kaksi kalibrointisettiä, joissa molemmissa oli seitsemän kalibrointiliuosta. Ensimmäiseen kalibrointisettiin laitettiin booria ja fosforia pitoisuudet 2, 10, 20, 50, 100, 200 ja 500 ppb. Näihin lisättiin vielä rikkiä pitoisuudet 2, 5, 10, 15 ja 20 ppm. Kahdessa viimeisessä liuoksessa ei siis ollut ollenkaan rikkiä. Toiseen kalibrointisettiin laimennettiin multi-liuosta, jossa oli

metalleja, kuten Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb. Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ja 500 ppb. (Linde Group)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla katsottiin kokeissa käytettyjen hiilten huokoisuuksia ja sitä, miten ne muuttuivat veden suodatuksen takia. SEM käyttää suurienergisiä elektroneja, jotka pyyhkäisevät näytteen pintaa. Elektronien ja näytteen väliset vuorovaikutukset lähettävät signaaleja, joiden avulla saadaan tietoa näytteen rakenteesta, koostumuksesta ja kiteisyydestä. Dataa kerätään näytteen valitulta alueelta ja siitä voidaan saada kaksiulotteinen kuva. (SERC, Geochemical Instrumentation and Analysis)

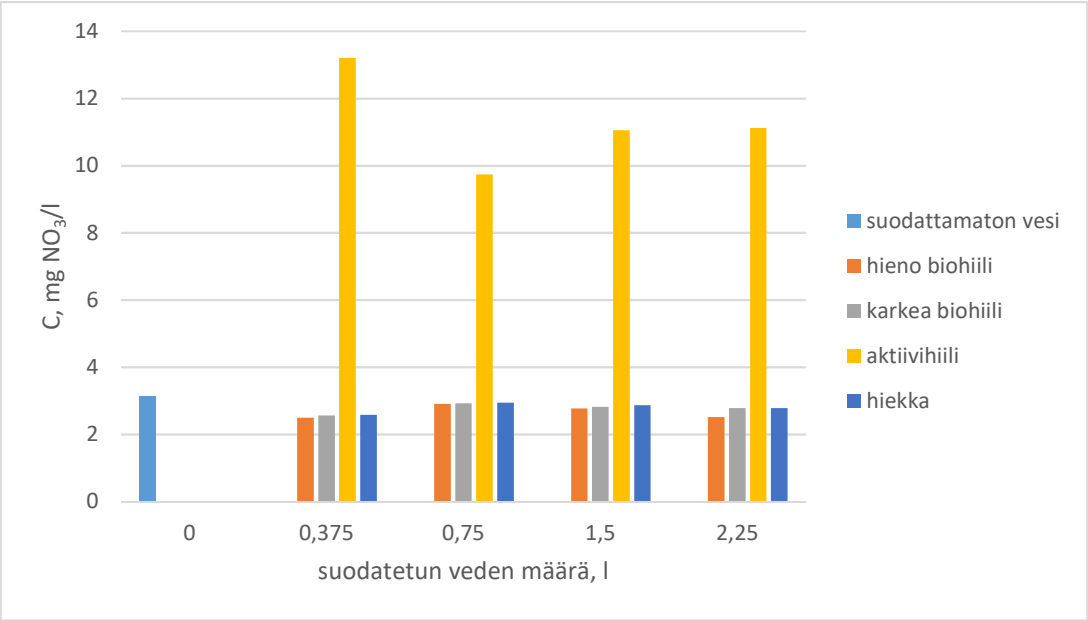
6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Maa-aineskokeissa huomattiin, että pesuvaiheessa erityisesti hienoksi jauhetusta biohiilestä irtosi veteen kiintoaineitta, joka lisäsi veden sameutta. Kuten kuvasta 7 voidaan nähdä, hienon biohiilisuodattimen läpi tullut puhdas vesi on erittäin tummaa. Suurin osa sameudesta kuitenkin todennäköisesti lähti pesun aikana pois, sillä itse kokeissa sameutta ei näkynyt niin paljon kuin pesussa. Heikkolan ojan vesi oli alun perin ravinteikasta ja oranssia. Kokeiden jälkeen vesi oli edelleen suhteellisen tummaa biohiilisuodattimien kohdalla. Aktiivihiilen kohdalla vesi oli erittäin kirkasta ja hiekan jälkeen vain vähän kellertävää. Kuvassa 9 on esitetty kuvat vesistä ennen ja jälkeen suodatusten.

Kuva 9 Vedet ennen suodatusta ja maa-ainessuodattimien jälkeen. Oikealta vasemmalle: suodattamaton vesi, hienon biohiilisuodattimen jälkeen, karkean biohiilisuodattimen jälkeen, aktiivihiilisuodattimen jälkeen ja hiekkasuodattimen jälkeen.

Kuvasta 9 voidaan nähdä erot suodatuksen jälkeen. Ennen suodatusta vedessä oli hieman kiintoainetta, jota ei enää näy suodatuksien jälkeisissä kuvissa. Biohiilisuodattimista on lähtenyt hieman väriä veteen, joka voidaan nähdä kuvasta hyvin.

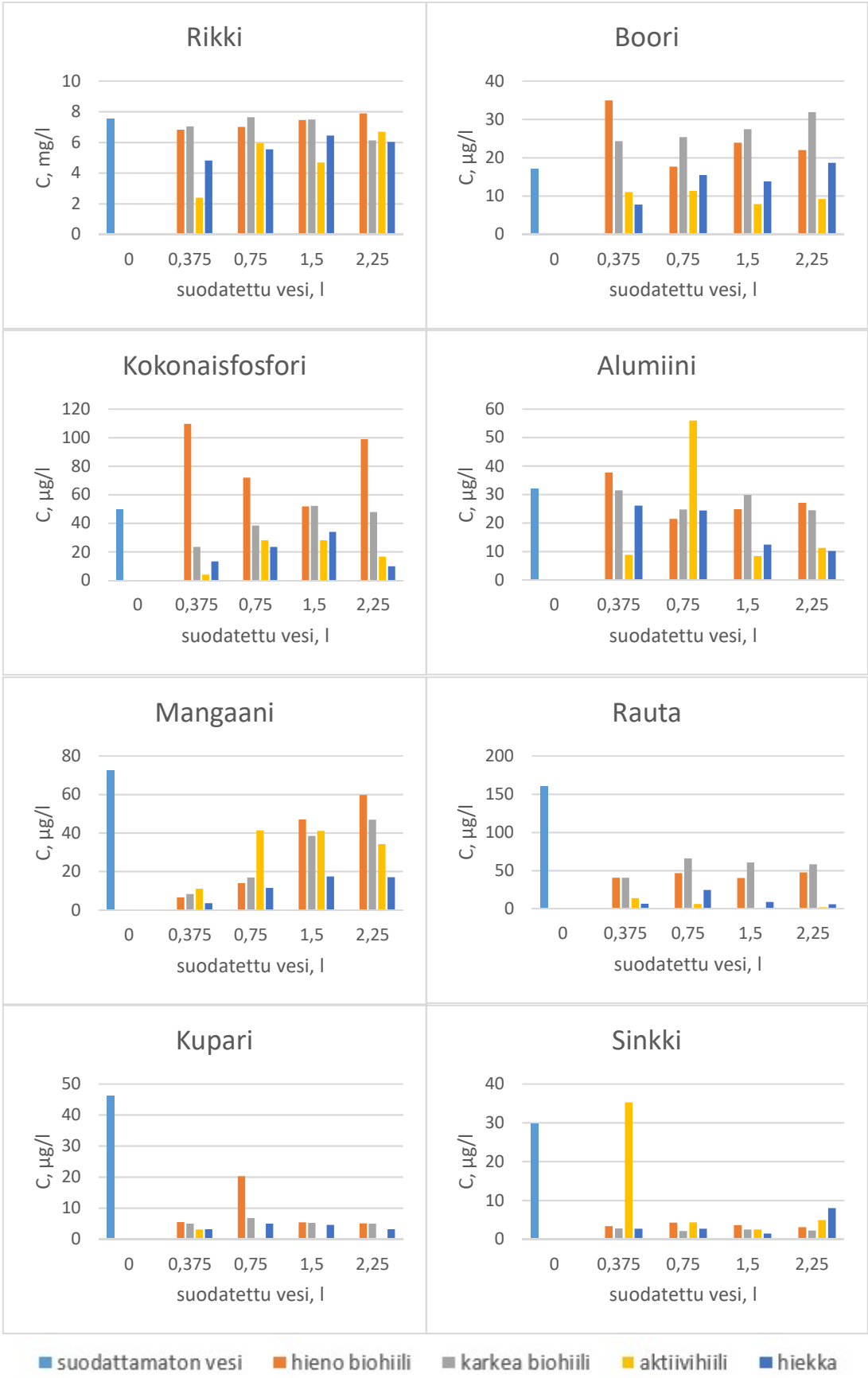
Maa-aineskokeiden IC analyyseissa kloridin ja sulfaatin osalta eroa suodatuksen jälkeen verrattuna alkuperäiseen ei juurikaan ollut. Nitriittiä ja fosfaattia ei ollut tai oli niin pieni määrä, että niitä ei pystytty toteamaan. Nitraatin osalta erot olivat myös hyvin pienet biohiilisuodattimissa. Aktiivihiilisuodatin itse asiassa lisäsi veden nitraattipitoisuuta, mikä voidaan nähdä kuvasta 10, jossa on esitetty maa-aineskokeiden nitraattipitoisuudet.



