

Tekniikan kandidaatintyö

Hiilisuodattimien regenerointi

Lappeenranta 2020

Marko Manninen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Marko Manninen

Hiilisuodattimien regenerointi

Kandidaatintyö

Kevät 2020

32 (+4) sivua, 12 kuvaa, 11(+5) taulukkoa, 2 liitettä

Työn tarkastajat ja ohjaajat: TKT Satu-Pia Reinikainen

DI Tuomas Sihvonen

Hakusanat: aktiivihiili, regenerointi, suodatus, shungiitti

Hiilisuodattimien regenerointi on jäteveden puhdistuksen kannalta tärkeää materiaalin kierrätettävyyden kannalta. Samaa aktiivihiiliainesta voidaan käyttää useaan kertaan, usein menettäen vain vähän alkuperäisestä adsorptiokyvystä saavuttaen suuremman kustannustehokkuuden.

Tämän työn tavoitteena on selvittää eri regeneraatiokeinoja sekä kokeellisesti regeneroida erästä suodatinhiilimateriaalia, shungiittia. Työn kirjallinen osuus keskittyy pääasiallisesti kertomaan erilaisista regeneraatiokeinoista, niiden tehokkuuksista ja mekanismeista. Kokeellinen osa sen sijaan pohjautuu vuonna 2019 aloitettuun SHEM-WP projektiin.

Kokeiden perusteella shungiittiin adsorboituneiden alkuaineiden poistaminen materiaalista on tehokkainta valituista kolmesta regeneraatiotavasta 0.1 M HCl -liuoksella, mutta adsorptiokapasiteetin lisäyksen kannalta 0.1 M CaCl₂ oli kaikkien kannalta toimivin, termisen käsittelyn vaikutuksen ollessa lähes merkityksetön.

ABSTRACT

Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT

LUT School of Engineering Science

Degree Programme in Chemical Engineering

Marko Manninen

Regeneration of carbonaceous filters

Bachelor's thesis

Spring 2020

32(+4) pages, 12 figures, 11(+5) tables, 2 appendix

Examiners and instructors: D.Sc. (Tech.) Satu-Pia Reinikainen

M.Sc. (Tech.) Tuomas Sihvonen

Keywords: activated carbon, regeneration, filtration, shungite

Regeneration of carbonaceous filters is important for the recycling of the filter material. The use of the same active carbon through cycling regeneration, you usually only lose a minor part of the materials adsorption capability, thus achieving greater cost effectiveness.

The goal of this thesis is to find out procedures to regenerate carbonaceous filter materials and test the regeneration of one such material, shungite. In the theoretical part of this thesis, the focus will be on the regeneration of carbonaceous filters, their effectiveness, and mechanisms. The experimental is based on the 2016 SHEM-WP project.

The results of the experiments reveal of the three chosen regeneration techniques, 0.1 M HCl was the most effective in removing material off shungite, though CaCl₂ was the most effective in increasing the adsorption capabilities of the material. Thermal treatment of shungite had little to no effect in regenerating the material.

Sisällysluettelo

1.JOHDANTO	1
2.KÄYTTÖKOHTEET	1
3.HIILIMATERIAALIEN EROTTelu	2
3.1 AKTIIVIHIIILI.....	2
3.2 BIOHIIILI	3
3.3 SHUNGIITTI.....	3
4.ZEOLIITTI	5
5.REGENEROINTI	5
5.1 LÄMPÖREGENEROINTI.....	6
5.1.1 LÄMPÖDESORPTIO	7
5.1.2 LÄMPÖDESORPTIO- ja HAJOAMISMENETELMÄT	8
5.1.3 KAASUTUSMENETELMÄT	9
5.2 KEMIALLINEN REGENEROINTI	9
5.2.1 NESTEMÄISELLÄ VEDELLÄ REGENEROINTI.....	10
5.2.2 NATRIUMHYDROKSIDI REGENEROINTI	11
5.2.3 LIUOTINREGENERAATIO	11
5.2.4 YLIKRIITTINEN REGENEROINTI.....	14
5.2.5 SÄHKÖKEMIALLINEN REGENEROINTI	16
5.2.6 HAPETTAVA REGENEROINTI.....	17
5.2.7 OTSONIREGENEROINTI	19
5.2.8 MÄRKÄILMAREGENEROINTI.....	19
5.3 MIKROBIOLOGINEN REGENEROINTI.....	19
5.3.1 BIOREGENEROINTI.....	20
6.KOKEELLINEN SHUNGIITIN ADSORPTIOKYKY JA SEN PALAUTTAMINEN	20
6.1 MITTAUSTULOKSET	24
7.JOHTOPÄÄTÖKSET	29
Lähdeluettelo	31
Liitteet	33

1. JOHDANTO

Jatkuvan kehityksen kannalta on olennaista etsiä uusia tapoja tehostaa jäteveden puhdistusta ja pyrkiä suodatinmateriaalien uusiutuvuuteen kasvavan tarpeen, taloudellisuuden ja ympäristöystävällisyyden vuoksi. Jätevesisuodattimissa käytettävä aktiivihiili voidaan uusiokäyttää regeneroimalla, johon on monia eri keinoja.

Työn tarkoituksena on tutkia eri hiiltä sisältävien materiaalien kuten biohiilen, aktiivihiilen ja mineraalihiilen käyttöä erilaisissa suodattimissa sekä hiilimateriaalin regenerointia. Hiilisuodattimien käytön kasvaessa on tullut tarpeita keksiä uusia keinoja suodattimien tehostamiseksi ja materiaalin uudelleen aktivoimiseksi.

Työssä tutkittiin pääasiallisesti teoriapohjaisesti hiilten eroja, regenerointikeinoja sekä aktivointi- ja puhdistuskeinoja suodattimien tehostamista ja uusiokäyttöä varten. Työssä myös tarkasteltiin muutamaa regenerointikeinoa shungiitille.

Kirjallisessa osassa tutustutaan eri hiilisuodatintyyppeihin ja materiaaleihin, niiden rakentamiseen, valmistukseen ja regenerointiin. Kokeellisessa osassa esitetään tulokset kolmelle eri regenerointikeinolle kokeeseen valitulle shungiitille.

2. KÄYTTÖKOHTEET

Hiilisuodattimia käytetään lukuisiin eri sovelluksiin, kuten kaasujen ja nesteiden puhdistukseen sekä lääkehiilenä. Useimmiten hiilisuodattimien materiaalina toimii aktiivihiili, jonka ominainen huokoispinta-ala on erittäin suuri kappaleen massaansa nähden, vaihdellen useasta sadasta jopa tuhanteen neliometriin grammaa kohden. Hiilisuodattimien käyttö on varsinkin teollisuudessa merkittävässä osassa prosessien ympäristösaasteiden vähentämisessä. Varsinkin aktiivihiilellä on laajalti sovelluksia ydinvoimaloissa, ruoanvalmistuksessa, teollisuudessa ja lääkinä. (Hannola, 2007)

Teollisuudessa aktiivihiilisuodattimien käyttökohteita ovat maalaamoiden ja pintakäsittelylaitosten päästöjen vähentäminen, eri prosessien aikana syntyvien haisevien kaasujen poisto, vedenpuhdistukseen ja lauhdevesien öljypitoisuuden poisto. Lääketeollisuuden käyttökohteita

ovat ilman- ja vedenpuhdistus ja elintarviketeollisuudessa aktiivihiiltä voidaan käyttää esimerkiksi värinpoistajana tai kirkastukseen. (“Aktiivihiilisuodatin teollisuus - Aktiivihiili.fi,” n.d.)

3. HIILIMATERIAALIEN EROTTELU

Eri hiilimateriaalit voidaan erotella käyttötarkoituksen ja valmistustavan mukaan. Käyttötarkoituksellaan aktiivihiilet voidaan jakaa esimerkiksi lääke- ja suodatinaktiivihiiliin. Valmistustavaltaan sen sijaan bio- ja mineraalihiiliin.

3.1 AKTIIVIHIIILI

Aktiivihiilen suodatusteho perustuu adsorptioon, jossa kiinteä aine toimii adsorbenttina, sitoen tiettyjä molekyylejä fysisorptioon (fysikaalinen adsorbtiio) tai kemisorptioon (kemiallinen adsorbtiio) avulla pinnalleen. Fysisorptio on adsorbentin adsorbaatin sitomista pinnalleen fyysisten, Van Der Waalsin voimiin perustuvien vetovoimien avulla. Kemisorptio sen sijaan on adsorbaatin, eli suodatettavan aineen ja adsorbentin, eli suodatinaineen, välille syntyviä vahvoja kemiallisia sidoksia. Pääasiallisesti adsorptioprosessissa ajavana voimana on dispersiovoima, joka aiheutuu elektronien satunnaisesta jakautumisesta molekyylin elektronikuorille (Hannola, 2007). Aktiivihiiliadsorbenteilla ei yleisesti ole kovin suurta selektiivisyyttä eri kokoisten molekyylien adsorptiossa, mutta eri aktivointikeinoilla voidaan adsorbentti valmistaa tietyntykoisille molekyyleille, jolloin se toimii molekyylliseulana. Useimmat tällaiset molekyylliseulat valmistetaan antrasiitista tai kovasta hiilestä hallitulla hapetuksella ja lämpökäsittelyllä (Ruthven, 1984) Aktiivihiileen adsorboituvia yhdisteitä ovat esimerkiksi orgaaniset yhdisteet (aldehydit, alkoholit ja hapot), klooratut hiilivedyt (esterit, eetterit, ketonit, amiinit ja merkaptaanit), epäorgaaniset yhdisteet (halogeenit, halogeeneja sisältävät hapot, rikkihappo, rikkidioksidi ja fosgeeni) ja erilaiset hajut. Virtausnopeus aktiivihiilen läpi vaikuttaa voimakkaasti puhdistettavan aineen adsorption tehokkuuteen. (Hannola, 2007). Hiilet voidaan jaotella ulkonäön perusteella rae- ja jauhehiiliin, joista jauhemaista käytetään nesteiden puhdistamiseen ja raemaista hiiltä liuos- ja kaasufaasisovelluksiin (Pulkkinen, 2010.).

3.2 BIOHIILI

Biohiili on uudenlainen vaihtoehto aktiivihiilelle suodatinmateriaalina. Toisin kuin aktiivihiiltä, biohiiltä ei tarvitse erikseen kemiallisesti aktivoida, joten se on pitkällä aikavälillä edullisempi. Biohiili soveltuu hyvin ravinteiden adsorptioon vedestä ja sitä käytetäänkin yleisesti sade- ja hulevesien puhdistuksessa. Biohiilen on myös huomattu olevan tehokas patogeenien (bakteerien ja virusten) poistaja vedensuodatuksessa. (Perez-Mercado et al., 2019) Biohiilen valmistus tapahtuu pyrolyysillä, eli polttamalla biomassaa, kuten puuta, hapettomissa tai melkein hapettomissa olosuhteissa suhteellisen pienellä lämmöllä (Niemi, 2018; Perez-Mercado et al., 2018). Kuten aktiivihiilellä, biohiilelle on ominaista sen suuri pinta-ala, 200-1000 m²/g, alhainen tiheys ja huokoisuus. Tutkimuksessa (Perez-Mercado et al., 2018) määritettiin mänty-kuusi biohiilen pinta-alaksi 170-200 m²/g, mutta aktivoidulla biohiilellä oli huomattavasti suurempi pinta-ala, 1000 m²/g.

3.3 SHUNGIITTI

Shungiitti – vedenpuhdistukseen käytetty hiilimineraali, (Fischer et al., 2018) tutkimuksessa on mainittu shungiitin mahdollista käyttöä vedenpuhdistuksessa aktiivihiilen sijaan (tekstissä mainittu shungiitti matalahiilistä, 10%). Tutkimus pääasiallisesti käsitteli shungiitin kykyä sitoa itseensä sinkkiä (Zn(II)). (Fischer et al., 2018)

Shungiitin käyttöä on tutkittu jo kauan ja käyttökohteiden kirjo on laaja, tutkimuksessa (Buseck et al., 1997) mainitaan korkean hiilipitoisuuden shungiittien hyödyllisyydestä esimerkiksi eristävänä tiivisteaineina, betonissa lisäämään lämpövastusta ja suojaa sähkömagneettiselta säteilyltä, jonka taajuusalue on yli 10 MHz ja tason ollessa yli 100 dB. Shungiittia käytetään myös kitkan poistamiseen komposiiteissa. Shungiitit voidaan jakaa niiden hiilipitoisuuden mukaan eri luokkiin yhdestä viiteen taulukon I mukaisesti.

