



**SINKIN SELEKTIIVINEN POISTO
HIILIASORBENTTIMATERIAALEILLA JA NIIDEN
REGENEROINTI**

Minja Korhonen

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2022

ESIPUHE

Tutkielmassa perehdyttiin erilaisiin hiilimateriaaleihin, materiaalin aktivointiin ja modifointiin. Pää tarkoituksena oli selvittää mahdollisia keinoja sinkin selektiivisen poiston saavuttamiseksi adsorptiolla, sekä etsiä toimivia regenerointimenetelmiä sinkin talteenottoa varten. Haluan osoittaa suurimmat kiitokset erinomaisesta työn ohjaamisesta, tuesta ja kannustamisesta Sari Tuomikoskelle sekä Hanna Runtille.

Oulussa 31.1.2022

Minja Korhonen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	7
2. TEORIA	8
2.1 Adsorptio ja desorptio	8
2.2 Aktivointi	9
2.3 Regenerointi ja reaktivointi	10
2.4 Yleisimmät adsorbentit	11
2.4.1 Hiilipohjaiset adsorbentit	11
2.4.2 Happipitoiset adsorbentit	11
2.4.3 Polymeeriset adsorbentit.....	12
2.4.4 Synteettiset zeoliitit ja luonnon adsorbentit.....	12
3. SINKIN SELEKTIIVINEN POISTO	13
3.1 Kaupalliset hiiliadsorbentit	14
3.1.1 Jauhemainen aktiivihiili	14
3.1.2 Raemainen aktiivihiili.....	14
3.1.3 Hiilinanokuidut ja -putket.....	15
3.1.4 Hiilimolekyyliseula.....	16
3.1.5 Grafitoitu nokihiili	17
3.2 Adsorbenttien aktivointi ja modifointi	17
3.2.1 Fysikaalinen aktivointi.....	17
3.2.2 Kemiallinen aktivointi	19
3.2.3 Modifointi	19
3.3 Sinkin adsorptiokokeet	22
4. HIILIADSORBENTTIEN REGENEROINTI	34
4.1 Fysikaalinen regenerointi	34
4.2 Kemiallinen regenerointi	35
4.3 Regenerointijätteiden hyödyntäminen	39

4.3.1	Regenerointiluokat	39
4.3.2	Käytetty adsorbentti	40
5.	YHTEENVETO	41
6.	KIRJALLISUUSVIITTEET	43

LYHENNELUETTELO

q	poistotehokkuus (mg/g)
c ₀	adsorbaatin alkukonsentraatio (mg/l)
c	adsorbaatin loppukonsentraatio (mg/l)
m	käytetyn adsorbenttin massa (g)
V	liuostilavuus (l)
q _{ads}	adsorption poistotehokkuus (mg/g)
q _{reg}	desorption poistotehokkuus (mg/g)
AC	aktiivihiili
PAC	jauhemainen aktiivihiili (engl. powdered activated carbon)
GAC	raemainen aktiivihiili (engl. granular activated carbon)
CMS	hiilimolekyyliseula-adsorbentti (engl. carbon molecular sieve)
GCB	grafitoitu hiiliadsorbentti (engl. graphitized carbon black)
ACC	aktiivihiilikuitu
CNF	hiilinanokuitu (engl. carbon nanofiber)
CNT	hiilinanoputki (engl. carbon nanotube)
SWCNT	yksiseinäinen hiilinanoputki (engl. single-walled carbon nanotube)
DWCNT	kaksiseinäinen hiilinanoputki (engl. double-walled carbon nanotube)
MWCNT	moniseinäinen hiilinanoputki (engl. multi-walled carbon nanotube)
SDDC	natriumdietyyliditiokarbamaatti
TBA	tetrabutyyliammoniumjodidi

KUVALUETTELO

Kuva 1. Adsorption ja desorption peruskäsitteet.....	8
Kuva 2. Sinkin spesiaatidiagrammi eri pH:n arvoilla.....	13
Kuva 3. Raemainen aktiivihiili.....	15
Kuva 4. Erilaiset CNT-rakenteet	16
Kuva 5. Aktiivihiilen (musta ympyrä), hapetetun aktiivihiilen (valkoinen ympyrä), aktiivihiilikuidun (musta neliö) ja hapetetun aktiivihiilikuidun (valkoinen neliö) poistotehokkuudet.....	21
Kuva 6. Sinkin poistotehokkuus SDDC-modifioidulla aktiivihiilellä ja käsittelemättömällä aktiivihiilellä.....	22
Kuva 7. Poistotehokkuus eri aktiivihiilillä. pH=7 T=25 °C	23
Kuva 8. C-hiilen adsorptiotehokkuus eri pH-arvoilla ja konsentraatioilla. T=25 °C.....	24
Kuva 9. pH:n vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. (t=40 min, T=60 °C).....	25
Kuva 10. Lämpötilan vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. (t=40 min, pH=5,2).....	25
Kuva 11. Ajan vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. (T=60 °C, pH=5,2)	26
Kuva 12. Adsorbentin annostuksen vaikutus poistotehokkuuteen panoskokeissa	28
Kuva 13. Virtausnopeuden vaikutus kolonnissa eri metallikationien adsorptioon	29
Kuva 14. Kolonnin pedin korkeuden vaikutus poistotehokkuuteen adsorptiossa.....	30
Kuva 15. Regenerointitehokkuus eri kemikaaleilla fosforihappoaktivoitulle luonnonhiilestä tehdylle aktiivihiilelle.....	36
Kuva 16. Post-sorbenttien status aikaisemmin, sekä nykyiset jatkokäyttökohteet.....	40

TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. Sinkin adsorptiokokeiden olosuhteet ja poistotehokkuudet eri aktiivihiilimateriaaleilla.....	31
Taulukko 2. Sinkkiä adsorboineen hiilen regenerointitehokkuus	38

1. JOHDANTO

Sinkki on raskasmetalli, joka esiintyy vesiliuoksessa kahdenarvoisena kationina. Sinkkiä käytetään paljon teollisuudessa, joka on samalla suurin syy sinkin runsaaseen esiintymiseen vedessä. Sinkin pitoisuus juomavedessä ei saa ylittää arvoa 5 mg/l, sillä liian suurina pitoisuuksina se aiheuttaa terveysongelmia.

Metallikationeja voidaan poistaa vedestä usealla eri menetelmällä, joista adsorptio on yleisin. Adsorbentteina voivat toimia esimerkiksi hiilipohjaiset, happipitoiset, polymeeriset ja luonnon materiaalit. Adsorption tehokkuuteen vaikuttavat muun muassa käytetty adsorbentti, reaktioaika, lämpötila, pH, konsentraatio ja adsorbentin annostus. Tämän lisäksi adsorbenttia voidaan myös modifioida, jolloin pinnalle kiinnittyvien adsorbaattien selektiivisyyttä voidaan kohdentaa.

Aktiivihiili on maailmalla käytetyin adsorbentti ja sitä tuotetaan vuosittain merkittäviä määriä. Aktiivihiili pystyy adsorboimaan sekä orgaanisia että epäorgaanisia yhdisteitä ja sitä käytetään paljon raskasmetallien poistoon. Aktiivihiiltä voidaan valmistaa esimerkiksi sahanpurusta ja muista biomassapohjaisista jätteistä. Hiilimateriaalien käyttöä adsorbentteina puoltaa niiden tehokkuus, mutta myös regeneroitavuus. Nämä yhdessä mahdollistavat helpon, mutta edullisen vedenpuhdistusmenetelmän.

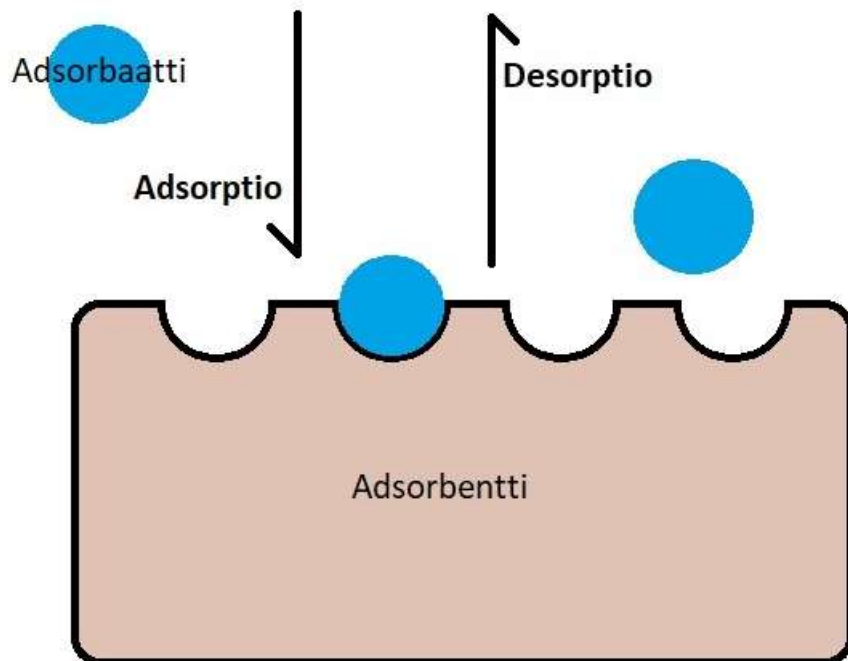
Tutkielmassa perehdytään adsorptioon ja desorptioon metallien poiston näkökulmasta, sekä tutkitaan mahdollisia aktivointi- ja modifiointikeinoja sinkin selektiivisen poiston saavuttamiseksi. Kirjallisuuskatsauksessa esitellään tutkimuksia, joissa sinkin poistoa adsorptiossa on pyritty optimoimaan hiilimateriaaleille sekä panos- että kolonnikokeissa. Lisäksi tutkielmassa perehdytään regenerointiin ja regenerointikemikaalien valintaan metallikationien talteenotossa, jotta adsorbentti voidaan palauttaa toimintakykyiseksi. Lopuksi tutkielmassa luodaan näkökulmia adsorptio-desorptiosyklien päätepisteeseen tulleen adsorbentin ja regeneroinnissa syntyneen jäteliuoksen kierrätykselle.