Kuva 10 Nitraattipitoisuudet maa-ainessuodatinkokeissa. Käytetty vesi oli Heikkolan ojasta.

Aktiivihiilisuodattimessa nitraattia on saattanut irrota hiekasta, kun aktiivihiili on adsorboinut esim. metallin, jossa on ollut kiinni jokin typpiyhdiste. Typpiyhdiste jää ilman metallia ja liukenee veteen, joka on mahdollisesti syynä korkeaan nitraatin nousuun. Muiden suodattimien kanssa eroa suodattamattomaan veteen ei juurikaan ole. Ja koska pelkän hiekan kanssa pitoisuudet ovat melko samanlaisia, vaikuttaa siltä, että biohiili ei juurikaan pidätä nitraattia.

Maa-aineskokeiden ICP-analyysissä biohiili nosti pitoisuutta hieman fosforin ja boorin osalta. Eräiden alkuaineiden osalta pitoisuudet eivät osuneet kalibrointialueelle, joten niihin ei voi täysin luottaa. Kalibrointialueen yli menivät kaliumin, kalsiumin, natriumin ja magnesiumin pitoisuudet. Kaliumia oli kuitenkin lisääntynyt paljon biohiilen kanssa. Kalsium oli myös noussut hieman. Natrium ja magnesium pitoisuudet olivat taas hieman laskeneet. Kalibrointialueen alle jäivät koboltin, kromin, nikkelin, arseenin, molybdeenin, kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet. Kuvassa 11 on esitetty maa-aineskokeiden ICP-analyysien tuloksia.



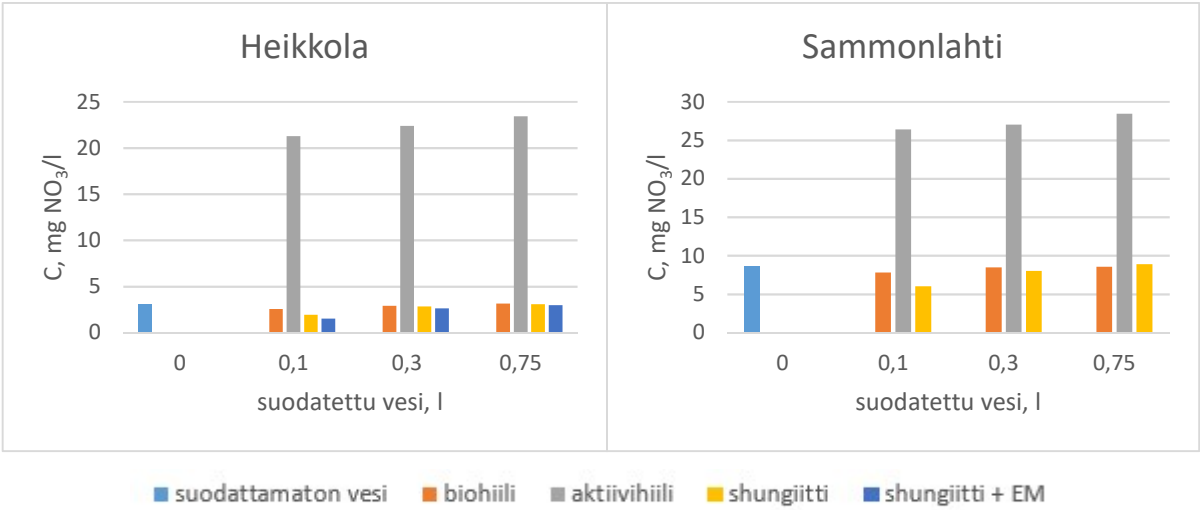
Kuva 11 Maa-aineskokeiden ICP-analyysien tuloksia.

Kalibrointialueen sisälle sijoittuivat alumiinin, mangaanin, raudan, kuparin, sinkin, fosforin, boorin ja rikin pitoisuudet. Biohiilen kanssa alumiinipitoisuus nousi aluksi, mutta lopussa laski kuitenkin pienemmäksi kuin alussa. Mangaanin, raudan, kuparin ja sinkin pitoisuudet olivat kaikki laskeneet merkittävästi. Aktiivihiilen kanssa pitoisuudet laskivat enemmän kuin biohiilen kanssa, mikä on järkeenkäyvää, koska aktiivihiilen on tarkoituskin pidättää erityisesti metalleja.

Biohiili näyttää lisänneen veden kokonaisfosforipitoisuutta erityisesti hienoksi jauhettuna. Karkean biohiilen kanssa fosforipitoisuus on laskenut, mutta kun ottaa huomioon hiekan pidättämän fosforin, biohiili ei ole lisännyt suodattimen pidättämiskykyä. Pelkän hiekan läpi suodatetun veden fosforipitoisuus on pienempi kuin karkean biohiilisuodattimen läpi suodatetun veden. Tämän perusteella pelkällä hiekalla saadaan parempia tuloksia fosforin pidättämisessä, eikä suodattimeen edes kannata lisätä biohiiltä tai aktiivihiiltä.