Taulukko I. Shungiitin luokittelu hiilipitoisuuden mukaan. (Buseck et al., 1997)

Tyypit	Hiilipitoisuus,%	Fyysinen ulkonäkö	Riittävyys	Tärkeimmät isäntäkivet
I	>75-98	Musta, lasinen kiilto, kourumainen murtuma	Erittäin alhainen	Shungiittityypit –II ja -III
II	>35-75	Musta, hieman lasinen kiille, kerrostoitunut, näkyvät suorakulmaiset liitokset	Alhainen	Dolomiitti, lydiitti
III	>20-35	Musta, himmeä kiilto, valtava	Keskiverto	Kalkkikivi, tuffiitti
IV	>10-20	Musta, himmeä kiilto, runsas liitoksinen, paikoittain hauras	Runsas	Hiekkakivi, dolomiitti
V	≤10	Harmaata tai mustaa, hienojakeista	Runsas	Hiekkakivi, dolomiitti

Työn kokeellinen osa keskittyy pääasiallisesti shungiitin kykyyn poistaa orgaanisia ja epäorgaanisia aineita vedestä. Kokeellisessa osassa käytetty shungiitti on esitetynä kuvassa 1. Shungiitin tehokkuutta on myös tutkittu esimerkiksi maaöljyn poistamiseen vedestä. (Efremova, 2006)



Kuva I. Kokeellisessa osassa käytetty shungiitti.

4. ZEOLIITTI

Zeoliitit – alumiinisilikaateista koostuvien huokoisten mineraalien ryhmä, joka esiintyy luonnossa savena. Zeoliittia käytetään usein biohiilen tai shungiitin kanssa tehostamaan epäpuhtauksien sitomista. Ammoniakin sitoja, hajunpoisto, molekyylliseula ja vedenpehmennys. Erään zeoliitin ominaisuuksiin kuuluu jopa metallienkin poisto (clinoptilolite ”luonnollinen zeoliitti”) (Motsi et al., 2009). Zeoliitti on myös soveltuva rikkivedyn poistoon sen korkean selektiivisyyden ja yhteensopivuuden vuoksi polaarille yhdisteille. Tutkimuksessa (2008) Cosoli todisti polaaristen yhdisteiden adsorptiolle hydrofiilisten, paljon alumiinia sisältävien, zeoliittien käytön olevan suotavampaa, kun taas poolittomien yhdisteiden adsorptiolle hydrofobiset zeoliitit toimivat paremmin. (Cosoli et al., 2008)

5. REGENEROINTI

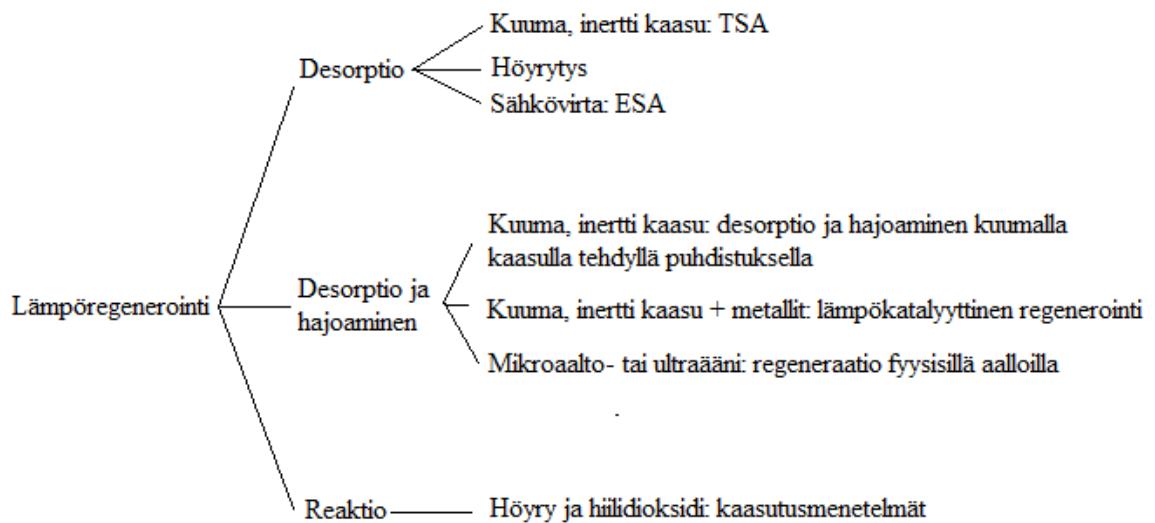
Hiilimateriaalin regenerointi on tärkeää materiaalikustannuksien ja ympäristön kuormitusta ajatellen. Suodattimissa aktiivihiilen adsorptiokyky vähenee, kun adsorbentin pinnalle adsorboituu epäpuhtauksia, kunnes se ei enää pysty adsorboimaan enempää. Näin ollen hiilisuodattimen teho laskee, mikäli regenerointia ei tehdä, tai materiaalia vaihdeta. Regeneroinnin tarkoituksena on poistaa nämä epäpuhtaudet, jotta adsorbentin adsorptiokyky palautuu niin, että suodatinhiilen huokoinen rakenne ei kärsisi, eikä aineen massa vähenisi huomattavasti. Aktiivihiilisuodattimien regenerointi on ajankohtaisesti laajasti tutkittu aihe, johon ei ole vielä toivottua ratkaisua löydetty. Täysin suodatinmateriaalin puhdistavat keinot vähentävät aineen massaa huomattavasti ja muut keinot eivät täysin palauta aineen adsorptio-ominaisuuksia. Tästä on esimerkkinä teollisuudessa laajalti käytetty lämpöregenerointi kuumilla kaasuilla, jossa aineen regenerointikyky saadaan palautettua täysin suurella massahäviöllä. (Salvador et al., 2015a)

Hiilisuodattimien regenerointi voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: lämpöregenerointiin, kemialliseen regenerointiin ja biologiseen regenerointiin. Materiaalin regenerointiin on monia eri lähestymistapoja, joista osa keskittyy adsorptiotasapainon vaihtoon desorption suuntaan esimerkiksi lämmittämällä, alipaineistamalla, vaihtamalla pH:ta tai siirtämällä adsorbentti nesteeseen,

joka poistaa adsorbaatin esimerkiksi muuttamalla adsorboidun aineen toiseksi, helpommin irtaavaksi aineeksi kemiallisin reaktioin tai aineen hajoitusprosessein. (Salvador et al., 2015a)

5.1 LÄMPÖREGENEROINTI

Lämpöregeneroinnin energian tarve (lämpötila) riippuu adsorboidun aineen ominaisuuksista ja hiilen sekä adsorbenttien koostumuksesta. Tutkimuksessa (Salvador et al., 2015a) kerrotaan aiempien tutkimusten luokittelusta (Liu et al., 1987; Suzuki et al., 1978; Urano et al., 1982) joiden avulla voidaan lämpöregeneraatio esittää kuvan 2 mukaisesti



Kuva 2. Kuvassa esitettynä lämpöregeneraation luokittelut ja eri lämpöregeneraation keinot. (Salvador et al., 2015a)

Kuvassa 2 esitetyssä jaottelussa esitetään ylipäätänsä, desorption kohdalla osaa aineista, jotka poistuvat muuttumattomina adsorbentista kokonaan lämpötiladesorptiomenetelmien avulla. Osalla aineista sen sijaan lämpötiladesorptio ei ole yksin mahdollista ja adsorbentissa esiintyy hajoamista, joka on esitettynä kuvassa 1 keskimmäisenä kohdassa. Kuvan alin kohta, reaktio, liittyy aiemmista vaiheista hajoamiseen adsorbenttimateriaalin poistoon, joka haittaa aineen adsorptiokykyä. Tämä tapahtuu kevyiden hapettimien, kuten hiilidioksidin ja veden kaasutuksella

korkeissa lämpötiloissa. Tutkimuksessa myös painotetaan tämän viimeisen kohdan sisällyttämistä, vaikka se on kemiallinen reaktio pikemminkin kuin lämmitysprosessi, sen läheisestä suhteesta aiempaan kohtaan, desorptioon ja hajoamiseen. (Salvador et al., 2015a)

5.1.1 LÄMPÖDESORPTIO

Lämpödesorptiomenetelmällä adsorbentille annetaan riittävästi lämpöenergiaa hajottamaan adsorbentin ja adsorbaatin väliset vuorovaikutukset ilman, että suodatinmateriaali hajoaa. Lämpötiladesorptio voidaan jakaa kolmeen osaan, inerteillä kaasuilla saavutettuun desorptioon (TSA), alhaisessa lämpötilassa höyrytyksessä (höyrytys) ja sähköä johtamalla (ESA).

TSA:ssa desorptio saadaan aikaan puhdistamalla kuumalla inertillä kaasulla, esimerkiksi tyypellä, heliumilla tai argonilla. Inertti kaasu lämmittää, auttaen desorptiota sekä puhdistaa desorboituneet epäpuhtaudet samanaikaisesti. TSA:ssa ajavana voimana on kaasumaisen puhdistimen ja kiinteän adsorbentin epäpuhtauksien konsentraatioero. Kuvan 1 mukaisesti Lämpötiladesorptiossa TSA:n ja desorption ja hajoamisen välillä oleva ero on lähinnä lämpötilassa. TSA:ssa lämpötila ei nouse yli 300 celsius – asteen, kun taas desorption ja hajoamisen kohdalla 700-800 celsiusasteen lämpötila on pakollista, sillä adsorbaatit eivät irtoa pelkällä desorptiolla. Desorptioon lämpötila vaikuttaa oleellisesti, lämpötilaa korottamalla kaasun määrää voidaan vähentää ja desorptioaikaa lyhentää. Huonoja puolia lämpötilan korottamisesta on suodatinmateriaalin jäähtytyksen tarve puhdistuksen jälkeen, sillä lämpö voi vaikuttaa aineen adsorptiokykyyn. Lisäksi jos tila, jossa puhdistus tapahtuu, ei ole adiabaattinen kuumen kaasuvirran kontaktiaikaa ei voida pidentää liiallisuusiin puhdistuksen tehostamiseksi lämpöhäviön vuoksi. (Salvador et al., 2015a)

Höyrytyksellä voidaan korvata TSA:n inerttikaasupuhdistus matalassa lämpötilassa höyryllä. Höyrytyksessä höyry toimii energian lähteenä desorptiota varten. Höyrytysmenetelmän lisäksi on myös kaasutusmenetelmä, jossa korkealla lämpötilalla muutetaan hiiltynyt adsorbaatti kaasuksi. Höyrytysmenetelmän hyviä puolia on veden korkeampi lämpökapasiteetti inerteihin kaasuihin verrattuna. Höyrytysmenetelmässä höyry on osittain kondensoitunutta kohdatessaan kylmän puhdistettavan suodatuspohjan. Höyryn lämpö lämmittää pohjan lämpötilaa, joka tehostaa desorptiota. Höyryn kondensaation suodatinmateriaalin pinnalle loputtua jatkuvan

lämmityksen vuoksi kondensoitunut vesi alkaa haihtua. Jatkuva höyryn ja suodatinpohjan vuorovaikutus johtaa veden adsorptioon materiaalissa, jolloin vesi itsessään irrottaa osan adsorbaattista. Veden kondensoituminen ja adsorptio aineeseen on myös sen huonoja puolia, sillä jotta suodatinaines saadaan täysin palautettua entiseen kuntoon, on se kuivattava regeneroinnin jälkeen joko inertillä kaasulla, tai ilmalla. Adsorbaattia irtoaa aluksi runsaasti lämpötilan noustessa höyryn kondensaation ansiosta, kunnes kondensoituminen lakkaa ja veden haihtuminen alkaa. Epäpuhtauksien konsentraatio muodostuneeseen jäteveeseen saavuttaa tällöin maksimin, jonka jälkeen epäpuhtauksien konsentraatio laskee tasaisesti, kunnes desorptio lakkaa.