2. TEORIA

Adsorptio on yksi tärkeimmistä menetelmistä vedenpuhdistuksessa. Kappaleessa perehdytään adsorptio- ja desorptioprosesseihin, sekä niihin liittyvään sanastoon. Lisäksi kappaleessa tutustutaan adsorbenttien aktivointiin ja regenerointiin, sekä yleisimpiin käytössä oleviin adsorbentteihin vedenpuhdistuksessa.

2.1 Adsorptio ja desorptio

Adsorptio on pintakemiallinen prosessi, jossa kiinteän materiaalin ja nesteen tai kiinteän materiaalin ja kaasun rajapinnassa vuorovaikutusvoimat saavat aikaan ionien tai molekyylien siirtymisen fluidista kiinteään aineeseen. Adsorbaatiksi kutsutaan ainetta, joka kiinnittyy adsorbentin pinnalle. Kuvassa 1 on esitetty adsorptiota havainnollistava kuva, missä adsorbaatti kiinnittyy adsorbenttiin. Desorptiossa adsorbaatti vastaavasti irtoaa adsorbentista.^{1,2}



Kuva 1. Adsorption ja desorption peruskäsitteet.

Adsorptio voidaan jakaa entalpiamuutoksen perusteella fysikaaliseen adsorptioon eli fysisorptioon ja kemialliseen adsorptioon eli kemisorptioon. Fysisorptiossa vuorovaikutusvoimat ovat heikkoja Van der Waals -voimia. Fysisorption entalpiamuutos on alle +50 kJ/mol, kun taas kemisorptiossa entalpiamuutos on yli +50 kJ/mol. Kemisorptiossa suurempi entalpiamuutos johtuu vahvemmista sidoksista, jotka ovat muodostuneet kemiallisen reaktion seurauksena adsorbenttiin ja adsorbaatin välille.²

Adsorption tehokkuuteen vaikuttavat valittu adsorbentti, adsorbaatti, sekä niiden suhde toisiinsa. Adsorption tehokkuutta voidaan arvioida poistotehokkuuden q avulla, joka lasketaan kaavan 1 mukaisesti. Poistotehokkuuden eli adsorptiokapasiteetin yksiköksi saadaan mg/g ja se kuvaa adsorbenttiin kykyä sitoa adsorbaatti pinnalleen.¹

$$q = \frac{c_0 - c}{m} \times V \quad (1)$$

missä

c_0 =adsorbaatin alkukonsentraatio (mg/l)

m =käytetyn adsorbenttiin massa (g)

c =adsorbaatin loppukonsentraatio (mg/l)

V =adsorptio liuostilavuus (l).¹

Hyvältä adsorbentilta vaadittavia ominaisuuksia ovat muun muassa laaja ominaispinta-ala ja huokoisuus. Molemmat ominaisuudet parantavat adsorptiokapasiteettia, mikä myös tehostaa adsorptiota. Adsorbenttiin ominaisuuksien lisäksi adsorptioon vaikuttavat myös reaktion lämpötila, pH ja muut kilpailevat adsorbaatit liuoksessa. Adsorptiota voidaan tehostaa esimerkiksi laskemalla lämpötilaa, sillä silloin Le Chatelierin periaatteen mukaisesti eksoterminen reaktio etenee nopeammin kuin palautuva reaktio. Adsorptioon voidaan vaikuttaa myös pH:ta säätämällä, sillä se voi muuttaa adsorbenttiin pinnan varausta ja polaarisuutta.^{2,3}

2.2 Aktivointi

Aktivointi on menetelmä, jolla hiilipohjaisen raakamateriaalin adsorptiokykyä saadaan parannettua. Adsorptiokyvyn paraneminen johtuu siitä, että huokosista saadaan poltettua

muita aineita pois tai haihdutettua vettä. Tällöin materiaalin pinnalle muodostuu suurempia huokosia ja enemmän huokosia tulee käytettäväksi. Aktivointi voidaan tehdä kemiallisesti, jolloin materiaali käsitellään esimerkiksi sinkkikloridilla tai fosforihapolla. Kemikaalit toimivat veden poistajina tehokkaasti, mutta kemikaalien poisto ja kierrätys ovat kalliita prosesseja. Taloudellisesti fysikaalinen aktivointi onkin kannattavampaa ja siten paljon yleisempää. Fysikaalisessa aktivoinnissa materiaali kuumennetaan 800–1000 °C:seen uunin avulla kaasukehässä. Käytettävä kaasu on tyypillisesti hiilidioksidia tai vesihöyryä. Fysikaalisen aktivoinnin aikana kaasut pystyvät reagoimaan hiilimateriaalin kanssa ja näin saavat aikaan uusien huokosten avautumisen.²

2.3 Regenerointi ja reaktiivointi

Arvokkaampien adsorbenttien puhdistus ja uudelleenkäyttö on taloudellisesti kannattavaa. Uudelleenkäyttöä varten adsorbentit tulee puhdistaa niihin kiinnittyneistä adsorbaateista. Puhdistuksen aikana tapahtuu siis adsorptiolle käänteinen reaktio eli desorptio. Tällä pyritään palauttamaan materiaalin adsorptiokyky. Adsorptiokyvyn palauttamista kutsutaan regeneroinniksi ja siinä pyritään välttämään materiaalin tuhoutumista. Regenerointi voidaan toteuttaa joko kemikaalin avulla (kemiallinen regenerointi) tai lämpötilan avulla (fysikaalinen regenerointi).^{2,4}

Regeneroinnin tehokkuus voidaan laskea kaavan 2 avulla, kun tiedetään aiemmin saavutettu adsorption poistotehokkuus q_{ads} (mg/g) ja regeneroinnissa saavutettu desorption tehokkuus q_{reg} (mg/g).⁵

$$\text{Regeneroinnin tehokkuus} = \frac{q_{reg}}{q_{ads}} \times 100 \% \quad (2).$$

Tyypillisesti aiemmin aktivoitu hiilimateriaali menettää aktiivisuuttaan osittain tai deaktivoituu kokonaan käytössä. Tällöin regeneroinnin jälkeen materiaali täytyy aktivoida uudelleen eli reaktivoida. Reaktiivointi voidaan hoitaa kemiallisesti tai fysikaalisesti, mutta fysikaalinen aktivointi on yleisempää. Fysikaalisessa reaktiivoinnissa tukkeutuneet huokokset puhdistetaan polttamalla ja tämä väistämättä aiheuttaa pysyviä muutoksia materiaalin rakenteessa.²

2.4 Yleisimmät adsorbentit

Vedenpuhdistuksessa adsorbentin tärkein ominaisuus on laaja ominaispinta-ala. Vedenpuhdistuksen yleisimmät adsorbentit jaetaan hiilipohjaisiin, happipitoisiin, polymeerisiin ja luonnollisiin adsorbentteihin. Näiden lisäksi adsorbenttimateriaaleina voivat toimia myös synteettiset zeoliitit.²

2.4.1 Hiilipohjaiset adsorbentit

Yleisin vedenpuhdistuksessa käytetty hiilipohjainen adsorbenttimateriaali on aktiivihiili. Aktiivihiiltä käytetään muun muassa poistamaan orgaanisia yhdisteitä juomavedestä, sekä kemikaalien poistossa teollisuuden jätevesistä. Aktiivihiili valmistetaan orgaanisesta materiaalista hiilestämällä, jonka jälkeen se aktivoidaan. Tyypillisiä materiaaleja aktiivihiilen valmistukseen ovat esimerkiksi puuhiili, turve ja kivihiili. Lisäksi aktiivihiilen valmistuksessa voidaan hyödyntää jäännösmateriaalia, kuten kookoksenkuoria ja sahanpurua.² Aktiivihiili voidaan jaotella raekoon mukaan jauhemaiseen aktiivihiileen (engl. powdered activated carbon, PAC) ja raemaiseen aktiivihiileen (engl. granular activated carbon, GAC).¹