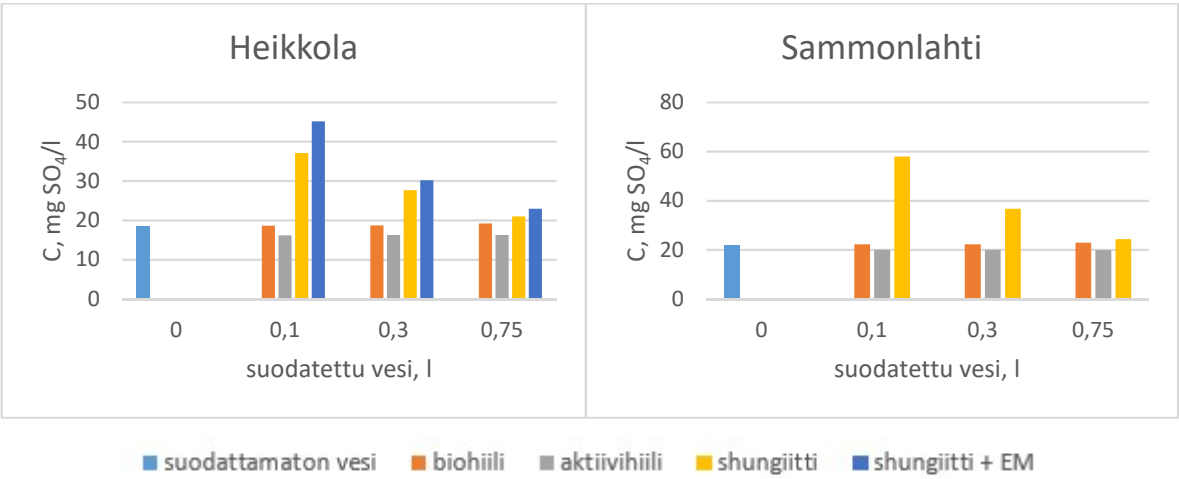
Kolonnikokeissa biohiilestä lähti taas hieman väriä pesuun käytettyyn puhdasveteen. Suurin osa väristä tuntui kuitenkin lähtevän pesun aikana sillä varsinaisissa kokeissa väriä ei juurikaan tullut veteen. Kolonneissa shungiitin läpi vesi meni nopeimmin, EM jauheen lisäys shungiitin sekaan hidasti kuitenkin veden läpituloa. Jauhe on sen verran hienoa, että se on saattanut hieman tukkia kolonnissa olevaa suodatinta. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut kovinkaan paljoa suodatusaikaan verrattuna muihin suodattimiin. Biohiilisuodattimesta vesi meni myös aluksi suhteellisen nopeasti läpi mutta ajan myötä veden läpitulo hidastui. Biohiilisuodattimissa pohjalla oli kerros biohiiltä, mutta veden lisäyksen jälkeen biohiiltä nousi myös veden pintaan ohut kerros.

Kolonnikokeiden IC-analyyseissä kloridin pitoisuuksissa ei juurikaan ollut eroa alkuperäiseen kummankaan veden kanssa missään suodattimessa. Nitriittiä ja fosfaattia ei missään ollut niin paljoa, että ne olisivat IC:llä voitu analysoida. Molempiin vesiin kuitenkin lisättiin kaliumdivetyfosfaattia sen verran, että fosfaatin pitoisuus olisi pitänyt pystyä havaita IC:llä. Fosforipitoisuus piti siis analysoida ICP:llä. Nitraatin ja sulfaatin kanssa eroja alkuperäiseen oli tullut. Kuvassa 12 on esitetty kolonnikokeiden nitraattipitoisuudet.



Kuva 12 Kolonnikokeiden nitraattipitoisuudet Heikkolan ojan sekä Sammonlahden hulevesikosteikon vesien kanssa. Shungiitti + EM -suodatinta ei käytetty ollenkaan Sammonlahden veden kanssa.

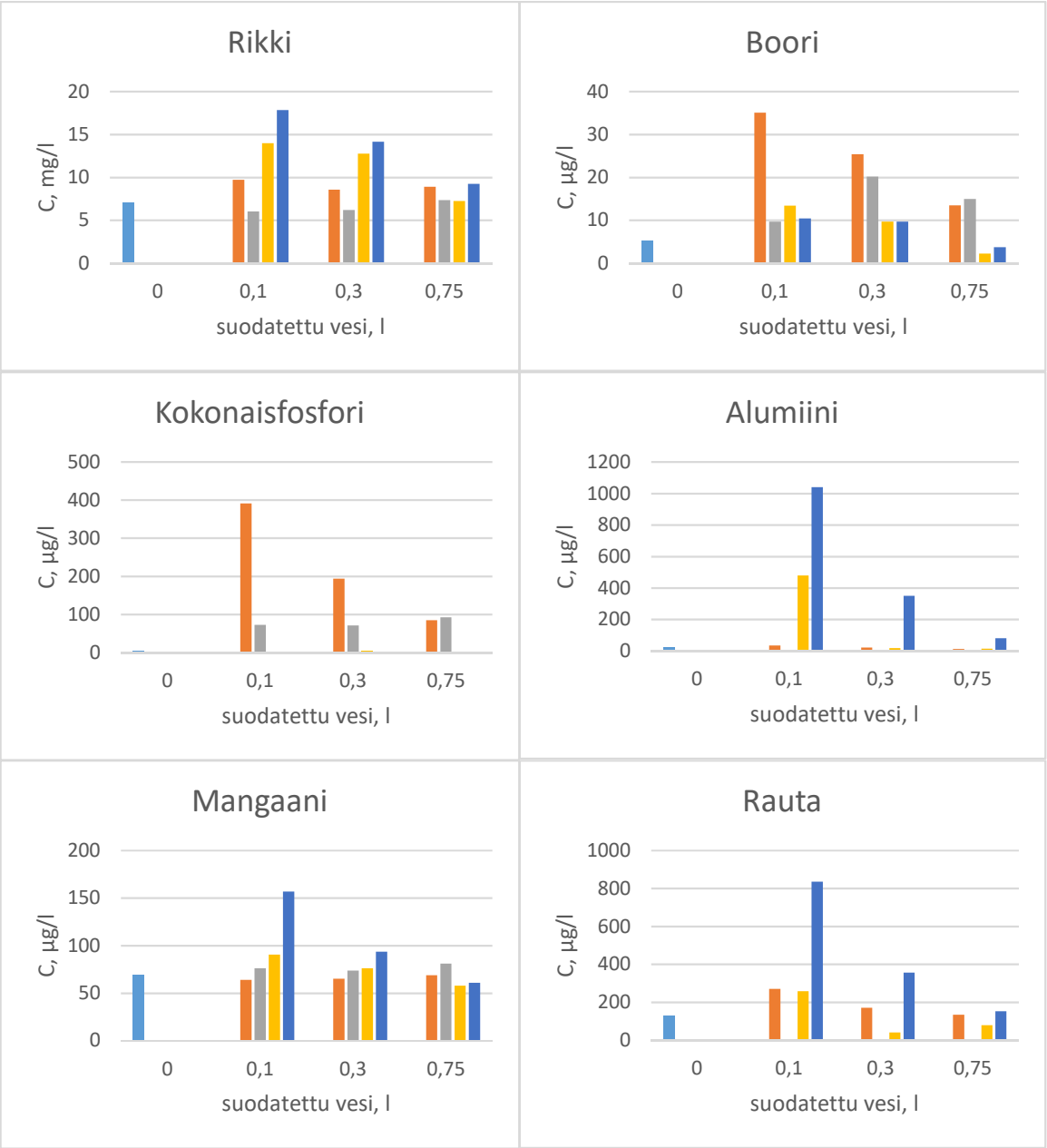
Nitraattipitoisuudet ovat jälleen nousseet aktiivihiilen kanssa. Vaikka aktiivihiilikokeet tehtiin eri tavalla, pitoisuuksien ei olisi teoriassa kuulunut nousta. Nyt suodattimissa ei ollut hiekkaakaan, josta nitraattia olisi saattanut liueta, joten nitraatti on tullut aktiivihiilestä. Biohiilen kanssa nitraattipitoisuus on laskenut hieman ja shungiitin kanssa hieman enemmän. EM jauheen lisäys shungiitin sekaan myös pudotti pitoisuutta enemmän. Kuvassa 13 on esitetty sulfaattipitoisuudet kolonnikokeissa.