ESA:ssa eli sähkötermisessä lämmönvaihtelupuhdistuksessa käytetään matalajännitteistä sähkövirtaa, joka muuntuu suoraan lämpöenergiaksi hiilimateriaalin sähkövastustuskyvystä, jolloin aktiivihiiltä lämmitetään sisältäpäin. Syntynyt lämpö desorboi adsorbaattia, joka puhdistetaan adsorbentista esimerkiksi inertillä kaasulla. ESA regenerointia voidaan nopeuttaa nostamalla sähkövirran voimakkuutta. ESA on suhteellisen tehokas regenerointikeino, jolla pystytään saavuttamaan yli 80% desorptiotehokkuus, mutta sen soveltuvuus rajoittuu yleisesti heikosti adsorboituviin ja kaasuuntuviin aineisiin

Lämpödesorptiota käytetään yleisesti teollisuudessa haihtuvien orgaanisten aineiden talteenotossa, joita käytetään prosesseissa liuottimina. Lämpödesorptiomenetelmän tehokas käyttö vaatii useamman adsorptiopohjan, jolloin yhden tai useamman ollessa regeneroitavana, ei prosessia tarvitse pysäyttää. (Salvador et al., 2015a)

5.1.2 LÄMPÖDESORPTIO- JA HAJOAMISMENETELMÄT

Tässä kappaleessa pysytään edellisen kappaleen aiheessa osittain, muutoksena on adsorbaatin ominaisuus hajota lämmön vaikutuksesta ennen kuin desorptio on saatu päätökseen. Yksi näistä keinoista on edellä selitetty kuumalla, noin 700-900 celsiusasteisella, inertillä kaasulla tehty puhdistus. Puhdistuksessa vaadittu korkea lämpötila johtuu adsorbaatin kemiallisesta adsorboitumisesta adsorbenttiin. Fyysisesti adsorbenttiin tarttuneiden adsorbaattien irroitukseen ei vaadita välttämättä kovinkaan paljon lämpöä, vaan desorptiota voi tapahtua jo aiemmin ennen kuin päästään varsinaiseen korkeaan lämpötilaan. Vahvojen sidoksien takia hiilimateriaalin pinnan hajoaminen on energialtaan vähemmän vaativaa kuin adsorbaatin desorptio. Mikäli puhdistettava adsorbentti on osana jäteveden puhdistusta, on kannattavaa myös kuivata materiaali ennen

kaasukäsittelyä. Kuivauksen aikana osa adsorbenteista poistuu jo ennen varsinaista puhdistusta. (Salvador et al. 2015a). Huonoja puolia korkealla lämpötilalla ovat mahdolliset pintarakenteiden muutokset adsorbentin pinnalla, joka voi johtaa huomattavaan mikrohuokostilavuuden laskuun (Ania et al., 2005) Lisäksi materiaalin hajoamisesta johtuva massahäviö on otettava huomioon, joka on jopa 5.9% adsorbentin massasta (Dunn and Fisher, 2001).

5.1.3 KAASUTUSMENETELMÄT

Kaasutusmenetelmien tarkoitus on poistaa lämpökäsittelyn jälkeistä materiaalin hajoamisesta johtuvaa hiilijäämää aktiivihielestä. Menetelmässä käytetään mietoja kaasumaisia hapettimia, kuten hiilidioksidia ja höyryä. Hiilijäännös kaasutetaan korkeassa lämpötilassa, jolloin adsorbentti puhdistuu. Puhdistuksen lämpötilan takia tässäkin vaiheessa ei välttyä hiilirakenteen vahingoittumiselta tai massahäviöltä. Yksi tutkittava kaasutuksen kohde on kalsiumin aiheuttaman vahingon minimoiminen hiilidioksidilla alle 700 celsiusasteen lämpötiloissa. Kalsium katalysoi aktiivihieksen rakenteen hajoamista jätevedenpuhdistuksessa normaaliolosuhteissa muodostaessaan kaasutuksessa kalsiumoksidia, joka tekee aktiivihielestä jopa 15 kertaa reagoivampaa, jolloin suuri osa adsorbentista kaasuuntuu, aiheuttaen jopa 33.4% massahäviön verrattuna 16.1% massahäviöön ilman kalsiumoksidia. Toinen vaihtoehto massahäviön estämiseen on inertillä kaasulla kuumennusta edeltävä höyrytys. (Salvador et al., 2015a)

5.2 KEMIALLINEN REGENEROINTI

Kemiallisen regeneroinnin tutkiminen alkoi, kun lämpöregeneroinnin energia- ja puhdistustehokkuutta haluttiin lisätä. Kemiallisia regenerointikeinoja on monenlaisia, kuten vedellä regenerointi, NaOH-regenerointi, liuotusregenerointi, ylikriittinen regenerointi, sähkökemiallinen regenerointi, lämpökatalyyttiset hapettavat sekä tavalliset hapettavat menetelmät, otsooni regenerointi, märkäilma regenerointi ja vetyperoksidi regenerointi. (Salvador et al., 2015b)

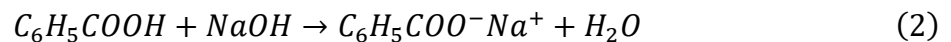
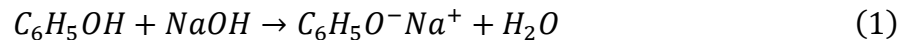
Yleisesti puupohjaisille aktiivihiilille aktivointikeinona käytetään voimakkaita vedenpoistajia, kuten fosforihappoa, rikkihappoa tai sinkkikloridia. Materiaalin kuivatuksen jälkeen kemikaalien avulla materiaali lämpökäsitellään vielä 400 – 800 °C lämpötilassa, jotta hiili aktivoituu. Näitä vaiheita seuraa vielä pesu, kuivatus ja pulverisointi. Käytettyjen kemikaalien määrän on myös todettu vaikuttavan hiilen huokosrakenteeseen, mitä enemmän kemikaaleja on käytetty, sitä suurempia huokokset ovat rakenteeltaan, jolloin ne soveltuvat hyvin suurten molekyylien adsorptioon. (Hannola, 2007)

5.2.1 NESTEMÄISELLÄ VEDELLÄ REGENEROINTI

Nestemäisellä vedellä aktiivihiilen regenerointi tapahtuu normaali-ilmanpaineessa huoneenlämmössä. Tämä on yksinkertaisin kemiallinen regeneraatiomenetelmä. Sen ajavana mekanismina on uuttaminen, jossa vesi toimii liuottimena, joka uuttaa adsorbaatin adsorbentin pinnalta. Viileällä vedellä tehdyssä regeneroinnissa tehokkuus ja regenerointiaste ovat alhaisia, sillä vesi ei kykene liuottamaan tehokkaasti orgaanisia aineita, laskien adsorbentin tehoa aina jokaisella adsorptio-regeneraatio syklillä. Vettä lämmittämällä voidaan yleisesti orgaanisten aineiden liukoisuutta parantaa, jolloin varsinkin liukoisten adsorbaattien liukeneminen tehostuu ja näin ollen regeneraatio on tehokkaampaa. Puhtaan veden korvaamista regeneroinnissa voidaan harkita esimerkiksi suolaliuoksin, kuten natriumkloridin tai natriumnitraatin kanssa. NaCl:n tai NaNO₃:n avulla esimerkiksi arseenin puhdistustehokkuus voidaan nostaa kymmenestä jopa sataan prosenttiin. Pinta-aktiivisten liuoksien, joiden kriittinen misellikonsentraatio on ylitetty, sisältävät orgaanisten aineiden liukenemistä lisääviä misellejä. Näitä pinta-aktiivisiä liuoksia ovat esimerkiksi dokusaatti-natrium (AOT), natriumlauryylisulfaatti (SDS), setrimoniumbromidi (CTAB) ja dodekyylibentseenisulfonihappo (SDBA). Edellä mainittuja pinta-aktiivisiä liuoksia voidaan käyttää esimerkiksi fenolin ja aniliinin poistoon. Pinta-aktiivisten liuosten käyttäminen on tehokkaampaa kuin viileän veden käyttö, muttei silti riittävän tehokasta täysin regeneroimaan adsorbenttia. Kokeita on myös suoritettu alikriittisellä, eli paineen avulla korotetulla kiehumispisteellä, lämmitetyssä vedessä 120-150 baarin paineessa 300-350 celsiusasteessa. Tällöin suoritetut regeneroinnit ovat lähes 100%:ia testatuista adsorbaatista huolimatta (esimerkiksi fenoli ja rikkaruohomyrkkynä käytetty atratsiini). Alikriittisen veden puhdistava ja mikrohuokosten avaava voima on pääasiallinen syy regeneroinnin tehokkuuteen. (Salvador et al., 2015b)

5.2.2 NATRIUMHYDROKSIDI REGENEROINTI

Adsorbaatista riippuen regenerointi käyttäen natriumhydroksidia tapahtuu joko kemiallisin reaktioin tai pH muutoksen kautta väliaineessa. NaOH pystyy joissain tapauksissa muodostamaan adsorbaateista, kuten fenolista ja bentsoehapoista helppoliukoisia suoloja, jotka liukenevat regenerointiliuokseen kaavoin 1 ja 2.



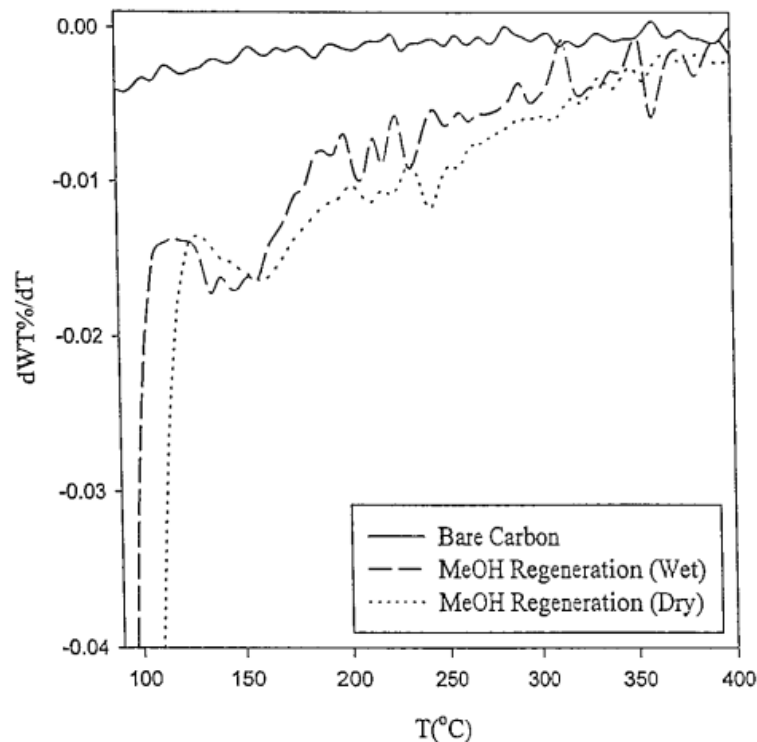
Adsorbaatit, jotka eivät reagoi NaOH:in kanssa, kuten aniliini, bentsyylialkoholit tai väriaineet, puhdistuvat adsorbentista pH-muutoksen avulla. NaOH-regeneroinnin tehokkuus on voimakkaasti riippuvainen sen konsentraatioon liuoksessa, jos konsentraatio ei ole riittävän korkea, ei regenerointi tuota parasta tulosta. Liian suurta natriumhydroksidikonsentraatiotakin tulee välttää, sillä liiallisella pitoisuudella hydroksidi-ionit tarttuvat aktiivihiileen haitaten materiaalin adsorptiokykyä. Tämän takia NaOH-regeneraatiota seuraa pesuvaihe. Optimaalisesta pitoisuudesta fenolien poistoon aktiivihiilestä on esimerkkinä NaOH:ilta vaadittu ekvivalenttikonsentraatio (ekvivalenssiin vaadittava molekyylien määrä kerrottuna molaarisuudella) desorptioon, joka on 0.15N NaOH:ia, jolloin desorboitunut osuus fenolista oli 61% (Özkaya 2006, 161). NaOH-regenerointi edullinen, mutta aikaa vievä sekä regenerointitehokkuudeltaan parhaimmillaan kohtuullinen, yleisesti ottaen voidaan saavuttaa vain alle 80% adsorbentin regeneraatio. (Salvador et al., 2015b)

5.2.3 LIUOTINREGENERAATIO

Liuotinregeneraatio on yksi tutkituimmista aktiivihiilen regenerointimenetelmistä, jossa käytetään hyväksi orgaanisia liuottimia, kuten metanolia, etanolia ja asetonia. Yleisesti ottaen liuotinregeneraatio ei ole halpa regenerointikeino vaadittujen orgaanisten liuoksien vuoksi. Lisäksi liuottimet ovat yleensä erittäin myrkyllisiä, eli se ei ole kovin ympäristöystävällistä. (Salvador et al., 2015b)