2.4.2 Happipitoiset adsorbentit

Happipitoiset adsorbentit (engl. oxidic adsorbents) ovat materiaaleja, joiden pinnalla on paljon hydroksyyli ryhmiä. Pinnan funktionaalisten ryhmien ansiosta materiaalilla on erinomainen kyky sitoa itseensä esimerkiksi fluorideja, fosfaatteja, raskasmetalleja ja arsenaatteja. Tärkeimmät happipitoiset adsorbentit ovat aktivoituja rauta- ja alumiinioksideja. Adsorptiotehokkuuden säätäminen onnistuu pH:ta muuttamalla, sillä pH:n säätö vaikuttaa pinnan varauksiin. Tällöin myös regenerointi onnistuu esimerkiksi nostamalla pH-arvoa.²

2.4.3 Polymeeriset adsorbentit

Polymeeriset adsorbentit muodostuvat yleensä styreenin ja divinyylibentseenin kopolymeroituuksessa. Polymeerinen adsorbentti muodostaa käytännössä ioninvaihtohartsin, joka on kokonaan tai osittain pooliton. Poolittomuus johtuu siitä, että adsorbenttihartsilla ei ole funktionaalisia ryhmiä ollenkaan tai vain vähäisissä määrin. Polymeeriset adsorbentit ovat adsorptiokapasiteetiltaan hyviä, mutta materiaali on kalliimpaa verrattuna esimerkiksi samanlaisen adsorptiokapasiteetin omaavaan aktiivihieleen.²

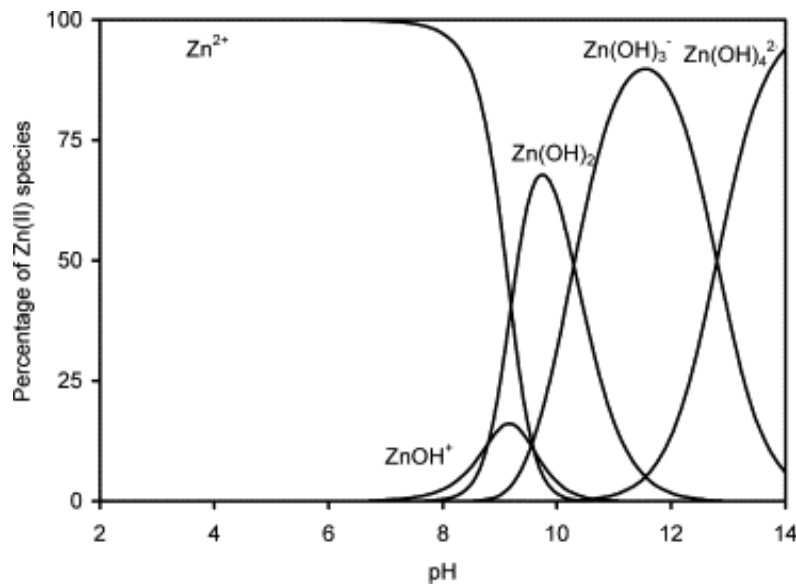
2.4.4 Synteettiset zeoliitit ja luonnon adsorbentit

Zeoliitit ovat negatiivisesti varautuneita alumiinisilikaattimateriaaleja. Ne koostuvat happisilloilla yhdistyvistä AlO_4 - ja SiO_4 -tetraedrirakenteista. Zeoliitit ovat varsin hydrofiilisiä ja toimivat hyvin kationinvaihtajina. Zeoliitit voidaan jakaa luonnon zeoliitteihin ja synteettisiin zeoliitteihin. Synteettiset zeoliitit ovat luonnon zeoliitteja suosituimpia adsorbenttimateriaaleina.²

Luonnon adsorbentteina tunnettuja materiaaleja ovat muun muassa savipohjaiset mineraalit, mineraalien sekoitukset, maatalouden sivutuotteet ja teollisuuden kuonamateriaalit. Savimateriaalit toimivat hyvin metallikationien adsorptiossa, sillä niiden nettovaraus on negatiivinen. Luonnon adsorbentit ovat yleensä edullisia ja näin ollen niitä harvemmin regeneroidaan käytön jälkeen.²

3. SINKIN SELEKTIIVINEN POISTO

Sinkki on yksi yleisimmistä raskasmetalleista teollisuudessa syntyneessä jätevedessä ja se voi aiheuttaa liian suurina pitoisuuksina monia terveydellisiä haittoja. Sinkki esiintyy vedessä Zn^{2+} -kationina pH:n ollessa alle 8,5 ja pH:n noustessa saostuu sinkkihydroksidina spesiaatiodiagrammin mukaisesti, joka on esitetty kuvassa 2.⁶⁻⁸



Kuva 2. Sinkin spesiaatiodiagrammi eri pH:n arvoilla.⁶

Maailman terveysjärjestö WHO:n mukaan sinkin pitoisuus juomavedessä saa olla maksimissaan 5 mg/l.⁷ Jätevedestä sinkkiä voidaan poistaa usealla eri menetelmällä, joista tyypillisimmät ovat ioninvaihto, kalvosuodatus, saostus, sekä adsorptio. Teollisuudessa adsorptio on suosittu menetelmä, sillä se on helppo ja tehokas. Lisäksi adsorption avulla vedestä voidaan poistaa myös pieniä metallipitoisuuksia.^{6,9,10} Kappaleessa perehdytään kaupallisesti saatavilla oleviin hiiliadsorbentteihin, niiden aktivointiin ja modifointiin, sekä kirjallisuudesta löytyviin tapauksiin sinkin poistamiseksi hiilimateriaaleilla.

3.1 Kaupalliset hiiliadsorbentit

Sinkin poistamisessa voidaan hyödyntää laajaa kirjoa erilaisia adsorbenttimateriaaleja, joista hiiliadsorbentit ovat osoittautuneet ominaisuuksiltaan parhaiten toimiviksi. Hiiliadsorbenteista aktiivihiihi (AC) on tunnetuin ja sitä käytetään laajalti.⁶ Aktiivihiihen ohella on kaupallisesti saatavilla myös hiilimolekyyliseula-adsorbentteja (engl. carbon molecular sieve, CMS) ja grafitoituja hiiliadsorbentteja (engl. graphitized carbon black, GCB). Kaupallista aktiivihiihtä on saatavilla jauhemaisena (engl. powdered activated carbon, PAC) ja raemaisena (engl. granular activated carbon, GAC). Lisäksi aktiivihiihiadsorbentteja voidaan jaotella muodon mukaan esimerkiksi hiilinanokuiduiksi (engl. carbon nanofiber, CNF) ja hiilinanoputkiksi (engl. carbon nanotube, CNT).¹¹

3.1.1 Jauhemainen aktiivihiihi

Tuotetusta aktiivihiiheestä noin 50 % on jauhemaista materiaalia.¹² Jauhemaisten aktiivihiihen raekoko on alle 0,074 mm, mutta useimmissa tapauksissa raekoko on välillä 0,015–0,025 mm. Jauhemaisten aktiivihiihen ominaispinta-ala on noin 800–1800 m²/g, mikä on hieman suurempi verrattuna raemaisen materiaalin pinta-alaan.^{1,12} Jauhemaista aktiivihiihtä käytetään usein, mikäli adsorptioprosessi on hidas. Prosessia nopeuttaa tässä tapauksessa se, että jauhemaisella materiaalilla on suurempi pinta-ala ja näin ollen enemmän huokosia joihin kationit voivat kiinnittyä.¹²

Jauhemaista materiaalia voidaan hyödyntää esimerkiksi teollisuuden vedenkäsittelyssä, elintarvike- ja lääketeollisuudessa. Tyypillisesti jauhemainen materiaali sekoitetaan veteen suuressa reaktorissa ja lopuksi suodatetaan pois liuoksesta. Käytön jälkeen jauhemaista materiaalia ei pystytä yleensä uudelleenkäyttämään, minkä vuoksi raemainen aktiivihiihi on taloudellisesti ja ekologisesti järkevämpi vaihtoehto.¹²

3.1.2 Raemainen aktiivihiihi

Raemaiseksi aktiivihiiheksi luetaan aktiivihiihi, joka on raekooltaan yli 0,1 mm. Tyypillisesti GAC-materiaalin raekoko on välillä 1–5 mm ja ominaispinta-ala 700–1300 m²/g. Raemaista materiaalia suositaan varsinkin juomavedenkäsittelyprosessissa.¹²

Raemainen aktiivihiili voidaan jaotella muotoilemattomaan (engl. unshaped, broken) ja muotoiltuun (engl. shaped). Muotoiltua raemaista aktiivihiiltä voidaan tehdä esimerkiksi yhdistämällä jauhemaista aktiivihiiltä ja sidosainetta. Tällä menetelmällä GAC saadaan halutun muotoiseksi. Vastaavasti muotoilematon GAC on tehty epäsäännöllisen muotoisista rakenneosasista. Muotoilluilla GAC-materiaaleilla on paljon etuja verrattuna muotoilemattomaan. Muotoiltu materiaali on kova ja kestää hyvin kulutusta. Lisäksi muotoillulla materiaalilla on suurempi tiheys kuin muotoilemattomalla.¹² Kuvassa 3 esitettynä raemainen aktiivihiili.