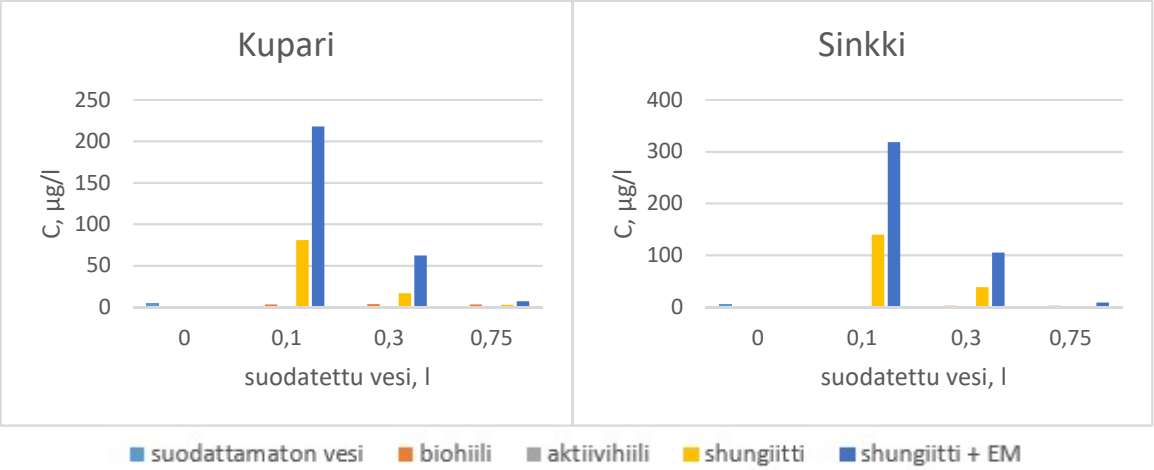


Kuva 13 Kolonnikokeiden sulfaattipitoisuuksia sekä Heikkolan ojan että Sammonlahden hulevesikosteikon vesien kanssa. Shungiitti + EM -suodatinta ei käytetty ollenkaan Sammonlahden veden kanssa.

Biohiilen kanssa sulfaattipitoisuuksissa ei juurikaan ole eroja alkuperäisiin arvoihin. Aktiivihiilen kanssa sulfaattipitoisuudet laskivat hieman molempien vesien kanssa. Shungiitin kanssa sulfaattipitoisuudet nousivat aluksi merkittävästi mutta sitten laskivat niin, että lopussa pitoisuudet olivat kuitenkin hieman suuremmat kuin alussa. EM jauheen lisäys shungiittiin nosti sulfaattipitoisuutta vielä enemmän.

Kolonnikokeiden ICP-analyysien tuloksia Heikkolan ojan veden osalta on koottu kuvaan 14.





Kuva 14 Kolonnikokeiden ICP-analyysien tuloksia, kun vetenä on käytetty Heikkolan ojasta haettua vettä.

Kuvista voidaan huomata hyvin, kuinka shungiitti nosti aluksi mm. alumiinin, kuparin ja sinkin pitoisuuksia. Pitoisuudet kuitenkin tippuvat, kun suodatusta jatketaan. Shungiitista todennäköisesti siis alussa liukenee näitä metalleja, mutta ajan kanssa niiden pitoisuudet alkavat vähentyä. Shungiitti kuitenkin näyttäisi pidättäneen fosforia, jota alkuperäisessä vedessä oli myös analyysin mukaan todella vähän.

Kuvien perusteella biohiili on nostanut fosforipitoisuutta liuoksessa. Toisaalta suodattamattoman veden pieni fosforipitoisuus ei tunnu järkevältä, sillä näyteveteen on lisätty kaliumdivetyfosfaattia, jotta nähtäisiin paremmin biohiilen kyky pidättää fosfaattia. Lisäyksen jälkeen fosforin teoreettisen pitoisuuden pitäisi olla noin 1 ppm. Näyteliuoksille tai analyysissä on saattanut tapahtua jotain, mikä vääristää tuloksia. Toisaalta muiden aineiden osalta tulokset näyttävät suhteellisen järkeviltä.

Kolonnikokeiden ICP-analyysien tuloksia Sammonlahden hulevesikosteikon veden kanssa on koottu kuvaan 15.

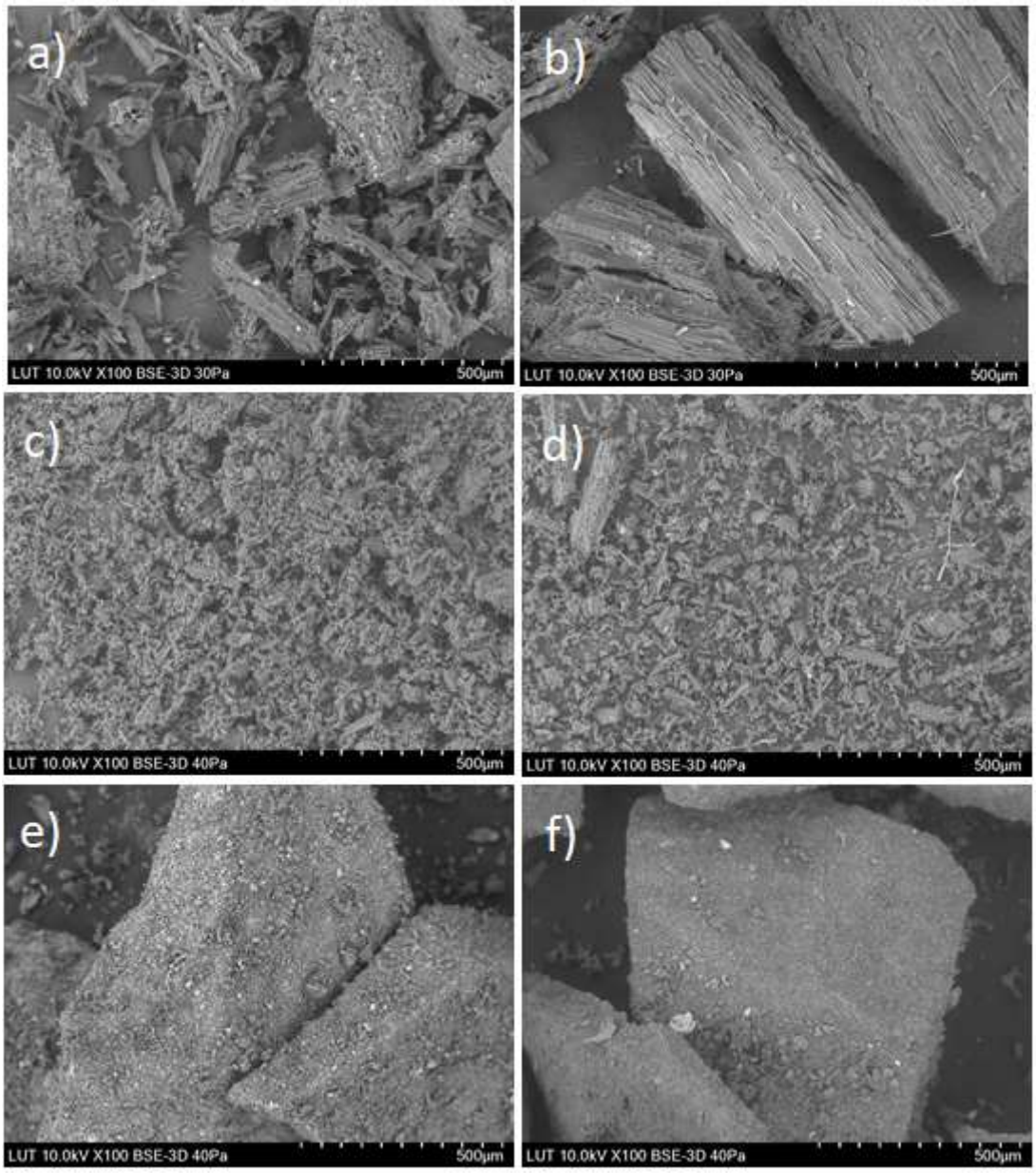
Kuva 15 Kolonnikokeiden ICP-analyysien tuloksia, kun vetenä on käytetty Sammonlahden hulevesikosteikosta haettua vettä.