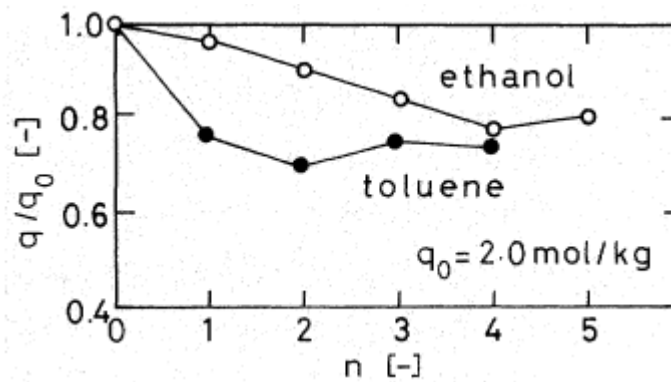
Liutinregeneraatio perustuu adsorbaatin suurempaan liukoisuuteen regenerointiliuokseen kuin adsorptiovaiheessa olevaan epäpuhtauksia sisältävään nestevirtaan. Desorptio riippuu liuottimen kyvystä tunkeutua adsorbenttien huokosiin, aktiivisiin keskuksiin, jossa liuotettava adsorbaatti sijaitsee. Täydellistä regeneraatiota haittaavat erittäin pienet molekyylit pääsevät syvälle aktiivihiihen mikrohuokosrakenteeseen tehden regeneraatiosta haastavaa, joten liuottimen molekyylin koko tulee ottaa liuottimen valinnassa huomioon. Tämän lisäksi vaikeuksia aiheuttavat vahvat kemialliset sidokset adsorbenttien ja adsorbaatin välillä. Regeneroinnin jälkeen liuotin tulee puhdistaa, jotta aktiivihiihen adsorptiokyky ei laske, esimerkiksi kylmällä, kuumalla tai höyrymäisellä vedellä tai kuumalla typpikaasulla. Liuotinregeneraatio voi sisältää myös kuivausvaiheen ennen regenerointia poistamaan aktiivihiihestä kosteuden, sillä aktiivihiihen pinnalle voi syntyä vesi-fenolikomplekseja, jotka haittaavat regenerointia. (Salvador et al., 2015b)

Tästä huolimatta osa tutkimuksista pitää kuivausta turhana, kuten vuonna 1999 tehty koe esittää märän aktiivihiihen ja kuivan aktiivihiihen eron metanolilla suoritetussa regeneroinnissa (kuva 3). Tutkimuksessa termogravimetrialla tehdyllä analyysillä todettiin kosteuden minimaalinen vaikutus liutinregeneroinnissa.



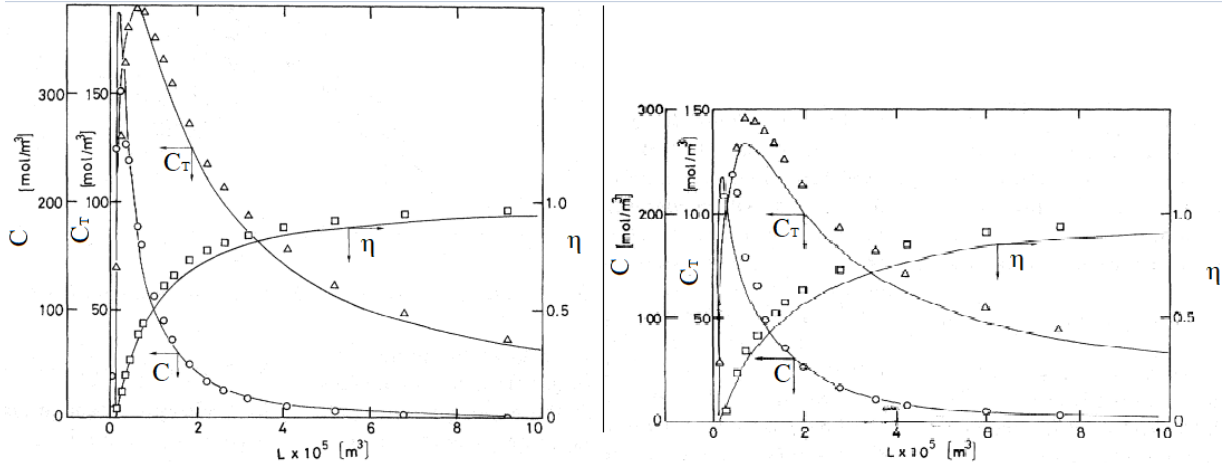
Kuva 3. Katkoviivalla esitettynä märkänä käsitelty käytetty aktiivihiilen regenerointikäyrä ja pisteinä esiteltynä kuiva, käytetty aktiivihiilen regenerointikäyrä. Aktiivihiileen adsorboitu aine on etyleeniglykolia (155 mg etyleeniglykolia/1 g aktiivihiiltä). Analyysi tehtiin termogravimetrialla (TGA), jossa aineen massaa (WT) seurataan lämpötilan (T) funktiona. Kuvasta nähdään, että aktiivihiilen kosteudella ei ole juurikaan vaikutusta regeneroinnin tehokkuuteen. (Chinn and King, 1999)

Liutininregeneraatiosta on esimerkkinä tutkimuksessa (Tamon et al., 1990) todettiin toluenin ja etanolin tehokkuus aktiivihiilen regeneroinnissa, kun adsorboitu aine oli fenoli. Tämän regeneroinnin lopputuloksena oli etanolin avulla tehty regenerointi, jonka viidennen syklin jälkeen kuvan 4 mukainen adsorptiokyvyn menetys aktiivihiilellä on noin 20%.



Kuva 4. Etanolin regenerointitehokkuus (q/q_0), eli alkuperäisen aktiivihiilen adsorptiokapasiteetin ja regeneroidun hiilen adsorptiokapasiteetin suhde. Suoritetuissa kokeissa fenolin syöttökonsentraatio on 10 mol/m^3 ja adsorboitunut määrä puhtaaseen aktiivihiileen on 2 mol/kg . Kuvassa Y -akselilla regenerointitehokkuus ja X -akselilla regenerointikierroksen lukumäärä. Lopullinen regenerointitehokkuus on noin 80%. (Tamon et al., 1990,)

Tutkimus (1990) myös seurasi etanolin virtausnopeuden vaikutusta regenerointiin, joka on esitettyä kuvissa 5 ja 6. Matalampi virtausnopeus todettiin taloudellisesti kannattavammaksi, sillä pienemmällä määrällä pidemmällä, tässä tapauksessa kaksinkertaisella viipymääjällä saavutettiin samanlainen tulos kuin korkeammalla virtausnopeudella. (Tamon et al., 1990)



Kuvat 5 (vasen) ja 6 (oikea). Kuvissa C_T vastaa fenolikonsentraatiota koko etanolin jätevirrassa, C on eluutiokäyrä, eli kuinka paljon fenolia irtoaa adsorbentista, L on etanolin määrä ja η on desorptiosuhde. Molemmat kokeet suoritettiin 10 mol/m^3 fenolikonsentraatiossa, adsorption ollessa aktiivihiileen 2 mol/kg . Kuvassa 5 etanolin tilavuusvirta on $3.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ja kuvassa 6 tilavuusvirta on $6.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Matalammalla tilavuusvirralla puhdistukseen tarvittava määrä on alhaisempi, mutta viipymäaika on mainittu pidemmäksi kuin suuremmalla tilavuusvirralla. (Tamon et al., 1990)

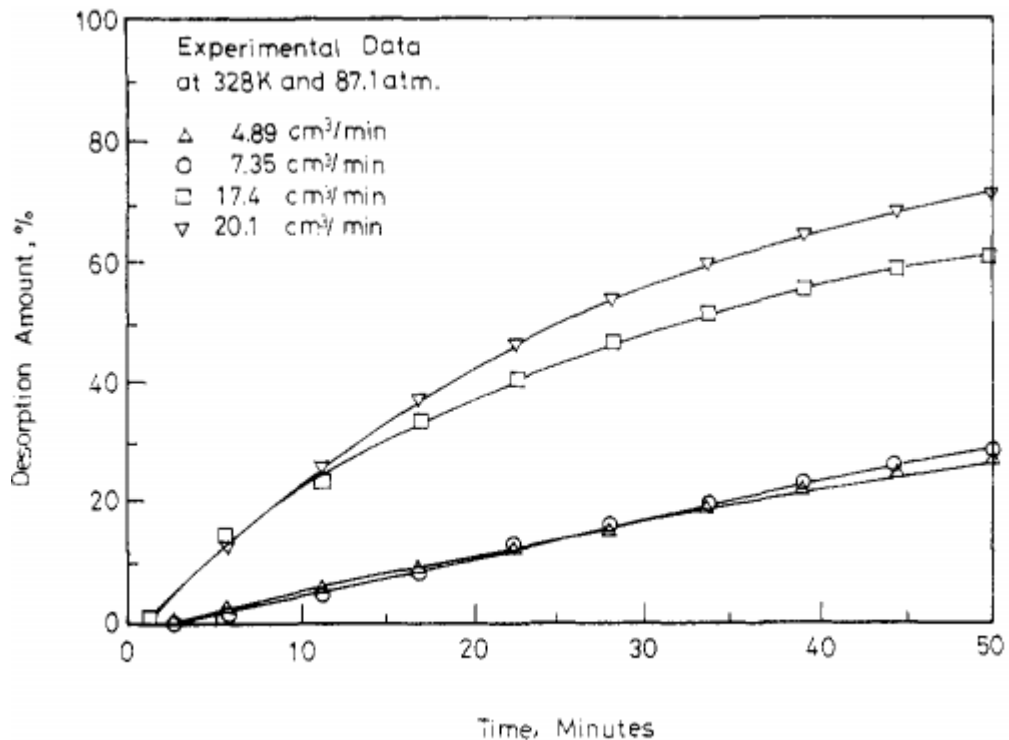
Kaiken kaikkiaan liuotinregeneraatio on tehokas ja nopea regenerointikeino, jolla päästään yli 80-90%:n regeneraatioasteeseen. Yleisesti regeneraatioon vaadittu aika ei ylitä kahtakaan tuntia. (Salvador et al., 2015)

5.2.4 YLIKRIITTINEN REGENEROINTI

Ylikriittinen regenerointi on yksi tehokkaimmista regenerointikeinoista, ylikriittisellä vedellä voidaan aktiivihiili esimerkiksi puhdistaa täysin fenolista 3-30 minuutin regeneroinnilla $400\text{-}500$ celsiusen lämpötilassa, $260\text{-}275$ baarin paineessa. Menetelmä perustuu ylikriittisessä pisteessä tapahtuviin aineen ominaisuuksien muutoksiin, joka tekee liuottimesta erittäin tehokkaan. Alikriittisen veden tavoin ylikriittinen vesi avaa ja puhdistaa mikrohuokosia, mutta ylikriittinen vesi voi jopa parantaa aktiivihiilen mikrohuokosrakennetta, jolloin regenerointitehokkuus ylikriittisellä regeneroinnilla voi olla yli 100%, eli regeneroinnin jälkeen aktiivihiili kykenee adsorboimaan enemmän epäpuhtauksia kuin ennen käyttöä. Ylikriittinen vesi, jota syntyy yli 221 baarin paineessa ja lämpötilan ollessa yli 374 celsiusasteen, jolloin se ei ole nestettä, jäätä tai

höyryä, on erittäin tehokas liuotin. Ylikriittisen veden olomuoto on kaasun ja nesteen välimuoto. (Salvador et al., 2015b)

Ylikriittisen nesteen liuotuskyky ja epäpuhtauksien poistokyky riippuu suuresti paineesta, mitä tiiviimpää neste on. Tästä on esimerkkinä tutkimuksessaan Tan ja Liou (1988), jossa käytettiin ylikriittistä hiilidioksidia aktiivihiilen regenerointiin. Tutkimuksessa todettiin, että yleisesti suuremmalla tiheydellä on liukoisuutta parantava ominaisuus ylikriittisellä nesteellä ja suurella viskositeetilla on diffuusiota haittaava vaikutus. Hiilidioksidi ei sovellu hyvin vaikeasti poistettavien aineiden, kuten fenolin poistoon adsorbentista, tai muiden raskaiden molekyyliyhdisteiden poistoon, kuten rikkaruohomyrkköjen ja muiden torjunta-aineiden poistoon. Ylikriittisen nesteen virtausnopeudella voidaan säätää puhdistustehokkuutta sekä regeneroinnin nopeutta. Suurilla virroilla saavutetaan parempi puhdistustehokkuus ja lyhyempi desorptioaika, esimerkkinä kuva 7. (Tan and Liou, 1988)