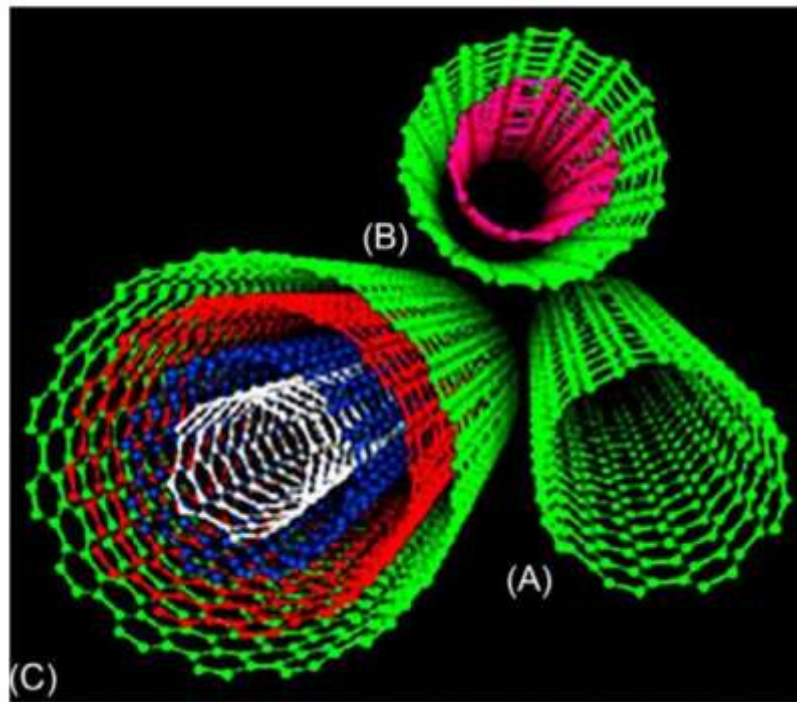


Kuva 3. Raemainen aktiivihiili.

3.1.3 Hiilinanokuidut ja -putket

Hiilinanokuidut (CNF) ja hiilinanoputket (CNT) ovat materiaaleja, jotka muodostuvat kovalenttisista hiili-hiilisisidoksista. Materiaalien partikkelikoko on alle 100 nm ja niiden ominaispinta-ala on suuri. Hiilinanokuidut koostuvat päällekkäisistä grafeenikerroksista, kun taas hiilinanoputket muodostuvat sylinterin muotoon taipuneista grafeenilevyistä. Hiilinanoputkia voidaan jaotella grafeenilevyjen määrän mukaan yksiseinäisiksi (engl.

single-walled carbon nanotubes, SWCNT), kaksiseinäiseksi (engl. double-walled carbon nanotubes, DWCNT) tai moniseinäiseksi (engl. multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) hiilinanoputkiksi. Kuvassa 4 esitettynä esimerkkirakenteet yksiseinäisestä (a), kaksiseinäisestä (b) ja moniseinäisestä (c) hiilinanoputkesta.¹³



Kuva 4. Erilaiset CNT-rakenteet.¹³

Hiilinanoputkia voidaan hyödyntää esimerkiksi raskasmetallien ja orgaanisten yhdisteiden adsorptiossa. Adsorptiota voidaan myös parantaa ja kohdistaa kahdenarvoisille metallikationeille modifioimalla hiilinanoputkien pintaa esimerkiksi hapolla.¹³

3.1.4 Hiilimolekyyliseula

Hiilimolekyyliseula (CMS) on mikrohuokoinen materiaali eli huokoskoko on alle 2 nm. Materiaali toimii parhaiten pienikokoisten epäpuhtauksien poistoon. Käytännössä CMS-materiaalia voidaan valmistaa kaikista hiilipitoisista materiaaleista, joissa on vain pieniä määriä epäorgaanisia yhdisteitä. Lähtöaineeksi kelpaa esimerkiksi lignoselluloosamassa, joka hiilestetään (engl. carbonization), aktivoidaan ja muokataan huokoskoko sopivaksi.

Kaupallisesti saatavilla olevissa hiilimolekyyliseuloissa on pyritty tiettyyn huokoskokoon ja näin ollen materiaali toimii tehokkaasti ja spesifisti poistettavalle aineelle tai yhdisteelle.¹⁴ CMS-materiaalia on saatavilla esimerkiksi Sigma-Aldrich yritykseltä kauppanimellä Carboxen.

3.1.5 Grafitoitu nokihiili

Grafitoitu nokihiili (GCB) on hydrofobinen hiiliadsorbenttimateriaali, jolla ei ole huokosrakennetta. Grafitoitu nokihiili toimii adsorptiossa epäselektiivisesti ja näin ollen pystyy poistamaan niin neutraaleja, happamia kuin emäksisiä adsorbaatteja. GCB-materiaaleja käytetään poistamaan poolisia ja hydrofiilisiä orgaanisia yhdisteitä.¹⁵

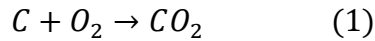
3.2 Adsorbenttien aktivointi ja modifiointi

Hiiliadsorbenttien toimintaan vaikuttavat materiaalin huokoisuus ja pinnan funktionaaliset ryhmät. Adsorbenttien tehokkuutta voidaan lisätä merkittävästi hiilimateriaalien aktivoinnilla ja modifioinnilla. Aktivointi voidaan tehdä fysikaalisesti, kemiallisesti tai näiden yhdistelmänä. Hiilimateriaalille tehdyn aktivoinnin perusteella aktiivihiihi voidaan jaotella H-tyypiksi tai L-tyypiksi. L-tyypin aktiivihiihi on tyypillisesti aktivoitu matalassa lämpötilassa, jolloin hapettunut materiaali toimii hyvin negatiivisten ionien, kuten hydroksidi-ionien adsorptiossa. Päinvastoin H-tyypin aktiivihiihi (esimerkiksi Filtrasorb 200 ja Filtrasorb 400) voi adsorboida positiivisesti varautuneita ioneita, kuten metalli-ioneita tai H⁺-ioneja. H-tyypin hiilimateriaali on aktivoitu korkeammassa lämpötilassa verrattuna L-tyypin aktiivihiihiin.^{11,16}

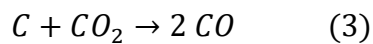
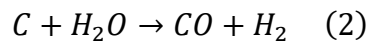
3.2.1 Fysikaalinen aktivointi

Fysikaalinen aktivointi tehdään hiilimateriaaleille pyrolyttisesti käyttäen apuna fysikaalista aktivoijaa (engl. physical activation agent), kuten vesihöyryä tai hiilidioksidia. Tyypillisesti aktivointi on yksivaiheinen, jolloin hiilestys ja aktivointi tapahtuvat samanaikaisesti. Hiilimateriaali voidaan aktivoida myös kahdessa vaiheessa, jolloin se ensin karbonoidaan

eli hiilestetään korkeassa lämpötilassa (300–800 °C) ja sen jälkeen lisätään aktivointikaasu.^{17–20} Reaktioyhtälössä 1 on esitetty hiilimateriaalin reagointi hiilestyksessä.



Toisessa vaiheessa lämpötila on ensimmäistä vaihetta korkeampi (700–1000 °C).^{17,19,20} Mikäli lämpötila toisessa vaiheessa säädetään noin 600 °C:een, syntyy enemmän hiilidioksidia ja 900 °C:ssa enemmän hiilimonoksidia. Hiilimateriaali reagoi reaktioyhtälön 2 mukaisesti aktivoijan kanssa, kun aktivointikaasuna käytetään vesihöyryä ja vastaavasti reaktioyhtälön 3 mukaisesti, mikäli aktivoijana on hiilidioksidi.¹⁹



Hiilestyksen tarkoituksena on suurentaa materiaalin huokoskokoa ja luoda myös uusia huokosia materiaalin pinnalle. Tällöin materiaalin huokoisuus paranee ja suuremmat adsorbaatit pääsevät tehokkaammin tarttumaan hiilen pintaan.^{18,19,21}

Fysikaalisen aktivoinnin etuihin kuuluu menetelmän edullisuus, sillä aktivoinnissa käytettävät kaasut ovat huomattavasti edullisempia kuin kemikaalit, joita käytetään kemiallisessa aktivoinnissa. Tämän lisäksi fysikaalinen aktivointi on helppoa, sillä hiilimateriaali ei vaadi enää vesipesua neutraaliksi aktivoinnin jälkeen toisin kuin kemiallisessa aktivoinnissa.^{22–24} Aktivointilämpötilalla on vaikutusta hiilen ominaisuuksiin ja näin ollen välillisesti myös adsorptioprosessiin. Kokeellisesti on havaittu, että esimerkiksi sinkin poisto adsorptiossa tehostuu, kun aktivointilämpötila on korkeampi käytettäessä hiilidioksidia.²⁵