Kuvan perusteella shungiitti on jälleen nostanut alumiinin, kuparin ja sinkin pitoisuuksia kokeiden alussa. Kuitenkin rautaa se on poistanut kaikista liuoksista, mikä eroaa edelliseen kokeeseen.

Tässä kokeessa näyttää myös siltä, että biohiili on nostanut alumiinin, raudan ja kuparin pitoisuuksia. Heikkolan veden kanssa biohiili kuitenkin pystyi näitä aineita pidättämään suhteellisen hyvin. Erityisesti raudan pitoisuus on noussut merkittävästi.

Fosforipitoisuus on myös noussut merkittävästi biohiilen kanssa, mikä tapahtui myös toisella vedellä. Fosforin pieni alkupitoisuus ei tunnu kovin järkevältä tässäkään tapauksessa, koska alkuperäiseen liuokseen lisättiin fosfaattia. Analyysien perusteella pitoisuus olisi kuitenkin vain noin 6 µg/l, joka on paljon pienempi kuin mitä pitoisuuden tulisi olla.

SEM:llä otettiin kuvia käytetyistä hiilistä kolonnikokeiden jälkeen. Kuvat otettiin Heikkolan ojan veden kanssa suodatetuista hiilistä. SEM:llä otettuja kuvia on koottu kuvaan 16.



Kuva 16 SEM:llä otetut kuvat hiilistä: a) biohiili ennen suodatusta, b) biohiili suodatuksen jälkeen, c) aktiivihiili ennen suodatusta, d) aktiivihiili suodatuksen jälkeen, e) shungiitti ennen suodatusta ja f) shungiitti suodatuksen jälkeen. Suodatuksen jälkeiset hiilet on otettu kolonnikokeiden jälkeen, kun käytetty vesi oli Heikkolan ojasta. Kaikki kuvat on otettu 100 kertaisella suurennoksella.

Biohiilen kuvista nähdään, että se on suhteellisen huokoista ja että siinä on paljon erikokoisia partikkeleita. Suodatuksen jälkeen pienimmät partikkelit ovat kuitenkin hävinneet ja kuvassa näkyy lähinnä vain hieman isompia partikkeleita. Molemmissa kuvissa näkyy myös partikkelien poikkileikkausta, josta voi helposti nähdä biohiilen alkuperän. Biohiilen tekoon on käytetty pajua, joten siinä näkyy puulle tai kasveille ominaisia säikeitä.

Aktiivihiilen kuvista nähdään selkeästi, kuinka paljon hienommaksi se on jauhettu. Kaikki partikkelit ovat paljon pienempiä, kuin biohiilen partikkelit. Vaikka aktiivihiili on teoriassa melkein samaa ainetta kuin biohiili, siinä ei näy samoja säikeitä, koska partikkelit ovat niin pieniä. Aktiivihiili on myös kemiallisesti aktivoitua, mikä saattaa vaikuttaa siihen, miltä se mikroskoopin kautta näyttää. Eroa rakenteessa ennen ja jälkeen suodatuksen ei juurikaan kuvissa näy. Jälkeen kuvaan oli kuitenkin tullut kirkkaampia säikeitä, joka voidaan nähdä kuvan 14d) oikeassa reunassa. SEM:in alkuainehavaitsimen mukaan kirkkaassa osassa oli paljon piitä ja happea. Piitä tai piioksidia on saattanut adsorboitua tai kiinnittyä aktiivihiilen pintaan vedestä.

Shungiitti on kuvan mukaan suurempina partikkeleina, mutta partikkelien pinnassa näkyy paljon huokoisuutta. Jälkeen kuvassa huokosia näkyy vähemmän kuin ennen kuvassa, eli vettä tai ravinteita on todennäköisesti adsorboitunut siihen. Jälkeen kuvassa on myös hieman vähemmän pieniä partikkeleita, samoin kuin biohiilen tapauksessa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Biohiili on uusi ja kustannustehokas vaihtoehto veden puhdistukseen ja maanparannukseen. Maanparannus ja vesien puhdistus voitaisiin myös yhdistää esimerkiksi kasvualustoissa. Aiempaa tutkimusta biohiileen liittyen on tehty lähinnä sen soveltamisesta maanparannukseen. Biohiiltä voitaisiin kuitenkin soveltaa vesien puhdistukseen esimerkiksi hulevesien ja muiden luonnonvesien kanssa. Biohiiltä voidaan soveltaa erilaisiin aktiivihiilisuodattimien kaltaisiin suodatinrakenteisiin. Suodattimet voivat olla esimerkiksi suodatinkenttiä luonnossa tai jonkinlaisessa putkessa olevia suodattimia.

Kokeellisessa osassa esiin tuli, että biohiili ei kovin suuresti vähentänyt luonnon veden ravinnepitoisuuksia. Kun suodattimessa oli lisäksi hiekkaa, hiekka pidätti myös ravinteita, mutta biohiilen lisäys ei juurikaan auttanut ravinteiden poistossa. Biohiilen lisäyksellä ei siis juurikaan ollut merkitystä ravinteiden poistossa. Biohiili kuitenkin lisäsi merkittävästi fosforipitoisuutta vedessä, mikä ei tietenkään ole kovin ihanteellista. Metalleja biohiili pystyi kuitenkin melko hyvin pidättämään.

Kokeellisessa osassa nousi esiin myös nitraatin nousu aktiivihiilen kanssa. Aktiivihiilen ei teorian mukaan pitäisi nostaa nitraattipitoisuutta, mutta kaikissa kokeissa näin kävi. Koska

aktiivihiili nosti nitraattipitoisuutta, voisi olla myös hyvä vaihtoehto lisätä aktiivihiiltä kasvualustaan, josta kasvit voisivat ottaa ylimääräisen nitraatin käyttöönsä. Aktiivihiili on kuitenkin paljon kalliimpaa valmistaa kuin biohiili, joten biohiili voi olla taloudellisempi vaihtoehto.