Kuva 7. Etyyliasetatin desorptio aktiivihielestä käyttäen ylikriittistä hiilidioksidia eri virtausnopeuksilla. Y-akselilla on desorption määrä (%), X -akselilla on aika (min). Kuvaajista huomataan, että korkeammalla virtausnopeudella saadaan aikaan nopeampi ja tehokkaampi regenerointi. (Tan and Liou, 1988)

5.2.5 SÄHKÖKEMIALLINEN REGENEROINTI

Sähkökemiallinen regenerointi perustuu sähkökennon tapaiseen katodianodireaktioon, jossa elektrolyyttiliuokseen, joka yleensä sisältää natriumkloridia sen ominaisuudesta muodostaa helposti liukenevia aineita (esimerkiksi fenolista), johdetaan kahta elektrodia pitkin ulkoisesta virtalähteestä sähköä. Regeneroitava aktiivihiehi pidetään toisessa elektrodissa riippuen, onko regeneraatio katodinen vai anodinen regeneraatio, vaikka joskus aktiivihiehi voi peittää koko alueen elektrodien välillä. Anodista regeneraation mekanismeja ei tunneta vielä kovin hyvin, mutta tiedetään, että regeneraatio ei tapahdu desorptiolla, vaan adsorbaatti hapetetaan aktiivihiehin pinnalla (Brown et al., 2004). Katodisessa regeneraatiossa adsorbaatti desorboituu aktiivihiehin pinnalta, jolloin hydroksidi-ionit, joita muodostuu katodilla johtavat pH:n kasvuun, joka taas edistää adsorbaattien (esimerkiksi fenolin ja toluenin) muuntumista anioniseen muotoon. Tällöin hylkivien sähköstaattisten vuorovaikutusten hiilipinnan ja adsorbaattianionien välillä syntyvät negatiiviset varaukset aiheuttavat desorptiota. Joskus adsorbaatin ja elektrolyytin välillä syntyvistä reaktioista voi seurata desorptiota syntyvien yhdisteiden kyvyttömyydestä adsorboitua takaisin adsorbenttiin sekä emäksiset elektrolyytit aiheuttavat hydrolyysiä adsorbentin ja adsorbaatin välillä. Desorboituneet aineet siirtyvät lopulta anodia kohti, jossa yleensä tapahtuu hapetusta elektrodin pinnalla syntyvät hapen tai elektrolyytistä lähtevien hapettavien aineiden takia. Katodinen regeneraatio on myös anodista regeneraatiota yleisesti tehokkaampi vaihtoehto sähkökemiallisten vaikutusten keskittyessä pääasiallisesti adsorbentin pintaan, jolloin desorptio on parempi vaihtoehto epäpuhtauksien poistoon mikrohuokosrakenteista kuin aineen hajoaminen hapetuksella. Sähkökemialliseen regenerointiin vaikuttavia tekijöitä ovat reaktorin malli, aktiivihiehin asettelu, elektrodien ja elektrolyytin valinta sekä adsorbentin ominaisuuksien vaikutus myös regenerointiin vaadittu aika on luontaisesti riippuvainen sähkövirran voimakkuudesta. Sähkövirran voimakkuuden lisäämisen on myös todettu parantavan regenerointitehokkuutta tiettyyn pisteeseen asti riippuen systeemistä. Liiallisia olosuhteita tulee kuitenkin vältellä, jottei aktiivihiehin mikrohuokosrakenne kärsi liiallisesta sähkövirrasta (Wang and Balasubramanian,

2009). Sähkökemiallisen regeneroinnin huonoja puolia on sen kyvyttömyys regeneroida suuria määriä adsorbenttia, sillä adsorboitujen partikkelien ja elektrodien välinen suora kontakti on oleellista, jolloin aktiivihiili pedin leveys on rajoitettu. Yleisesti ottaen sähkökemiallinen regenerointi on tehokas, yleisesti yli 80% regenerointitehokkuuteen pääsevä menetelmä, jonka hyviä puolia on käytettyjen aineiden käyttöturvallisuus ja sen kyky regeneroida materiaalia usean regeneraatio syklin. Haittaavia puolia on sen kapasiteetin puutos. (Salvador et al., 2015b)

5.2.6 HAPETTAVA REGENEROINTI

Hapettavan regeneroinnin ominaisuuksia on sen kyky kuntouttaa käytettyä aktiivihiiltä sekä tuhota aktiivihiileen jääneitä haitta-aineita hapettamisella. Yleisimmin hapetukseen käytetään happea, vetyperoksidia tai peroksidisulfaattia. Prosessissa voidaan myös hyödyntää eri katalyyttejä, kuten adsorbaattien hajoamista edistäviä metalleja. Katalyyttien hyväksi käyttäminen alentaa hapettamiseen vaadittua lämpötilaa ja näin ollen myös regeneraatio tehostuu. Tämä menetelmä on myös muista katalyyttisistä menetelmistä eroava sen suhteen, että adsorbaatit desorboituvat ennen hapettumista. Katalyytit adsorboidaan aktiivihiilen pinnalle jo ennen kuin sitä käytetään suodattimessa, osittain haitaten aktiivihiilen adsorptiokapasiteettia (12-25%) ja voi johtaa sen metallien liukenemiseen veteen. Metallikatalyyttien tehokkuus etenkin fenolin poistoon on huomattava. Matatov-Meytal ja Sheintuchin tutkimuksessa (1997) ensin käsiteltiin adsorbentti rauta(III)oksidin ja kupari(I)oksidin sekoituksella (sekä pienellä hiilimateriaalin syttymislämpötilaa alentavalla, inertillä piioksidilla tai kromi(III)oksidilla) regenerointi 240-300 celsiusuksessa palautti aktiivihiilen fenoliadsorptiokyvyn täysin jopa kymmenen regeneraatio syklin jälkeenkin verrattuna ilman katalyyttiä, jolloin regeneraatio oli alle 40% regeneraatio sykliä kohden. (Matatov-Meytal and Sheintuch, 1997)

Lämpöä hyväksikäyttävässä hapetusregeneroinnissa kuumaa ilmaa kierrätetään käytetyn aktiivihiilipedin läpi, joka puhdistaa aktiivihiilen. Tätä menetelmää käytetään hiilteiden jäämien kaasuttamiseen aktiivihiilestä lämpödesorption- ja hajoamisen yhteydessä kuumalla inerttikaa-supuhdistuksella, mutta yleisesti puhdistus tehdään altistamalla adsorbentti suoraan ilmalle. Regenerointi tapahtuu, kun happimolekyylit adsorboituvat kemiallisesti adsorbentin pinnalle ennen kuin se hapettaa adsorbaatin. Korkeat lämpötilat tekevät tästä eksotermisestä prosessista vaikean. Regeneraatiota hallitseekin tässä menetelmässä hapen adsorptiokyky aineen pinnalle

pikemminkin kuin sen kemiallinen reaktionopeus. Hapen adsorboitua happimolekyylit hapettavat adsorbentin pinnalle jääneet epäpuhtaudet, joista syntyvät kaasuuntuvat yhdisteet desorboituvat. (Salvador et al., 2015b)

Haittapuolia tälle regeneraatiolle on mahdollinen massahäviö ja huomattava vahinko huokosrakenteelle, jos adsorboitu aine on syvällä aktiivihiilen mikrohuokosissa, sillä happi hapettaa myös adsorbenttia heti tehdessään kontaktin huokosiin (Sabio et al., 2004). Tähän vaikuttaa myös valitun hiilimateriaalin huokosrakenne, jonka tulisi sisältää paljon eri kokoisia huokosia, jotta materiaalin adsorptiokyky ei kärsisi regeneroinnin yhteydessä, kuten tutkimuksessa (2010) Carratalá-Abril et al. totesivat, että aktiivihiilimateriaali, jossa oli laajin mesohuokostilavuus ja laaja mikrohuokoskoon jakauma verrattuna muihin kokeiltuihin hiililajikkeisiin suoriutui tehokkaimmin toluenin poistossa. Adsorbenttimateriaalin valintaan tulee myös ottaa huomioon joidenkin hiilimateriaalien aktivointikeinojen haitalliset hiilen ja hapen reaktioita katalysoivat negatiiviset vaikutukset. Yksi parhaimmista materiaaleista hajoamisen minimoimisen kannalta tähän oli fyysisesti (pyrolyysillä tai hapettamalla) aktivoitu hiilimateriaali. (Carratalá-Abril et al., 2010)

Vaikka aktiivihiilimateriaalin valinnan vaikutus on sen rakenteen hajoamisen kannalta huomattava, ei rakenteen hajoamiselta voida aina välttyä, mikäli adsorbaatti on erittäin hankalasti poistettavissa, jolloin lämpötila on adsorbenttimateriaalille liian korkea. Tällaisia lämpötiloja ovat yli 500 celsiuksen vaativissa regeneroinneissa. Matalammissa lämpötiloissa tehdyissä regeneraatioissa, joissa lämpötila ei ylitä 300 celsiusta, suodatinmateriaalin massahäviö on lähes merkityksetöntä. (Salvador et al., 2015b)

Lämpöä hyväksikäyttävä hapetus on tehokas, jopa 90% aktiivihiiltä regeneroiva keino, joka on erittäin edullinen, sillä yleisesti käytetty hapetin on ilma. Ainoastaan erittäin happamat molekyylit, kuten rikkivety, kykenevät vastustamaan hapen hapettavaa vaikutusta. Huonoja puolia on tietenkin joskus korkeissa lämpötiloista aiheutuvat huokosrakenteen hajoaminen ja hapen sitoutuessa pinnalle muodostaen joidenkin orgaanisten yhdisteiden adsorboitumista haittaavia happea sisältäviä ryhmiä. (Salvador et al., 2015b)

5.2.7 OTSONIREGENEROINTI

Otsoniregenerointi on lämpöä hyväksikäyttävän hapetusregeneroinnin kaltainen menetelmä, jossa hapen (O_2) sijaan hapettimena on otsooni (O_3), sekä otsonin ollessa parempi hapetin, tapahtuu regenerointi huoneen lämmössä. Regenerointi tapahtuu otsonin ja hapen sekoituksella. Kuten edellisessä kappaleessa, regenerointi perustuu otsonin adsorptioon ensin adsorbenttin pinnalle hapettaen epäpuhtaudet irti. Otsoniregeneroinnin tehokkuus voi olla korkea, jopa 80-90% adsorbaatista riippuen. Tämä adsorptiokyvyn häviäminen johtuu osittain otsonin kyvyttömyydestä poistaa kaikki adsorbaatit aktiivihieilestä, aktiivihieilen hapettumisesta, jolloin huokosrakenne osittain hajoaa sekä hapettumisesta syntyvät tuotteet tukkeuttavat huokosia. Eräitä hyvin puhdistettavia aineita aktiivihieilestä ovat asetoni, gallushappo, amoksisilliini, fenoli ja bentseeni. Regeneroinnissa optimoitava otsonin määrä, sillä liian vähäinen otsoni ei puhdistaa materiaalia tehokkaasti, mutta liiallisena se tuhoaa aktiivihieilen rakennetta. (Salvador et al., 2015b)

5.2.8 MÄRKÄILMAREGENEROINTI

Märkäilmaregenerointi perustuu ilmavirran johtamiseen käytetyn aktiivihieilen kanssa kontaktissa olevaan veteen lämpötilan ollessa 150-250 celsiusta ja paineen ollessa yli 10 baaria. Lämpötilan on todettu myös vaikuttavan suuresti adsorbaattien irrotukseen sekä hapetusnopeuteen. Liialliselta lämpötilan nostolta tulee välttyä, sillä kuten aiemmissakin menetelmissä, on lämpötilan korottamisella suuria haittavaikutuksia aktiivihieilen adsorptiokyvyn kannalta. Regeneraatio tapahtuu, kun kuuma vesi poistaa adsorbaatit hieilen pinnalta, jonka jälkeen epäpuhtaudet kulkeutuvat nesteeseen, jossa kaasumaisen ilmavirran happimolekyylit hapettavat ne. Tällöin epäpuhtaudet liukenevat nestefaasiin. (Salvador et al., 2015b)