3.2.2 Kemiallinen aktivointi

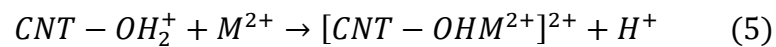
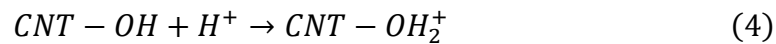
Hiilimateriaali voidaan aktivoida fysikaalisen aktivoinnin sijasta myös kemiallisesti. Kemiallisen aktivoinnin on havaittu olevan tehokkaampi, mutta kalliimpi vaihtoehto kuin fysikaalinen aktivointi.²⁴ Kemiallisen aktivoinnin etuihin lukeutuu muun muassa pienemmän lämpötilan tarve ja lyhyempi aika aktivoinnissa. Lisäksi kemiallisella aktivoinnilla saavutetaan yleensä parempi saanto, sillä fysikaalisessa aktivoinnissa materiaalia muuntuu kaasuiksi ja tuhoutuu.²³ Aktivointimenetelmiä voidaan käyttää myös tarvittaessa yhdistelmänä. Kemiallisessa aktivoinnissa hiiltä käsitellään kemikaalilla, joka voi olla esimerkiksi KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, K₂CO₃, NaOH, AlCl₃, MgCl₂ tai Na₂CO₃.²⁶ Teollisuudessa käytetään kuitenkin eniten sinkkikloridia, kaliumhydroksidia ja fosforihappoa.²⁴

Zhang tutkimusryhmineen aktivoi maatalouden sivutuotteista valmistettua hiilimateriaalia käyttäen fosforihappoa. Tutkimuksessa materiaali pestiin ensin kuumalla deionisoidulla vedellä ja kuivattiin 100 °C uunissa 24 h ajan. Kuivunutta materiaalia sekoitettiin magneettisekoittajalla kierrosnopeudella 500 rpm 85 m-% H₃PO₄:n kanssa yhden tunnin ajan. Tämän jälkeen materiaali vietiin 500 °C uuniin neljän tunnin ajaksi. Lopuksi kuivunut materiaali pestiin vielä kerran deionisoidulla vedellä, kuivattiin 120 °C uunissa ja seulottiin 0,5–0,8 mm raekokoon. Aktivoitua materiaalia tutkittiin sinkin poistossa sinkkisulfaatista valmistetusta liuksesta eri pH- ja lämpötila-arvoilla, sekä reaktioajoilla.⁷ Tulokset esitetty kappaleessa 3.3.

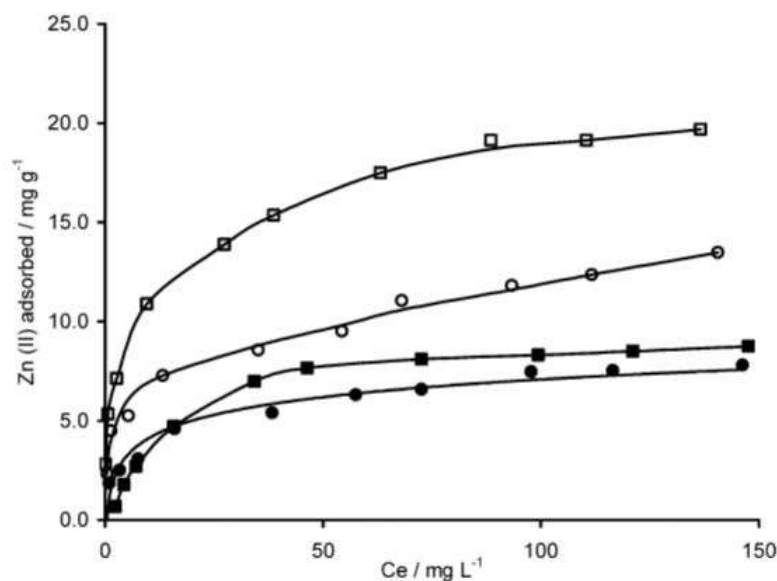
3.2.3 Modifiointi

Hiiliadsorbenttien pinnan funktionaalisiin ryhmiin pystytään vaikuttamaan monilla erilaisilla tavoilla, kuten kumentamisella, pinnan hapettamisella tai happoliuoksella. Modifiointia voidaan tehdä fysikaalisesti tai kemiallisesti, mutta aktiivihiiilen kemiallinen modifiointi on yleisempää. Fysikaalisen modifioinnin etuna on se, että lämpökäsittely suurentaa materiaalin pinta-alaa. Toisaalta kuumuus tuhoaa funktionaalisia ryhmiä, jolloin materiaalin adsorptiokyky heikkenee.²⁷ Kemiallisessa käsittelyssä modifiointiliuos on joko hapan tai emäksinen. Emäksinen modifiointiliuos parantaa orgaanisten yhdisteiden adsorptiota, kun taas happamilla liuksilla tehty modifiointi parantaa metallien talteenottoa.^{22,27}

Ren ja tutkimusryhmä selvittivät modifiointiliuoksen happamuuden vaikutusta hiilinanoputkien funktionaalisiin ryhmiin ja sen jälkeen tapahtuvaa kahdenarvoisten raskasmetallien adsorboitumista. Modifioinnin vaikutuksia voitiin kuvata reaktioyhtälöiden 4 ja 5 avulla. Reaktioyhtälössä 4 kuvataan hiilinanoputken pinnan protonointia ja reaktioyhtälössä 5 metallikationin adsorptiota hiilinanoputkeen. Reaktioyhtälöiden mukaisesti alhainen pH lisäsi kahdenarvoisten metallien kiinnittymistä hiiliadsorbenttien pintaan.²²



Alvarez-Merino tutkimusryhmineen kokeili, vaikuttaako aktiivihieistä ja aktiivihiielikuidusta (ACC) tehdyn adsorbentin pinnan hapettaminen sinkin adsorption tehokkuuteen. Tutkimuksessa vertailtiin hapettamattomien ja hapetettujen aktiivihiiiliadsorbenttien vaikutusta sinkin poistotehokkuuteen 25 °C:ssa. Hapetus tehtiin käyttäen ammoniumpersulfaattia, jonka jälkeen suoritettiin adsorptio. Tutkimuksessa kävi ilmi, että hapettunut materiaali oli muuttunut pintavaraukseltaan negatiivisemmaksi ja adsorboi itseensä tästä johtuen enemmän sinkkikationeita.⁶ Kuvassa 5 esitettyinä aktiivihieiden, hapetettujen aktiivihieiden, aktiivihiielikuidun ja hapetettujen aktiivihiielikuidun poistotehokkuuksien erot sinkille.

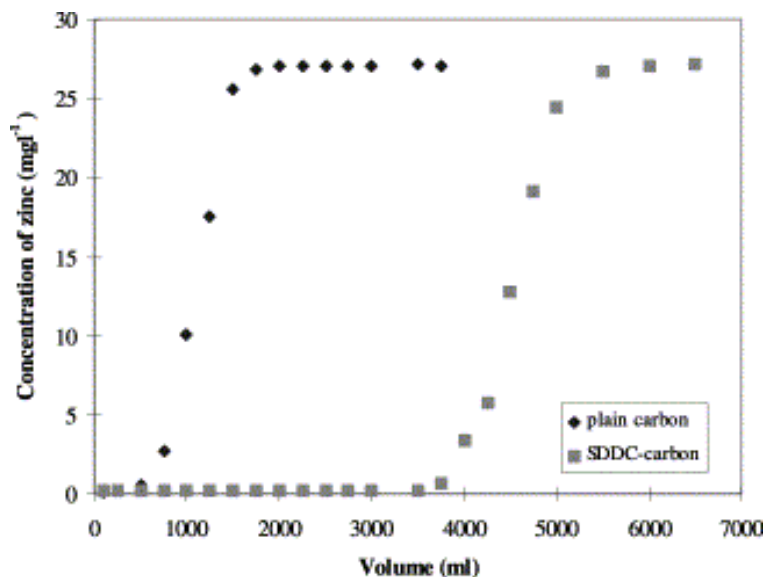


Kuva 5. Aktiivihiilen (musta ympyrä), hapetetun aktiivihiilen (valkoinen ympyrä), aktiivihiilikuidun (musta neliö) ja hapetetun aktiivihiilikuidun (valkoinen neliö) poistotehokkuudet.⁶

Kuvasta voitiin päätellä, että hapetettujen aktiivihiilimateriaalien poistotehokkuudet olivat yli kaksinkertaisesti paremmat verrattuna hapettamattomiin materiaaleihin. Materiaalin hapettaminen ammoniumpersulfaatilla tai muulla hapettavalla kemikaalilla kuten typpihapolla, lisää hapen suhteellista osuutta. Hiiliadsorbenttien pinnan heikosti happamat funktionaaliset ryhmät lisääntyvät modifioinnissa, jolloin sinkkikationien kiinnittyminen adsorbenttiin paranee.²⁸