Muista materiaaleista myös shungiitti toimi biohiileen verrattuna hieman paremmin. Shungiitti olisi vaihtoehto biohiilelle, mutta sitä ei ole niin paljoa ympäristössä. Biohiiltä voidaan kuitenkin tehdä puusta, joka on uusiutuvaa tai muusta uusiutuvasta biomassasta. Näin ollen tulevaisuuden kannalta biohiili voisi olla parempi vaihtoehto shungiittiin verrattuna.

Suodatinvaihtoehdoista paras voisi olla kasvualustan yhdistäminen veden puhdistukseen. Koska biohiili pystyy hieman pidättämään ravinteita, kasvit voivat ottaa niitä käyttöönsä. Pitäisi kuitenkin tehdä enemmän tutkimusta aiheesta ja siitä, kuinka paljon paremmin kasvillisuus kasvaisi ja puhdistuisiko vesi todella enemmän. Toinen hyvä vaihtoehto suodattimen rakenteelle voisi olla esimerkiksi ojaan rakennettu isokokoinen suodatinputki, joka olisi yhteydessä hulevesikosteikkoon. Aiheesta tulisi kuitenkin tehdä lisää tutkimusta ja erityisesti lisää pilottikokeita luonnossa, jotta saataisiin enemmän tietoa suodattimien toiminnasta.

LÄHDELUETTELO

Amonette, J.E. & Joseph, S. 2009, "Characteristics of Biochar: Microchemical Properties" in *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, eds. J. Lehmann & S. Joseph, Earthscan, London, pp. 33-52.

Beck, D.A., Johnson, G.R. & Spolek, G.A. 2011, "Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality", *Environmental Pollution,* vol. 159, no. 8, pp. 2111-2118.

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. & Sizmur, T. 2011, "A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils", *Environmental Pollution,* vol. 159, no. 12, pp. 3269-3282.

Brown, R. 2009, "Biochar Production Technology" in *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, eds. J. Lehmann & S. Joseph, Earthscan, London, pp. 127-146.

Cao, X., Ma, L., Gao, B. & Harris, W. 2009, "Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine", *Environmental science & technology,* vol. 43, no. 9, pp. 3285-3291.

Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S., Ryu, C., Jeon, J., Shin, M. & Park, Y. 2016, "Production and utilization of biochar: A review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* vol. 40, pp. 1-15.

Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S. & Dempsey, B.A. 2007, "Arsenic removal by iron-modified activated carbon", *Water Research,* vol. 41, no. 9, pp. 1851-1858.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B. & Hay, A.G. 2011, "Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution", *Bioresource Technology,* vol. 102, no. 19, pp. 8877-8884.

Chen, Z., Chen, B., Zhou, D. & Chen, W. 2012, "Bisolute Sorption and Thermodynamic Behavior of Organic Pollutants to Biomass-derived Biochars at Two Pyrolytic Temperatures", *Environmental science & technology,* vol. 46, no. 22, pp. 12476-12483.

Downie, A., Crosky, A. & Munroe, P. 2009, "Physical Properties of Biochar" in *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, eds. J. Lehmann & S. Joseph, Earthscan, London, pp. 13-32.

Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M. & Pereira, M.F.R. 2004, "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries", *Water Research,* vol. 38, no. 8, pp. 2043-2052.

Gurwick, N.P., Moore, L.A., Kelly, C. & Elias, P. 2013, "A Systematic Review of Biochar Research, with a Focus on Its Stability in situ and Its Promise as a Climate Mitigation Strategy", *PLOS ONE,* vol. 8, no. 9, pp. e75932.

International Biochar Initiative. Feedstocks [verkkodokumentti]. [Viitattu 19.2.2018]. Saatavilla: http://www.biochar-international.org/technology/feedstocks

International Biochar Initiative. What is Biochar? [verkkodokumentti]. [Viitattu 19.2.2018]. Saatavilla: http://www.biochar-international.org/biochar

Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M. & Bastos, A.C. 2011, "A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis", *Agriculture, Ecosystems & Environment,* vol. 144, no. 1, pp. 175-187.

Karosto, K., Lukkarinen, L., Ranta-Korhonen, T. & Soininen, H. 2016, "Biosuodattimien testaus vesiensuojelukohteissa - analyysitulokset" in *Biosuodattimet metsätalouden vesiensuojelussa*, ed. K. Karosto, Mikkelin ammattikorkeakoulu, Mikkeli, pp. 55-73.

Kasvio, P., Ulvi, T., Keskiaho, J. & Jormola, J. 2016, *Kosteikkojen ja biosuodatusalueiden toimivuus hulevesien käsittelyssä - HULE-hankkeen loppuraportti*, Suomen Ympäristökeskus, Helsinki.

Kettunen, R. & Saarnio, S. 2014. Kirjallisuusselvitys biohiilestä Suomen maataloudessa – sen käytettävyys ja saatavuus. Savonia-ammattikorkeakoulu. Kirjallisuusselvitys. PDF-dokumentti. Saatavilla: http://rae.savonia.fi/tietopankki/maatilan-tietopaketti/finish/6-lanta-ja-lannoitteet/58-biohiili-maatalouskaytossa/0

Kim, W., Shim, T., Kim, Y., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y. & Jung, J. 2013, "Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures", *Bioresource Technology,* vol. 138, pp. 266-270.

Krull, E.S., Baldock, J.A., Skjemstad, J.O. & Smernik, R.J. 2009, "Characteristics of Biochar: Organo-chemical Properties" in *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, eds. J. Lehmann & S. Joseph, Earthscan, London, pp. 53-65.

Lehmann, J. & Joseph, S. 2009, "Biochar for Environmental Management: An Introduction" in *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, eds. J. Lehmann & S. Joseph, Earthscan, London, pp. 1-12.

Lehmann, J., Pereira, d.S., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. & Glaser, B. 2003, "Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments", *Plant and Soil,* vol. 249, no. 2, pp. 343-357.

Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. & Crowley, D. 2011, "Biochar effects on soil biota – A review", *Soil Biology and Biochemistry,* vol. 43, no. 9, pp. 1812-1836.

Li, M., Liu, Q., Guo, L., Zhang, Y., Lou, Z., Wang, Y. & Qian, G. 2013, "Cu(II) removal from aqueous solution by Spartina alterniflora derived biochar", *Bioresource Technology,* vol. 141, pp. 83-88.

Linde Group. Inductively coupled plasma. [verkkodokumentti]. [Viitattu 30.3.2018] Saatavilla: http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/inductively_coupled_plasma.html

Liu, Z. & Zhang, F. 2009, "Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass", *Journal of Hazardous Materials,* vol. 167, no. 1, pp. 933-939.

Melezhik, V.A., Filippov, M.M. & Romashkin, A.E. 2004, "A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications", *Ore Geology Reviews,* vol. 24, no. 1, pp. 135-154.

Mohan, D., Pittman, C.U. & Steele, P.H. 2006, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy Fuels,* vol. 20, no. 3, pp. 848-889.

Pajupojat. Biohiilipohjaisia hule-, suoto- ja valumavesien käsittelymenetelmiä [verkkodokumentti]. [Viitattu 19.2.2018] Saatavilla: https://pajupojat.fi/wp-content/uploads/2017/05/hulevesien_kasittely.pdf

Science Education Resource Center at Carleton College. Geochemical Instrumentation and Analysis. Scanning Electron Microscopy (SEM). [verkkodokumentti]. [Viitattu 30.3.2018] Saatavilla: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

Science Education Resource Center at Carleton College. Microbial Life. Ion Chromatography. [verkkodokumentti]. [Viitattu 30.3.2018] Saatavilla: https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html

Shalimov, A.S., Kovalevskii, V.V., Obrezkov, O.N. & Yaroslavtsev, A.B. 2004, "Sorptive Properties of Shungite", *Inorganic Materials,* vol. 40, no. 4, pp. 364-367.