5.3 MIKROBIOLOGINEN REGENEROINTI

Mikrobiologista regenerointia käytetään jo valmiiksi mikro-organismi kannan omaaviin aktiivihieiliaineisiin, eli biologisesti aktivoitulle aktiivihieille. Biologisesti aktivoitua aktiivihieiltä käytetään jätevedenpuhdistuksessa, jolloin valmis bakteerikanta aiheuttaa mikrobiologista hajoamista ja aktiivihieili toimii adsorbenttina. Aktiivihieili on siis tarkoituksella tutustutettu haluttuun mikro-organismikantaan, jonka annetaan muodostaa materiaalin pinnalle biofilmin, joka

edistää biohajoamista, mutta haittaa aktiivihiihen adsorptiokykyä huokosten estyessä. Varsinainen regenerointi alkaa jo adsorptiovaiheessa mikrobitoiminnan vaikutuksesta, jolloin adsorbaattien desorptiota esiintyy aktiivihielestä, sekä diffuusiota sisäisistä huokosista takaisin pinnalle, missä biofilmi sijaitsee. Tällöin adsorptio ja regeneraatio tapahtuvat yhtäaikaaisesti biologisesti aktivoitulla aktiivihiehellä, joka on epätavallista verrattuna muihin regeneraatioihin. (Salvador et al., 2015b)

5.3.1 BIOREGENEROINTI

Toisin kuin mikrobiologisessa regeneroinnissa, bioregeneroinnissa aktiivihiehi on kyllästetty adsorbenteilla ennen mikrobikannan tutustuttamista materiaalille. Mikrobikannan aineenvaihdunnallinen toiminta hajottaa adsorbentteja aktiivihielestä. Regeneraatio tapahtuu adsorbaattien desorboituessa ja diffusoituessa mikro-organismiliuokseen, jossa mikrobit hajottavat adsorbenttien. Menetelmä soveltuu paremmin suuria huokosia omaaviin aktiivihiehiaineisiin, sillä mikroorganismit eivät pääse syvälle mikrohuokosrakenteeseen, haitaten regenerointia. Tehokkuudeltaan bioregeneroinnissa ei yleisesti päästä yli 80% regeneraatioasteeseen (esim. fenoli), joka johtuu useista tekijöistä, kuten regeneroinnin kyvystä poistaa onnistuneesti adsorbaatteja aktiivihiehihen pinnalta, bakteerikannan vajeesta kasvusta johtuvat vajeet adsorbenttien hajotuksessa ja biofilmin estäessä huokosrakennetta. (Salvador et al., 2015b)

6 KOKEELLINEN SHUNGIITIN ADSORPTIOKYKY JA SEN PALAUTTAMINEN

Tässä kappaleessa keskitytään opinnäytetyön kokeelliseen osuuteen, jossa testattiin erään aktiivihiehimateriaalin toimivuutta metallien adsorbenttina sekä kolmea eri regenerointitapaa. Kokeiden taustalla on vuonna 2016 aloitettu Innovative Natural Solutions of Shungite & EM-technology for Water Purification (SHEM-WP) -projekti, joka keskittyy kosteikkojen vedenlaadun parantamiseen sekä uusien suodattimien kehittämiseen. Kokeessa käytetyn shungiitin tiedot ovat esitettynä liitteessä I. Kokeet suoritettiin aluksi valmistamalla joka adsorptiokierrokselle 1000 ppm kupari, sinkki ja nikkeli kantaliuos, josta laimennettiin kolme 50ml 100 ppm adsorptioliuosta kolmea adsorptiokoetta varten. Punnitut metallimäärät ovat esitettynä taulukossa I.

Taulukko II. Punnitut massat 1000 ppm kantaliuosta varten.

	m, g	CAS	M, g/mol
CuSO ₄ *5H ₂ O	0.3915	7758-99-8	249.69
ZnSO ₄ *7H ₂ O	0.4411	7446-20-0	287.54
NiSO ₄ *6H ₂ O	0.4495	10101-97-0	262.85

Kun 100 ppm liuokset oli valmistettu, laitettiin taulukon III mukaisesti noin gramma samaa shungiittia kierrekorkilliseen lasiastiaan ja lisättiin 50ml 100 mg/l metalliliuosta mukaan. Shungiitti ja metalliliuos jätettiin sekoittumaan sekoittimeen 20 tunnin ajaksi, jonka jälkeen metalliliuos dekantoiitiin ja otettiin talteen, jonka jälkeen shungiitti pestiin vedellä.

Taulukko III. Punnitut shungiittimassat ja regeneraatiotavat.

Näyte	Regeneraatiotapa	Punnittu shungiitti, g
I	0.1 M HCl	1.04
J	0.1 M CaCl ₂	1.03
K	Poltto 500°C	1.01

Pesun jälkeen shungiitit regeneroitiin kolmella eri tapaa; näyte I regeneroitiin käyttämällä 0.1 M HCl -liuosta, näyte J käyttämällä 0.1 M CaCl₂ -liuosta ja näyte K polttamalla uunissa 500°C 40 minuuttia. Liuosregeneroinnit (näytteet I ja J) suoritettiin upottamalla shungiitit 100ml liuoksia ja laitettiin sekoittimeen neljän tunnin ajaksi, jonka jälkeen liuokset dekantoiitiin ja otettiin talteen sekä shungiitit pestiin vedellä. Seuraavaksi valmistettiin uusi erä 100 ppm liuoksia ja jätettiin taas sekoittumaan 50ml:aan metalliliuosta 20 tunnin ajaksi, jonka jälkeen liuokset dekantoiitiin ja otettiin talteen analysointia varten.

Näytteiden analysointi suoritettiin FAAS:illa (iCE 3000 series AA spectrometer). Analytyttiset työskentelyalueet kullekin metallille on esitettyä taulukossa IV.

Taulukko IV. Metallien analyttiset työskentelyalueet.

Metalli	Mg/l
Ni	2-10
Cu	0-1
Zn	1-6

Adsorptioista tulleet näytteet laimennettiin 20 kertaa laimeammiksi, jotta näytteet saatiin analysoitua kuparin ja nikkelin suhteen, analyttisen työskentelyalueen ollessa huomattavasti pienempi kuin oletettu pitoisuus, sekä 100 kertaa laimeammiksi sinkin suhteen. Tätä varten otettiin 20 kertaista laimennosta varten 5ml adsorption jälkeen dekantoitua liuosta, joka laimennettiin 100 ml:aan, jotta kuparin ja nikkelin pitoisuudet saatiin FAAS:in analyttiselle työskentelyalueelle. Sinkin suhteen tehtiin eri laimennos, jossa otettiin 1 ml adsorptioliuosta ja laimennettiin se 100 ml:aan. Käytetyt regeneraatioliuokset täytyi analysoida ilman laimennusta matalien pitoisuuksien vuoksi. Tulokset ovat esitettynä taulukossa V-VII.

Taulukko V. FAAS -analyysillä saadut kuparin pitoisuudet näytteissä.

Cu	
Näytteen nimi	Korjattu konsentraatio
	mg/L
1. Adsorptioliuos	102.2404
2. Adsorptioliuos	101.2102
1. Adsorptio näyte I	97.7309
1. Adsorptio näyte J	103.0035
1. Adsorptio näyte K	100.7541
2. Adsorptio näyte I	98.26587
2. Adsorptio näyte J	97.81754

2. Adsorptio näyte K	104.3223
CaCl ₂ regenerointiliuos	0.432311
HCl regenerointiliuos	0.808791

Taulukko VI. FAAS -analyysillä saadut nikkelin pitoisuudet näytteissä.

Ni	
Näytteen nimi	Korjattu konsentraatio
	mg/L
1. Adsorptioliuos	100.8834
2. Adsorptioliuos	101.9233
1. Adsorptio näyte I	100.0223
1. Adsorptio näyte J	101.5536
1. Adsorptio näyte K	101.4197
2. Adsorptio näyte I	99.38651
2. Adsorptio näyte J	99.81693
2. Adsorptio näyte K	105.5094
HCl Regenerointiliuos	0.546546
CaCl ₂ Regenerointiliuos	0.564614

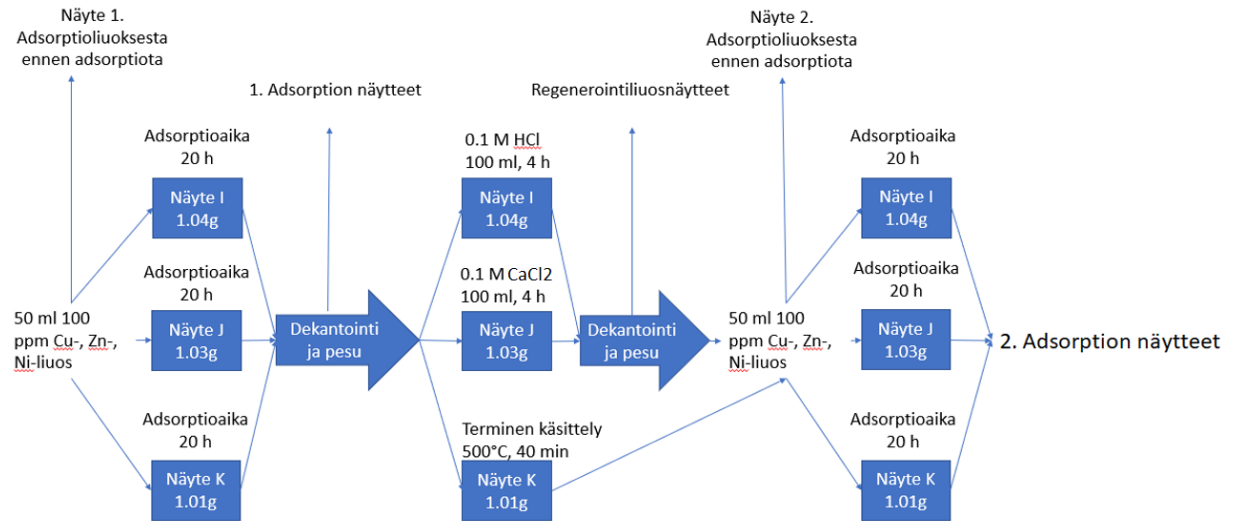
Taulukko VII. FAAS -analyysillä saadut sinkin pitoisuudet näytteissä.

Zn	
Näytteen nimi	Korjattu konsentraatio
	mg/L

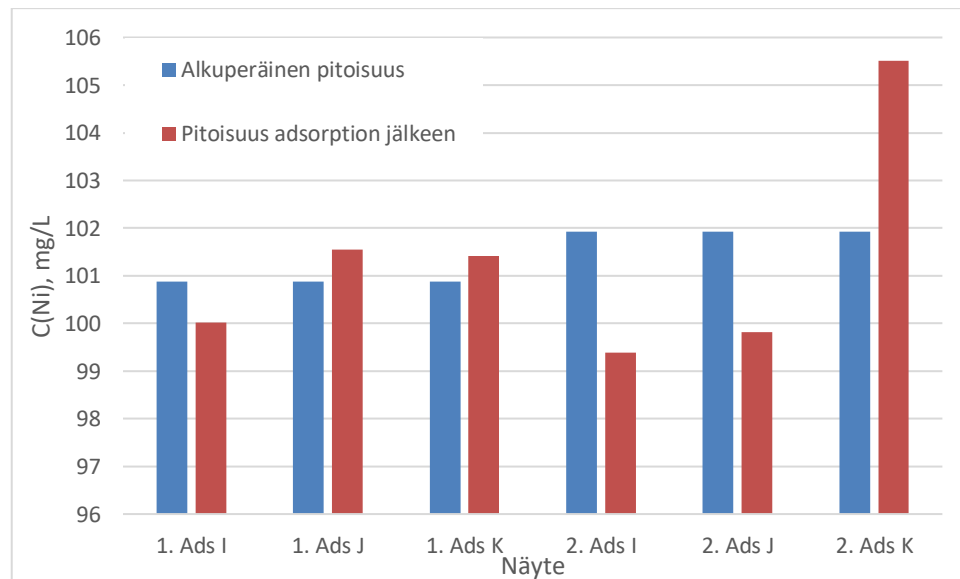
1. Adsorptioliuos	100.9155
2. Adsorptioliuos	101.296
1. Adsorptio näyte I	82.59025
1. Adsorptio näyte J	96.21787
1. Adsorptio näyte K	96.39306
2. Adsorptio näyte I	95.40813
2. Adsorptio näyte J	95.1596
2. Adsorptio näyte K	100.3824
HCl regenerointiliuos	0.463128
CaCl ₂ regenerointiliuos	0.355829