Aktiivihiilen modifiointia tutkivat myös Monser ja Adhoum käyttäen modifiointikemikaaleina natriumdietyyliditiokarbamaattia (SDDC) ja tetrabutyyliammoniumjodidia (TBA). Tutkimuksessa käytetty aktiivihiili ostettiin Flukalta ja sen partikkelikoko oli 100–150 µm. Hiilimateriaali pestiin tislatussa vedellä ja kuivattiin 100 °C uunissa 24 h ajan, jonka jälkeen yhdistettiin 2,5 g hiiltä 50 ml TBA-liuosta eri konsentraatioilla (60–100 mg/l). Hiilen annettiin olla liuoksessa 72 h ajan, jolloin tasapaino oli ehtinyt asettua. Modifioinnin jälkeen kahteen erilliseen kolonniin pakattiin käsittelemätöntä hiiltä 2,5 g ja 12 g, sekä kahteen kolonniin TBA-käsiteltyä hiiltä 2,5 g. Näiden lisäksi pakattiin vielä 12 g hiiltä neljänteen kolonniin, joka käsiteltiin kolonnissa 50 °C:een lämpötilassa 5,30 mM natriumdietyyliditiokarbamaatilla. Tämän jälkeen metallikationeja ja syanidi-ioneja sisältävä liuos (Zn 27 mg/l, Cr 9,5 mg/l, Cu 37 mg/l, CN⁻

40 mg/l) vietiin kolonnin läpi virtausnopeudella 2 ml/min, jolloin kontaktaika oli kahdeksan minuuttia.²⁹ Tulokset sinkin adsorptiolle käsittelemättömälle hiilelle ja SDDC-käsitellylle hiilelle esitetty kuvassa 6.



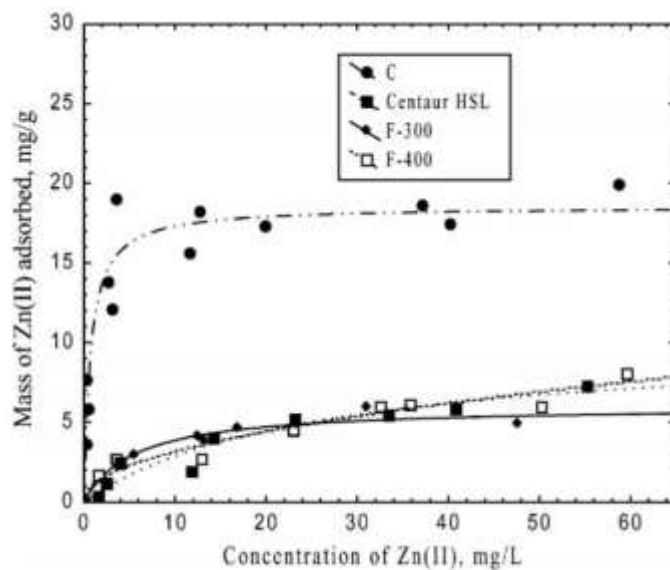
Kuva 6. Sinkin poistotehokkuus SDDC-modifioidulla aktiivihiihellä ja käsittelemättömällä aktiivihiihellä.²⁹

Tuloksista nähtiin, että metalli-ionien adsorptiotehokkuus nelinkertaistui SDDC-käsitellyllä hiilellä verrattuna käsittelemättömään hiileen, kun taas TBA-käsitellyn hiilen todettiin olevan parempi syanidin poistossa. SDDC-käsitellyn uskottiin toimivan siksi, että se lisäsi happamia pinnan funktionaalisia ryhmiä, joita voivat olla esimerkiksi fenoli-, laktoni-, karbonyyli-, karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmät.²⁹

3.3 Sinkin adsorptiokokeet

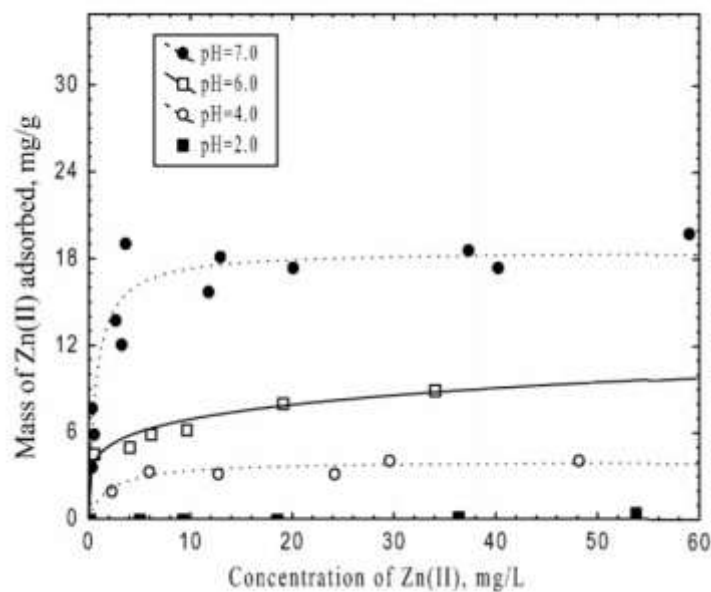
Sinkin poistoa pyritään optimoimaan siten, että adsorptioprosessi olisi mahdollisimman selektiivinen. Panoskokeissa optimointia voidaan tehdä säätämällä pH:ta, lämpötilaa, konsentraatiota, reaktioaikaa, annostusta ja hiiliadsorbenttityyppejä. Kolonnikokeissa voidaan edellä mainittujen lisäksi optimoida pedin korkeutta sekä virtausnopeutta.^{5,8}

Ramos⁸ tutkimusryhmineen suoritti erilaisilla kaupallisilla aktiivihiilillä adsorption optimointia. Adsorbaattina oli sinkki ja muuttujina materiaalin lisäksi pH, sekä lämpötila. Tutkimuksessa adsorbenttimateriaaleina olivat C-hiili Carbones Mexicanosilta, sekä F-400, F-300 ja Centaur HSL Calgon Carbon yhtiöltä. Kaikki materiaalit seulottiin, pestiin DI-vedellä ja kuivattiin 110 °C:een uunissa 24 h ajan. Sinkkiliuos valmistettiin $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ -suolasta ja pH:n säädössä käytettiin typpihappoa sekä natriumhydroksidia. Ennen adsorptiota kaikki aktiivihiilet hapetettiin typpihapolla (50 % V/V). Hapetuksessa käytettiin 40 g hiiltä ja 200 ml happoa, jotka reagoivat keskenään kahden tunnin ajan lämpötilassa 50 °C. Tämän jälkeen hiilet pestiin DI-vedellä ja kuivattiin uunissa 110 °C 24 h ajan. Lisättiin 1–2 g hiiltä ja 480 ml sinkkiliuosta Erlenmeyeriin ja annettiin sekoittua magneettisekoittajalla 5–7 päivää. Suoritettiin sama eri hiiliadsorbenteilla, pH-arvoilla ja lämpötiloilla.⁸ Kuvassa 7 esitettynä pH:ssa seitsemän ja lämpötilassa 25 °C saadut poistotehokkuudet eri adsorbenteilla.



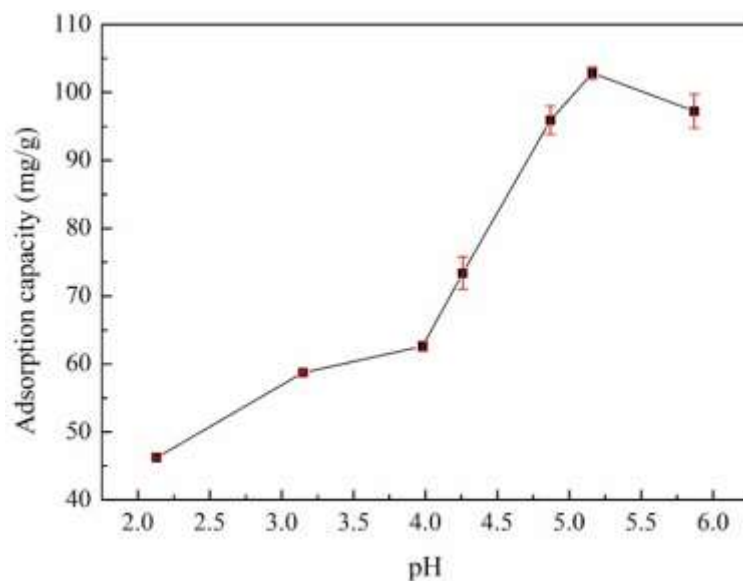
Kuva 7. Poistotehokkuus eri aktiivihiilillä. pH=7 T=25 °C.⁸