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. & Yang, Z. 2015, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions", *Chemosphere,* vol. 125, pp. 70-85.

Taylor, P. 2010, "Biochar: Ancient Origins, Modern Solution A Biochar Timeline" in *The Biochar Revolution: Transforming Agriculture & Environment*, ed. P. Taylor, NuLife Publishing, Gold Coast, pp. 1-16.

Xu, X., Cao, X. & Zhao, L. 2013, "Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars", *Chemosphere,* vol. 92, no. 8, pp. 955-961.

LIITTEET

Liite I. Analyysien tulokset.

Liite I. Analyysien tulokset.

Taulukko I Maa-aineskokeissa käytetyt hiilet ja niiden koenumerot. Maa-aineskokeissa on käytetty vain Heikkolan ojan vettä. Näytteet kokeissa on otettu, kun vettä on suodatettu 0,375, 0,75, 1,5 ja 2,25 l.

koe	käytetty hiili
1	hieno biohiili
2	karkea biohiili
3	aktiivihiili
4	pelkkä hiekka

Taulukko II Maa-aineskokeiden IC-tulokset. Nitriittiä ja fosfaattia ei havaittu.

näyte	kloridi, ppm	nitraatti, ppm	sulfaatti, ppm
0	4,5462	3,1282	18,2207
1.1	3,6101	2,5028	15,4132
1.2	4,594	2,909	18,0917
1.3	4,1752	2,7748	16,9252
1.4	3,9558	2,5193	16,6574
2.1	3,9714	2,5651	17,1687
2.2	4,4937	2,9247	18,6561
2.3	4,2016	2,8194	18,0314
2.4	4,17	2,7823	18,2113
3.1	3,0216	13,205	8,8896
3.2	4,4367	9,737	17,3669
3.3	3,9043	11,0483	14,8693
3.4	4,1939	11,1188	16,7383
4.1	4,0889	2,5827	16,0634
4.2	4,398	2,95	18,1079
4.3	4,1372	2,8677	17,6332
4.4	4,2899	2,7865	17,5764

Taulukko III Maa-aineskokeiden ICP-analyysin tulokset.

	B, ppb	P, ppb	S, ppm	Na, ppb	Mg, ppb	Al, ppb	K, ppb	Ca, ppb	Cr, ppb	Mn, ppb
0	17,0560	49,7744	7,51642	4695,74	3040,41	31,9904	2715,9	8479,97	0,46592	72,3805
1.1	34,9574	109,523	6,83215	2579,49	1463,48	37,7284	9466,66	10189,6	0,78389	6,48699
1.2	17,6999	71,9742	7,00574	3750,07	1973,43	21,4601	5963,55	10283,2	0,35793	13,9677
1.3	23,9308	51,7673	7,45639	3316,03	2367,56	24,8706	7941,80	10301,8	0,53482	47,0257
1.4	21,9627	98,7692	7,88599	3733,26	2734,74	27,0855	9136,12	12812,8	0,71652	59,7325
2.1	24,3065	23,4162	7,04581	3252,00	1585,32	31,4751	5314,69	13347,9	0,72656	8,32915
2.2	25,3923	38,4377	7,64287	3879,90	1894,58	24,8114	6112,21	10434,7	0,30735	16,8154
2.3	27,4093	52,1457	7,49774	3707,05	2441,44	29,8515	7293,41	10799,7	0,5728	38,4020
2.4	31,9124	47,8533	6,12178	3881,45	2606,39	24,5429	7893,25	12179,2	0,78307	46,8508
3.1	11,0107	4,04338	2,39472	4884,01	1009,60	8,90614	1755,66	7871,73	0,13724	11,0219
3.2	11,3813	28,0996	5,93748	4425,70	1520,23	55,9269	2274,21	10558,8	0,19279	41,3198
3.3	7,87266	28,1512	4,67764	4134,70	2312,62	8,44010	2521,52	10468,5	0,16998	41,0161
3.4	9,22019	16,6189	6,69742	3945,04	2272,60	11,2468	2336,16	10254,3	0,17736	34,2146
4.1	7,76837	13,2992	4,80799	3347,48	1252,46	26,1003	1641,04	12126,8	0,47463	3,50340
4.2	15,5054	23,5122	5,54196	4211,24	1726,92	24,4379	2048,29	11941,0	0,24394	11,4807
4.3	13,8179	34,0207	6,44162	4091,16	2311,96	12,4871	2271,04	11593,9	0,50276	17,3650
4.4	18,6866	9,94957	6,03304	3930,82	2181,91	10,2438	2008,28	11331,9	0,27054	17,0627

	Fe, ppb	Co, ppb	Ni, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb	As, ppb	Mo, ppb	Cd, ppb	Pb, ppb
0	160,1753	1,107191	5,254924	46,27235	29,84497	0,095212	0,198945	0,137441	0,435783
1.1	40,58036	0,144861	<0,000	5,471182	3,374537	2,239396	0,69389	0,044225	0,040177
1.2	46,35853	0,149993	0,115605	20,23438	4,235283	1,083569	0,251498	0,102946	0,060186
1.3	40,12963	0,219502	0,222089	5,442926	3,575475	0,668029	0,504497	0,062297	0,048031
1.4	47,6008	0,263243	0,784002	5,071723	3,068211	0,943494	0,974055	0,087687	0,062637
2.1	40,58526	0,151777	0,348336	4,980732	2,742442	2,213985	0,689859	0,060714	0,03286
2.2	65,81944	0,135224	<0,000	6,823077	2,104185	1,501551	0,232291	0,000172	0,039366
2.3	60,62527	0,212725	0,165708	5,206265	2,49571	1,514782	0,557949	0,018386	0,037541
2.4	58,35506	0,252432	0,271234	4,97999	2,246936	1,322769	0,861386	<0,000	0,022654
3.1	13,93424	0,080711	<0,000	3,104066	35,24594	0,716411	0,282019	0,034372	0,149482
3.2	6,229524	0,120736	1,5853	0,445387	4,324652	0,900441	0,396924	0,123994	0,22908
3.3	0,993568	0,126031	<0,000	<0,000	2,465548	1,123537	0,485363	0,02162	0,029702
3.4	1,762536	0,092625	<0,000	<0,000	4,935173	1,186571	0,776858	<0,000	0,103475
4.1	6,341274	0,104295	<0,000	3,192096	2,66586	0,773088	0,465008	0,041981	0,019757
4.2	24,5466	0,163297	0,714713	4,990004	2,682805	1,16145	0,251149	0,008421	0,033227
4.3	8,701352	0,097896	<0,000	4,614175	1,47103	0,765582	0,693032	0,019632	0,040406
4.4	5,776986	0,085208	<0,000	3,155679	8,004197	1,319688	0,514325	<0,000	0,013604

Taulukko IV Kolonnikokeissa käytetyt hiilet ja vedet sekä niiden koenumerot. Näytteet kokeissa on otettu, kun vettä on suodatettu 0,1, 0,3 ja 0,75 l.