6.1 MITTAUSTULOKSET

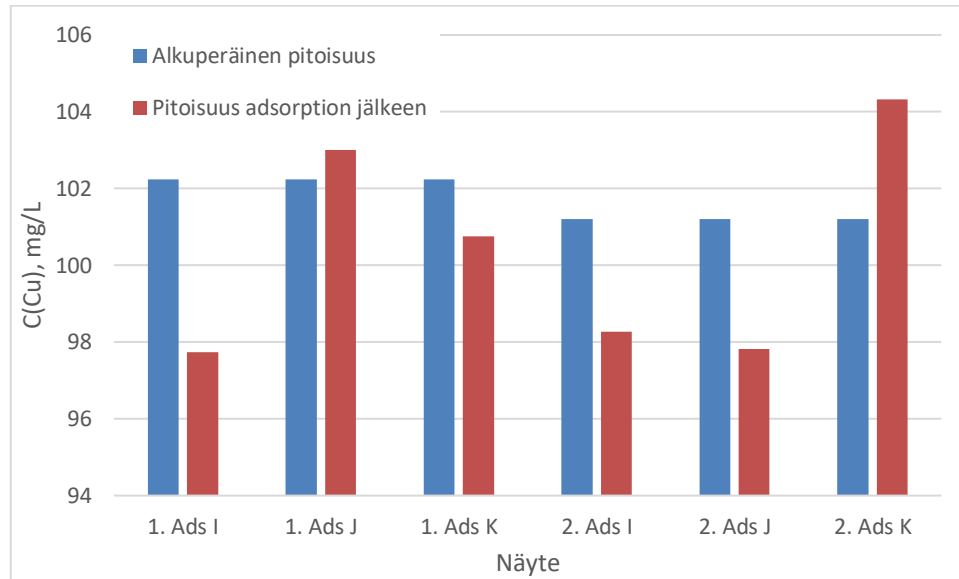
Alla on esitettyä kuvissa 9-11 adsorptioissa tapahtuneet konsentraatiomuutokset alkuperäisestä metalliliuoksen pitoisuudesta (esitettyä kuvissa sinisellä) ja adsorption jälkeiset pitoisuudet (esitettyä kuvissa punaisella). Jokaisessa adsorptiossa käytetty aika oli 20 h, eli ensimmäiseen adsorptioon käytetty aika oli 20 h sekä toiseen adsorptioon käytetty aika oli 20 h. Selvennös adsorptiokokeiden kulusta on esitettyä kuvassa 8.



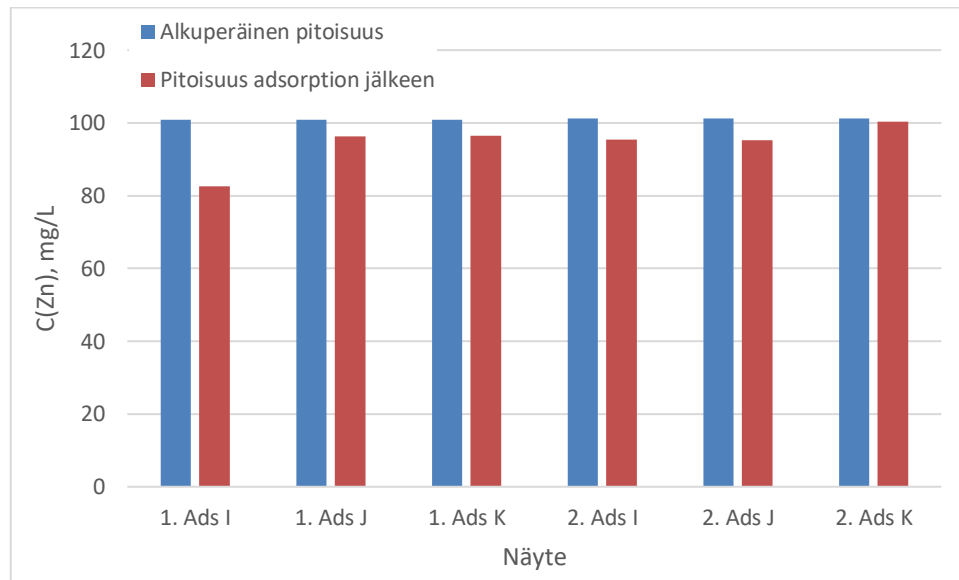
Kuva 8. Suoritetun kokeen kulku, jossa havainnollistettuna näytteiden ottaminen, adsorptioajat sekä liuosten lisääminen.



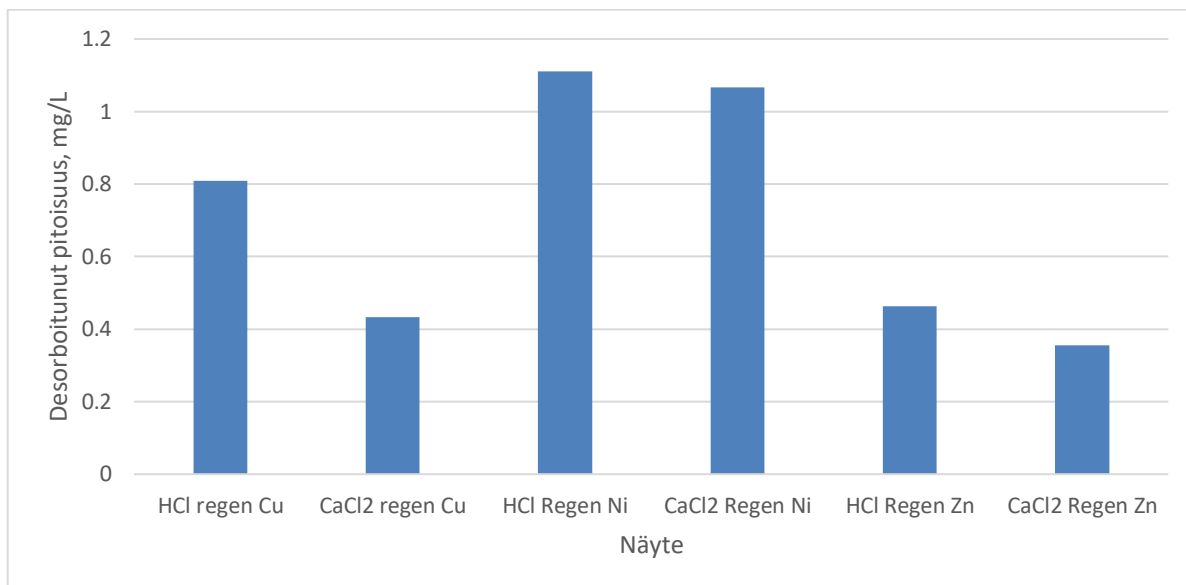
Kuva 9. Alkuperäisen adsorptioliuoksen nikkelpitoisuuden (sininen) suhde adsorption jälkeiseen pitoisuuteen 20 h adsorption jälkeen (punainen). Näytemerkinnät ”1. Ads” ja ”2. Ads” tarkoittavat ensimmäisen ja toisen adsorptiokierroksen tuloksia ja kirjainpääte merkitsee shungiitinäytteen nimeä.



Kuva 10. Alkuperäisen adsorptioliuoksen kuparipitoisuuden suhde adsorption jälkeiseen pitoisuuteen 20h adsorption jälkeen. Näytemerkinnät ”1. Ads” ja ”2. Ads” tarkoittavat ensimmäisen ja toisen adsorptiokierroksen tuloksia ja kirjainpäätte merkitsee shungiittinäytteen nimeä.



Kuva 11. Alkuperäisen adsorptioliuoksen sinkkipitoisuuden suhde adsorption jälkeiseen pitoisuuteen 20h adsorption jälkeen. Näytemerkinnät ”1. Ads” ja ”2. Ads” tarkoittavat ensimmäisen ja toisen adsorptiokierroksen tuloksia ja kirjainpäätte merkitsee shungiittinäytteen nimeä.



Kuva 12. Regeneraatioliuosten korjatut metallipitoisuudet. Arvot eivät ole luotettavia kuparin ja nikkelin suhteen, sillä arvot eivät olleet analyttisellä työskentelyalueella. Sinkin pitoisuudet olivat analyttisellä työskentelyalueella

Jotta adsorptiokykyjä voitaisiin verrata toisiinsa, laaditaan vielä taulukot VIII-X, joissa nähdään kunkin näytteen kyky adsorboida kutakin alkuainetta mg/kg shungiittia.

Taulukko VIII, lasketut adsorptiokyvyt shungiitille alkuainekohtaisesti ennen aktivointia, mg alkuainetta/kg shungiittia. Negatiivinen arvo viittaa alkuaineen vapautumista liuokseen adsorboitumisen sijaan. Adsorptiokyvyistä nähdään shungiitin heterogeenisyys, joka esiintyy suurena erona adsorptiokyvyssä jo ennen aktivointia.

Näyte	Adsorptiokyvyt ennen aktivointia, mg/kg shungiittia		
	Ni	Cu	Zn
I	41.4	216.8	881.0
J	-32.5	-37.0	228.0
K	-26.5	73.6	223.9

Taulukko IX, lasketut adsorptiokyvyt shungiitille alkuainekohtaisesti aktivoinnin jälkeen, mg alkuainetta/kg shungiittia. Negatiivinen arvo tarkoittaa alkuaineen vapautumista liuokseen adsorboitumisen sijaan.

	Adsorptiokyvyt aktivoinnin jälkeen, mg/kg shungiittia		
Näyte	Ni	Cu	Zn
I HCl	122.0	141.6	283.1
J CaCl ₂	102.3	164.7	297.9
K Term	-177.5	-154.1	45.2

Taulukko X, Adsorptiokykyjen vertailu, mg alkuainetta/kg shungiittia positiivinen arvo viittaa parantuneeseen adsorptiokykyyn.

	Muutos, mg/kg shungiittia		
Näyte	Ni	Cu	Zn
I	80.6	-75.2	-598.0
J	134.8	201.7	69.8
K	-151.0	-227.6	-178.7

Regenerointien tehokkuutta varten laaditaan vielä havainnollistava vertailutaulukko XI, jossa esitettyinä shungiitin adsorptiokapasiteetti, sen muutos ja regeneroinnin saanto.

Taulukko XI. Shungiitin kyky adsorboida alkuaineita ja sen muutos regeneroinnissa

Käsittely	Näyte	Aine	Kapasiteetti, mg/kg	Regeneroinnin saanto mg/kg (%)	Muutos adsorptioka- pasiteetissa
Käsitlemätön	I	Cu	216.8		
Käsitlemätön	J	Cu	-37.0		
Käsitlemätön	K	Cu	73.6		
HCl	I	Cu	141.6	78(36%)	-35%
CaCl ₂	J	Cu	164.7	42(113%)	545%
Terminen	K	Cu	-154.1	-	-309%
Käsitlemätön	I	Zn	881.0		
Käsitlemätön	J	Zn	228.0		
Käsitlemätön	K	Zn	223.9		
HCl	I	Zn	283.1	45(16%)	-68%
CaCl ₂	J	Zn	297.9	35(12%)	31%
Terminen	K	Zn	45.2	-	-80%
Käsitlemätön	I	Ni	41.4		
Käsitlemätön	J	Ni	-32.5		
Käsitlemätön	K	Ni	-26.5		
HCl	I	Ni	122.0	53(127%)	195%
CaCl ₂	J	Ni	102.3	55(169%)	414%
Terminen	K	Ni	-177.5	-	-569%

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Jokaisen alkuaineen adsorption kannalta CaCl₂ paransi jokaisen alkuaineen adsorptiota shungiittiin, kun taas HCl-käsittelyllä oli huomattava adsorptiokyvyn parantuminen nikkelin kanssa ja lämpökäsittelyllä adsorptiokyky laski kaikkien suhteen.

Kokeellisen osuuden tulokset osoittavat, että joissain tapauksissa shungiitti pystyi adsorboimaan itseensä parhaimmillaan jopa noin 122 mg nikkeliä, 217 mg kuparia ja 881 mg sinkkiä ennen regenerointia noin kilogrammaa shungiittia kohden. Kuparin adsorboituminen shungiittiin enemmän kuin nikkeli voi johtua sen jaloudesta. Regeneroinnin jälkeen, vaikka näytteistä ei irronnut paljoakaan takaisin regenerointiliuokseen, pystyi materiaali edelleen adsorboimaan huomattavia määriä metalleja. Onnistuneimmaksi regenerointitavaksi osoittautui 0.1 M HCl -liuos, joka lisäsi nikkelin adsorptiota noin kahdella prosentilla verrattuna aktivoimattomaan shungiittiin, kuparin ja sinkin adsorptiokyvyn laskiessa noin samalla määrällä. Tämä voi johtua myös materiaalin selektiivisyydestä. CaCl₂ -regenerointi esitti samanlaisia tuloksia kuin HCl -regenerointi, mutta se oli heikompi regeneroimaan shungiitin nikkelin adsorptiokykyä, kun taas se oli tehokkaampi kuparin ja sinkin adsorptiokyvyn palauttamisessa. Materiaalin polttamisesta ei ollut juurikaan hyötyä, sillä pitoisuudet vain kasvoivat liuoksissa, joka osoittaisi polttamisen yhteydessä shungiitissa valmiiksi olevien metallien irtoamista tai ensimmäisestä adsorptiosta jääneiden metallien pysyvyydestä materiaalissa, jotka liukenevat takaisin adsorptioliuokseen polton jälkeen. Shungiitti tulisi todennäköisesti puhdistaa esimerkiksi inertillä kaasulla termisen käsittelyn jälkeen, koska lämpötila ei ole riittävä haihduttamaan metalliyhdisteitä, vaikka se pystyisikin hajottamaan kemisorption yhdisteitä. Regeneraatioliuosten pitoisuudet olivat liian pienet kuparin ja nikkelin analyysia varten, joten niistä voidaan päätellä vain, että kutakin regenerointitapaa kohden irtosi alle 78 mg/kg kuparia ja 55 mg/kg nikkeliä. Sinkkiä irtosi materiaalista noin 45 mg/kg käyttäen 0.1M HCl -liuosta sekä 35 mg/kg 0.1M CaCl₂ -liuosta.