Tutkimuksen perusteella voitiin sanoa, että tehokkain aktiivihiili sinkille oli C-hiili. Kuvassa 8 esitettynä C-hiiliadsorbentille eri pH-arvoilla saadut tulokset. Tuloksista huomattiin, että pH:n ollessa kaksi tai sen alle, sinkkiä ei adsorboitunut aktiivihiileen lähes ollenkaan. Parhaat sinkin poistotehokkuudet ilmenivät pH:n ollessa seitsemän.⁸



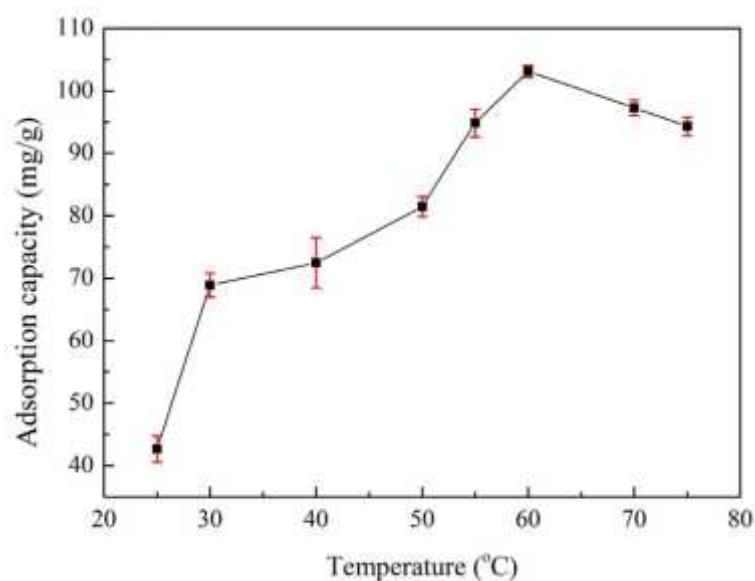
Kuva 8. C-hiilen adsorptiotehokkuus eri pH-arvoilla ja konsentraatioilla. T=25 °C.⁸

Zhang⁷ tutkimusryhmineen tutki myös sinkin adsorptioprosessin optimointia aktivoitulle hiilimateriaalille. Tutkimuksessa muuttujina olivat pH, lämpötila ja adsorptioaika. Adsorbaattiliuoksena toimi 1000 mg/l sinkkiliuos. Sinkkiliuos valmistettiin sinkkinitraattisuolasta (analyttinen laatu) ja deionisoidusta vedestä. Adsorptiokokeissa 0,1 g kemiallisesti aktivoitua hiilimateriaalia yhdistettiin sinkkiliuoksen (V=50 ml) kanssa ja laitettiin termostaattiseen ravistelijaan (120 rpm). Adsorptioprosessin aikana pH:ta seurattiin ja säädettiin etikkahappo-asettaati-liuoksella sopivaksi (pH=2–6). Adsorptioprosessin annettiin tapahtua loppuun, jonka jälkeen liuos fuugattiin 6000 rpm 10 min ajan. Sinkkipitoisuudet mitattiin UV-VIS-spektrofotometrillä ja materiaalin pinnan funktionaalisten ryhmien muutokset adsorptiossa selvitettiin FTIR-spektrillä. FTIR-spektrin avulla nähtiin, että funktionaalisista ryhmistä sinkin kanssa sidoksia muodostivat hydroksyyli-, karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmät.⁷ Kuvassa 9 on esitetty pH:n vaikutus kemiallisesti aktivoituneen hiilimateriaalin poistotehokkuuteen.

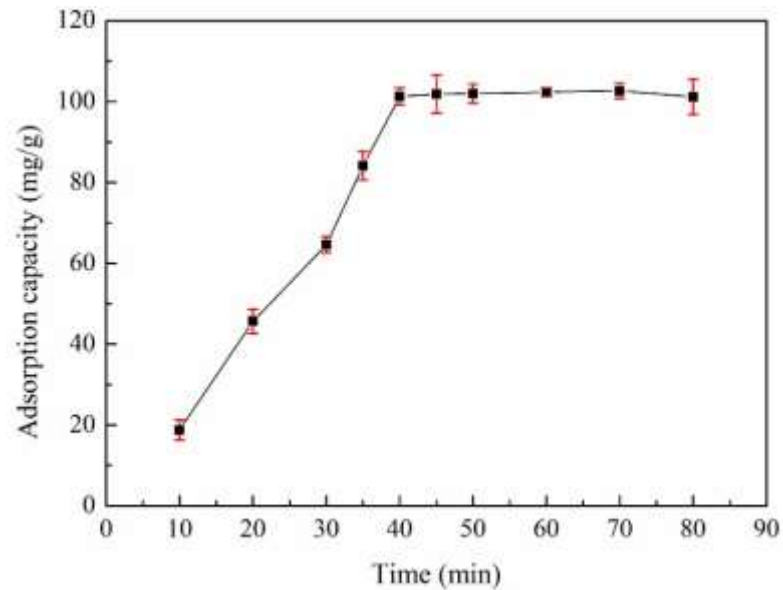


Kuva 9. pH:n vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. ($t=40$ min, $T=60$ °C).⁷

Tuloksista nähdään, että pH:n ollessa 5,2, on sinkin adsorptio tehokkainta. Tämä johtuu siitä, että sinkkikationit pääsevät tarttumaan adsorbenttiin paremmin, kun adsorbentin pinnalla on vähemmän kilpailevia vetyioneita. Vetyionit irtoavat pinnasta pH:n noustessa ja nostavat adsorbentin pinnan negatiivista varausta. Adsorptioprosessissa pH:n lisäksi säädettiin myös lämpötilaa 25–60 °C välillä ja reaktioaikaa 10–80 minuutin välillä.⁷ Tulokset on esitetty kuvissa 10 ja 11.



Kuva 10. Lämpötilan vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. ($t=40$ min, $\text{pH}=5,2$).⁷



Kuva 11. Ajan vaikutus sinkin poistotehokkuuteen. (T=60 °C, pH=5,2).⁷

Tuloksista voitiin todeta, että 60 °C:n lämpötila edesauttoi adsorptioprosessin tehokkuuden paranemista. Adsorptioprosessin tehostuminen korkeammassa lämpötilassa on selitettävissä sillä, että kohonnut lämpötila aktivoi enemmän funktionaalisia ryhmiä tiettyyn pisteeseen asti. Tämä raja-arvo saavutettiin mentäessä yli 60 °C:een lämpötilaan, koska reaktio oli eksoterminen eli lämpöä vapauttava. Tulokset myös osoittivat, että adsorptioajan ylittäessä 40 min, poistotehokkuus ei enää muuttunut vaan säilyi lähes vakaana arvossa 103,82 mg/g.⁷ Adsorption paranemisen lämpötilaa nostamalla uskottiin johtuvan siitä, että metallien liikkuvuus liuoksessa lisääntyi. Tällöin adsorbaatin energian lisääntyessä tapahtui myös enemmän mahdollisia vuorovaikutuksia adsorbentin aktiivisten alueiden kanssa.⁵

Sinkin adsorptioprosessiin vaikuttavat olosuhteiden lisäksi myös muut kaksiarvoiset metallikationit. Esimerkiksi lyijy, kupari ja kadmium pyrkivät kiinnittymään aktiivihiileen ennen sinkkiä. Sinkin kiinnittymistä aktiivihiileen eivät kuitenkaan haittaa sitä pienemmän ionisäteen omaavat kaksiarvoiset metallit, kuten nikkeli ja kromi. Suuremman säteen omaavat kationit siis vievät aktiivihiilen pinnalta suuremman pinta-alan ja näin ollen estävät pienemmän ionisäteen omaavan metallikationin kiinnittymisen pintaan. Myös elektronegatiivisuusarvolla on vaikutusta adsorptioon, sillä pienempi elektronegatiivisuus metallikationilla kasvattaa adsorptiota ja päinvastoin suurempi elektronegatiivisuusarvo lisää ioninvaihtokykyä.⁵ Kilpailevien metallikationien vaikutusta sinkin adsorptioon on

tutkittu paljon useiden tutkijoiden toimesta saaden vastaavanlaisia tuloksia sinkin adsorptiossa.^{16,30–32}