koe	käytetty vesi	hiili
1	Heikkolan oja	biohiili
2		aktiivihiili
3		shungiitti
4		shungiitti + EM
5	Sammonlahden hulevesikosteikko	biohiili
6		aktiivihiili
7		shungiitti

Taulukko V Kolonnikokeiden IC-analyysien tulokset. Nitriittiä ja fosfaattia ei havaittu.

näyte	kloridi, ppm	nitraatti, ppm	sulfaatti, ppm
H0	4,8187	3,0573	18,6056
1.1	4,6865	2,5707	18,6463
1.2	5,0352	2,8913	18,7485
1.3	5,0252	3,1311	19,245
2.1	4,6318	21,2778	16,2208
2.2	4,8563	22,3971	16,2464
2.3	4,7902	23,4174	16,2958
3.1	4,8176	1,9379	37,0706
3.2	4,9793	2,8286	27,697
3.3	5,0333	3,072	21,0232
4.1	4,4097	1,5189	45,1883
4.2	5,005	2,6357	30,1539
4.3	5,1785	2,9716	22,9528
S0	7,1327	8,587	22,0037
5.1	6,6946	7,8158	22,273
5.2	7,1832	8,4718	22,2931
5.3	7,3635	8,5794	22,889
6.1	6,9531	26,4299	20,114
6.2	6,6941	27,0365	20,1142
6.3	7,0724	28,4616	19,9791
7.1	6,7402	6,0319	57,9541
7.2	7,1709	8,028	36,7648
7.3	7,0437	8,8811	24,3158

Taulukko VI Kolonnikokeiden ICP-analyysien tulokset.

	B, ppb	F, ppb	S, ppm	Na, ppb	Mg, ppb	Al, ppb	K, ppb	Ca, ppb	Cr, ppb	Mn, ppb
H0	5,97539	4,75226	7,89478	4577,19	3000,16	25,8179	3090,78	8185,01	0,22436	70,5151
1.1	35,0864	390,769	9,71397	3684,75	2620,50	35,7124	18237,3	7625,30	0,38032	63,7761
1.2	25,3798	193,453	8,57382	4391,76	2999,39	22,3031	10251,2	8268,24	0,22436	65,0739
1.3	13,4424	84,3435	8,90761	4903,72	3299,49	12,5399	5942,92	9044,35	0,31054	68,8235
2.1	9,70218	72,4147	6,02739	5144,81	3244,27	7,98398	6565,42	8116,34	<0.000	76,0148
2.2	20,1569	70,7433	6,19092	5087,29	3232,85	3,81782	6490,23	8108,01	<0.000	73,6159
2.3	14,9295	92,3026	7,33089	5318,71	3399,73	5,90168	6887,08	8291,11	<0.000	81,0255
3.1	13,4334	<0.000	13,9889	5232,52	3686,02	479,519	2918,01	6935,57	0,11767	90,4994
3.2	9,70218	2,76248	12,7701	5689,28	3563,27	19,0485	3458,14	8068,49	0,08482	76,2914
3.3	2,23965	<0.000	7,24613	4710,44	2899,47	14,3629	2966,18	7567,04	0,07251	57,8937
4.1	10,4502	<0.000	17,8453	5175,25	4522,84	1039,14	2998,19	5924,41	0,42135	156,889
4.2	9,70218	<0.000	14,1463	5784,05	3488,04	349,847	3546,97	6770,16	0,08483	93,6277
4.3	3,73126	<0.000	9,24703	4748,44	2770,52	81,4043	2983,13	6758,72	0,12997	60,7923
S0	13,4379	6,07546	9,36836	6124,12	4853,60	7,59345	2493,19	22808,9	<0.000	7,01593
5.1	38,0741	647,789	8,73771	3932,09	3919,69	32,1976	24190,3	11227,2	0,10534	76,2809
5.2	27,6239	195,771	8,44049	4986,23	4589,32	14,1020	11219,6	16244,8	<0.000	80,9831
5.3	19,4133	100,252	8,26459	5713,92	4871,39	16,1851	5272,11	19968,5	<0.000	63,9728
6.1	11,9418	39,2451	7,30052	5666,14	4447,63	8,50417	4975,19	19834,2	<0.000	34,0052
6.2	8,21505	54,1585	7,79183	5711,98	4606,06	9,28523	5126,11	20152,7	<0.000	35,9780
6.3	10,4502	51,8404	8,70133	6060,25	4848,82	6,55152	5479,33	20794,9	<0.000	40,1737
7.1	17,9217	<0.000	18,8154	5690,83	6089,83	23,9949	1829,70	18070,1	<0.000	69,2756
7.2	19,4088	<0.000	13,7645	5840,27	5068,23	34,2799	2054,60	20047,6	<0.000	25,0773
7.3	14,9295	<0.000	8,69533	6036,02	4921,08	18,0073	2286,47	22615,3	<0.000	6,43108

	Fe, ppb	Co, ppb	Ni, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb	As, ppb	Mo, ppb	Cd, ppb	Pb, ppb
H0	126,815	0,77899	<0.000	4,30736	5,20033	0,25325	0,05905	<0.000	0,00493
1.1	269,304	<0.000	<0.000	3,12554	1,80235	0,40519	0,18787	<0.000	0,03109
1.2	170,211	<0.000	<0.000	3,35249	2,60190	0,55715	0,18143	<0.000	0,10047
1.3	133,333	<0.000	<0.000	2,94009	2,73861	0,10129	0,14922	0,00124	0,03109
2.1	2,93005	<0.000	<0.000	<0.000	1,56042	0,40519	0,07836	<0.000	<0.000
2.2	1,12089	<0.000	<0.000	<0.000	1,41311	0,55715	0,18142	<0.000	<0.000
2.3	0,09872	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	0,07193	<0.000	<0.000
3.1	257,112	31,7147	668,966	80,8948	139,760	0,25325	0,12345	1,80978	0,47585
3.2	40,6487	9,65165	160,392	16,7230	38,0136	0,40519	0,89641	0,54193	<0.000
3.3	77,6401	1,34835	<0.000	2,60796	0,55049	0,55715	1,46325	<0.000	0,01858
4.1	834,956	63,6253	1021,29	218,021	318,468	0,40519	0,12667	4,11061	1,97746
4.2	355,630	21,6031	328,379	62,2889	105,294	0,40519	0,64519	1,36605	0,59529
4.3	152,029	5,51295	107,724	6,85107	8,91378	0,86105	1,16373	0,06090	0,20968
S0	3,36003	<0.000	<0.000	4,27138	69,6417	0,55715	0,63876	0,16158	<0.000
5.1	206,785	0,32660	2,55191	22,1751	2,75963	0,25325	0,69029	<0.000	0,01972
5.2	55,6793	<0.000	<0.000	7,07252	1,57089	0,25325	0,60978	<0.000	0,05725
5.3	22,0303	<0.000	<0.000	<0.000	3,89585	0,25325	0,66452	<0.000	0,06521
6.1	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	9,71333	0,10129	0,44553	0,02362	<0.000
6.2	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	8,73491	0,40519	0,37145	<0.000	<0.000
6.3	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	9,46080	0,10129	0,39721	<0.000	<0.000
7.1	1,28314	50,0539	790,169	43,5453	236,343	0,40519	1,51479	3,52887	<0.000

7.2	1,04788	16,1710	223,862	10,1617	95,7171	0,25325	3,27012	1,00430	<0.000
7.3	<0.000	0,19419	<0.000	1,30718	3,35929	0,10129	4,37489	0,01243	<0.000