Virhearvioita kokeellisessa osuudessa aiheuttivat shungiitin tarkan massan määrittäminen, jonka virhearvioksi voidaan antaa noin 5% materiaalin taipumuksesta ottaa itseensä ilmasta kosteutta sekä yleiset huolimattomuus- ja mittausvirheet pipeteissa adsorptiokokeita suorittaessa. Epävarmuutta tuloksiin aiheuttavat myös shungiitin heterogeenisyys ja pitkä säilytysaika laboratoriossa.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että HCl ja CaCl₂ regeneraatiot ovat pienissä määrin tehokkaita regenerointikeinoja. CaCl₂ oli silti adsorptiokyvyn kasvattamisen kannalta tehokkain keino. Polton suhteen tulisi jatkossa kokeilla korkeampia lämpötiloja, sekä yleisesti pienempiä adsorptioliuospitoisuuksia tulosten tarkkuuden vuoksi.

LÄHDELUETTELO

- Aktiivihiiisuodatin teollisuus - Aktiivihii.fi, n.d. . Aktiivihii. URL <https://www.aktiivihii.fi/tuotteet/aktiivihiiisuodatin-teollisuus> (accessed 4.10.20).
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., 2005. Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 518–524. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.008>
- Brown, N.W., Roberts, E.P.L., Chasiotis, A., Cherdron, T., Sanghrajka, N., 2004. Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration. *Water Res.* 38, 3067–3074. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.043>
- Buseck, P., Geology and Chemistry A, D., Galdobina, L.P., 1997. SHUNGITEST:HEC-RICHROCKSOFKARELIAR, USSIA 16.
- Carratalá-Abril, J., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A., Cazorla-Amorós, D., 2010. Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere. *Chem. Eng. Sci.* 65, 2190–2198. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.12.017>
- Chinn, D., King, C.J., 1999. Adsorption of Glycols, Sugars, and Related Multiple –OH Compounds onto Activated Carbons. 2. Solvent Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3746–3753. <https://doi.org/10.1021/ie990289x>
- Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., Fermeiglia, M., 2008. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations. *Chem. Eng. J.* 145, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.034>
- Dunn, J.G., Fisher, N.G., 2001. Thermal decomposition of frothing agents adsorbed onto activated carbon. *Thermochim. Acta* 366, 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00720-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00720-6)
- Efremova, S.V., 2006. Water treatment with a shungite sorbent and biosorbents on its base. *Russ. J. Appl. Chem.* 79, 397–402. <https://doi.org/10.1134/S1070427206030128>
- Fischer, A.R., Sgolik, L., Kreller, A., Dornack, C., 2018. Zinc(II) Adsorption by Low-Carbon Shungite: The Effect of pH. *Water* 10, 422. <https://doi.org/10.3390/w10040422>
- Hannola, T., 2007. Aktiivihiiessä etenevän adsorptiorintaman mittaaminen puolijohdekaasuantureiden avulla. Measuring the advance of an adsorption layer in activated carbon by using semiconductor sensors.
- Liu, P.K.T., Feltch, S.M., Wagner, N.J., 1987. Thermal desorption behavior of aliphatic and aromatic hydrocarbons loaded on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 1540–1545. <https://doi.org/10.1021/ie00068a008>
- Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M., 1997. Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4374–4380. <https://doi.org/10.1021/ie960809d>
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 92, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>
- Niemi, J., 2018. Biohiilen käyttö suodattimissa. The use of biochar in filters.
- Perez-Mercado, L.F., Lalander, C., Berger, C., Dalahmeh, S.S., 2018. Potential of Biochar Filters for Onsite Wastewater Treatment: Effects of Biochar Type, Physical Properties and Operating Conditions. *Water* 10, 1835. <https://doi.org/10.3390/w10121835>

- Perez-Mercado, L.F., Lalander, C., Joel, A., Ottoson, J., Dalahmeh, S., Vinnerås, B., 2019. Biochar filters as an on-farm treatment to reduce pathogens when irrigating with wastewater-polluted sources. *J. Environ. Manage.* 248, 109295.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109295>
- Pulkkinen, M., n.d. AKTIIVIHIILEN AKTIVOINTI, REGENEROINTI JA KÄYTTÖ 42.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons.
- Sabio, E., González, E., González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A., Gañan, J., 2004. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon* 42, 2285–2293. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.007>
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M.J., Izquierdo, C., 2015a. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 202, 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M.J., Izquierdo, C., 2015b. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 202, 277–296.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>
- Suzuki, M., Misic, D.M., Koyama, O., Kawazoe, K., 1978. Study of thermal regeneration of spent activated carbons: Thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chem. Eng. Sci.* 33, 271–279.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)80085-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)80085-2)
- Tan, C.S., Liou, D.C., 1988. Desorption of ethyl acetate from activated carbon by supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 988–991.
<https://doi.org/10.1021/ie00078a017>
- Urano, K., Yamamoto, E., Takeda, H., 1982. Regeneration rates of granular activated carbons containing adsorbed organic matter. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, 180–185.
<https://doi.org/10.1021/i200016a031>
- Wang, L., Balasubramanian, N., 2009. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chem. Eng. J.* 155, 763–768.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.020>

Liite I. Shungiitin rakenne

Taulukko I Ilmoitetut shungiitin alkuainekoostumukset.

Table 1. Results of silicate analysis.

ОКСИД	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	l.i.*	Σ
wt.%	27,06	6,54	5,09	1,74	0,28	1,74	0,62	0,02	0,45	0,04	0,009	56,09	99,68

* l.i., the loss on ignition (include losses on water, sulfides, carbonates, carbon)

Taulukko II Ilmoitetut shungiitin alkuainekoostumukset.

Table 2. Results of chemical elemental analysis.

Compound	m/m%	StdErr%		El	m/m%	StdErr%
SiO ₂	24,39000	0,21000		Si	11,40000	0,10000
Fe ₂ O ₃	6,65000	0,12000		Fe	4,65000	0,09000
Al ₂ O ₃	5,55000	0,11000		Al	2,94000	0,06000
K ₂ O	1,84000	0,07000		K	1,53000	0,06000
Na ₂ O	1,69000	0,06000		Na	1,25000	0,05000
SO ₃	1,36000	0,06000		Sx	0,54400	0,02300
MgO	1,09000	0,05000		Mg	0,65900	0,03100
TiO ₂	0,51600	0,02600		Ti	0,31000	0,01500
BaO	0,28400	0,01600		Ba	0,25400	0,01500
CaO	0,15800	0,00800		Ca	0,11300	0,00600
P ₂ O ₅	0,07620	0,00380		Px	0,03330	0,00170
V ₂ O ₅	0,05120	0,00260		V	0,02870	0,00140
Cr ₂ O ₃	0,03790	0,00190		Cr	0,02590	0,00130
NiO	0,03520	0,00180		Ni	0,02770	0,00140
MnO	0,03400	0,00170		Mn	0,02630	0,00130
CuO	0,03060	0,00150		Cu	0,02440	0,00120
ZnO	0,02240	0,00110		Zn	0,01800	0,00090
ZrO ₂	0,02050	0,00100		Zr	0,01520	0,00080
As ₂ O ₃	0,01420	0,00210		As	0,01080	0,00160
PbO	0,01000	0,00100		Pb	0,00930	0,00100
ThO ₂	0,00760	0,00260		Th	0,00670	0,00230
SeO ₂	0,00700	0,00040		Se	0,00500	0,00030
Nb ₂ O ₅	0,00410	0,00080		Nb	0,00290	0,00060
Y ₂ O ₃	0,00350	0,00060		Y	0,00280	0,00050
WO ₃	0,00340	0,00120		W	0,00270	0,00090
Rb ₂ O	0,00310	0,00050		Rb	0,00280	0,00040
MoO ₃	0,00280	0,00070		Mo	0,00190	0,00050
SrO	0,00260	0,00060		Sr	0,00220	0,00050
Co ₃ O ₄	0,00190	0,00070		Co	0,00140	0,00050
Ga ₂ O ₃	0,00160	0,00030		Ga	0,00120	0,00020
Sc ₂ O ₃	0,00082	0,00024		Sc	0,00053	0,00016

Liite II. Analyysin tulokset.

Taulukko III FAAS-analyysillä saadut tulokset nikkelille.

Ni						
Näytteen tunnus	Tulos-tyyppi	Signaali	Suhteellinen keskihajonta	Laimennuskerroin	Konsentratio	Korjattu konsentratio
		Abs	%		mg/L	mg/L
1st ads	Mean	0.160212	0.298435	20	5.044171	100.8834
2nd ads	Mean	0.161764	0.34952	20	5.096165	101.9233
1. Ads I	Mean	0.158926	0.256408	20	5.001115	100.0223
1. Ads J	Mean	0.161213	0.202733	20	5.077679	101.5536
1. Ads K	Mean	0.161013	0.212716	20	5.070984	101.4197
2. Ads I	Mean	0.157974	0.380794	20	4.969326	99.38651
2. Ads J	Mean	0.158618	1.013731	20	4.990847	99.81693
2. Ads K	Mean	0.167099	0.368264	20	5.275472	105.5094
HCl Regen	Mean	0.017705	1.485097	1	0.546546	0.546546
CaCl ₂ Regen	Mean	0.01831	1.269166	1	0.564614	0.564614

Taulukko IV FAAS-analyysillä saadut tulokset kuparille.

Cu						
Näytteen tunnus	Tulos-tyyppi	Signaali	Suhteellinen keskihajonta	Laimennuskerroin	Konsent-raatio	Korjattu konsent-raatio
		Abs	%		mg/L	mg/L
1st ads	Mean	0.380756	0.118301	20	5.11202	102.2404
2nd ads	Mean	0.37699	0.302023	20	5.060512	101.2102
1. Ads I	Mean	0.364269	0.379345	20	4.886545	97.7309
1. Ads J	Mean	0.383546	0.360401	20	5.150173	103.0035
1. Ads K	Mean	0.375322	0.388588	20	5.037706	100.7541
2. Ads I	Mean	0.366225	0.256367	20	4.913293	98.26587
2. Ads J	Mean	0.364586	0.055185	20	4.890877	97.81754
2. Ads K	Mean	0.388368	0.449524	20	5.216115	104.3223
CaCl ₂ re- gen	Mean	0.038569	0.470446	1	0.432311	0.432311
HCl regen	Mean	0.066098	0.341319	1	0.808791	0.808791

Taulukko III FAAS-analyysillä saadut tulokset sinkille.

Zn						
Näytteen tunnus	Tulos-tyyppi	Signaali	Suhteellinen keskihajonta	Laimennuskerroin	Konsentraatio	Korjattu konsentraatio
		Abs	%		mg/L	mg/L
1st ads	Mean	0.246274	0.56494	100	1.009155	100.9155
2nd ads	Mean	0.247198	0.248681	100	1.01296	101.296
1. Ads I	Mean	0.201765	0.433652	100	0.825902	82.59025
1. Ads J	Mean	0.234864	0.608373	100	0.962179	96.21787
1. Ads K	Mean	0.235289	0.358702	100	0.963931	96.39306
2. Ads I	Mean	0.232897	0.446003	100	0.954081	95.40813
2. Ads J	Mean	0.232294	0.126818	100	0.951596	95.1596
2. Ads K	Mean	0.244979	0.473767	100	1.003824	100.3824
HCl regen	Mean	0.113655	0.488401	1	0.463128	0.463128
CaCl ₂ regen	Mean	0.087594	0.587195	1	0.355829	0.355829