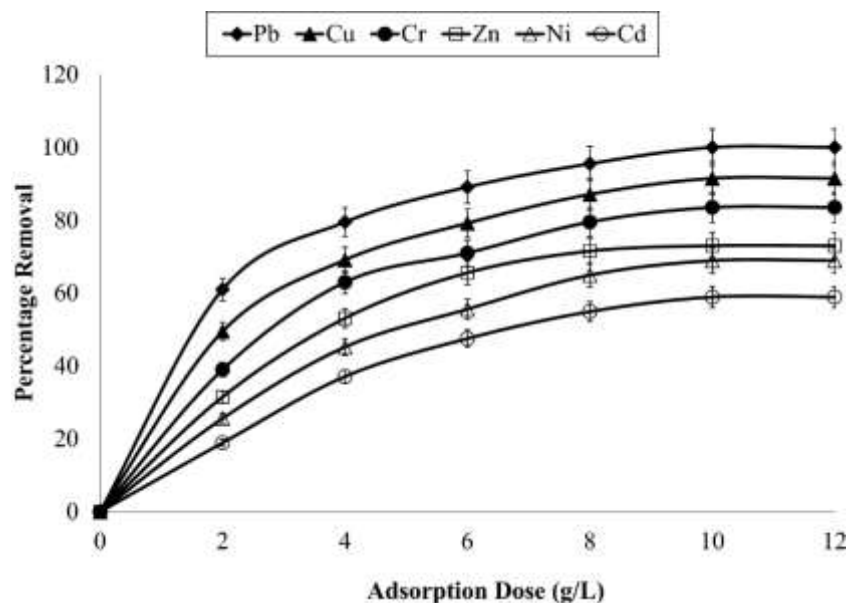
Kolodynska tutkimusryhmineen vertaili kaksiarvoisten metallikationien adsorptiota kaupalliseen aktiivihiileen ja biohiileen. Aktiivihiilenä toimi kaupallinen Purolite AC 20 ja biohiili oli saatu Coaltec Energy USA yhtiöltä. Adsorbaattiliuokset tehtiin kuparikloridista, sinkkikloridista, kadmiumnitraatista, kobolttikloridista ja lyijynitraatista. Adsorptiokokeet suoritettiin tasoravistelijassa 180 rpm nopeudella reaktioajan ollessa 1–360 minuuttia. Reaktioastiassa yhdistettiin 0,1 g hiiltä ja 20 ml adsorbaattiliuosta. Reaktiossa pH oli 5 ja lämpötila 20 °C. Sinkin adsorptiossa aktiivihiilen poistotehokkuudeksi saatiin 12,9 mg/g ja biohiilen poistotehokkuudeksi 23,26 mg/g, sinkkikonsentraation ollessa 200 mg/l. Kaupallisen aktiivihiilen adsorptiokapasiteetti pieneni lineaarisesti konsentraation pienentyessä. Konsentraation ollessa 50 mg/l, oli kaupallisen aktiivihiilen poistotehokkuus pienentynyt 4,75 mg/g. Biohiilen kohdalla trendi oli sama eli pienemmässä konsentraatiossa (50 mg/l) poistotehokkuus oli pienentynyt 9,59 mg/g. Tuloksista huomattiin myös, että sinkin adsorptio aktiivihiileen oli tehokkaampaa, kuin kadmiumin, koboltin tai kuparin, mutta heikompaa verrattuna lyijyn adsorptioon.³³

Adsorptiokokeita voidaan tehdä useilla erilaisilla tavoilla, joista tyypillisimmät ovat panos- ja kolonnikokeet. Panoskokeissa adsorbentti yhdistetään liuokseen suoraan ja annetaan adsorbaatin kiinnittyä adsorbenttiin sekoituksessa. Panoskokeissa adsorbentti pääsee liikkumaan liuoksessa vapaammin ja on menetelmänä helppo, sekä halpa. Panoskokeissa tehokkuuteen pystytään vaikuttamaan eniten adsorbentin annostuksella, toiseksi eniten lämpötilan optimoinnilla ja kolmanneksi reaktioajalla.^{5,34} Kolonnikokeet tapahtuvat suljetussa putkessa, jossa adsorbentti on paikallaan. Adsorbentin läpi virtaa adsorbaattiliuosta tietyllä virtausnopeudella ja tällöin kontaktiaika voi olla huomattavasti lyhyempi kuin esimerkiksi panoskokeissa. Kolonnissa virtaus voi olla joko alhaalta ylöspäin, jolloin puhutaan upstream-menetelmästä ja mikäli virtaus on ylhäältä alaspäin, puhutaan downstream-menetelmästä. Kolonnikokeiden etuna verrattuna panoskokeisiin on suurempi saavutettavissa oleva adsorptiokapasiteetti ja kolonnien käytettävyys teollisuudessa on parempi.³⁴

Patel tutkimusryhmineen selvitti panos- ja kolonnikokeiden eroja adsorptiotehokkuuteen kaksiarvoisten metallikationien poistossa. Adsorbenttina hän käytti lehdistä tehtyä pulverimaista aktiivihiiltä. Aktiivihiili valmistettiin Neempuun lehdistä, jotka pestiin vedellä

ja kuivattiin. Kuivauksen jälkeen lehdet hienonnettiin alle 200 µm partikkelikokoon ja aktivoitiin 50 g hiilimateriaalia 85 °C:ssa neljän tunnin ajan 1 M fosforihapolla tilavuuden ollessa 200 ml. Aktivoinnin jälkeen materiaali käsiteltiin vielä fysikaalisesti pitämällä hiiltä 330–350 °C:een uunissa kahdeksan tunnin ajan. Adsorptiokokeissa adsorbaattina toimivat sinkki-, kupari-, kromi-, lyijy- ja nikkelikationit.⁵

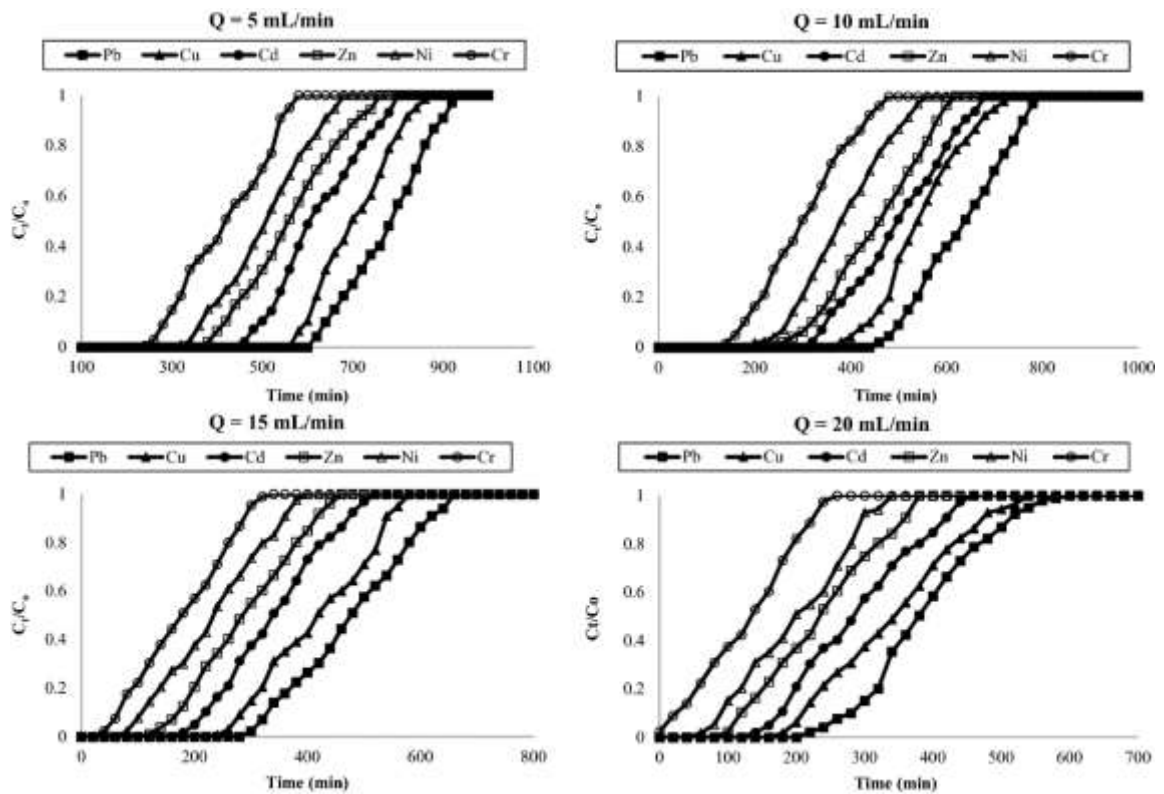
Panoskokeissa metallikonsentraatio oli 100 mg/l ja sekoitusnopeus 200 rpm. Kokeiden aikana lämpötila säädettiin vesihauteella haluttuun lämpötilaan (300–325 K) ja kontaktiaika oli 120 minuuttia. Adsorbenttien annostusta optimoitiin välillä 2,0–12,0 g/l. Kuvassa 12 esitetty adsorbenttien annostuksen vaikutus poistotehokkuuteen lämpötilan ollessa 315 K.⁵



Kuva 12. Adsorbenttien annostuksen vaikutus poistotehokkuuteen panoskokeissa.⁵

Tuloksista voitiin päätellä, että sinkin optimaalinen poisto saavutettiin noin 8 g/l annostuksella. Tämän lisäksi yli 10 g/l annostuksella poistotehokkuus ei enää kasvanut vaan säilyi vakiona. Panoskokeissa sinkin poistotehokkuudeksi saatiin 83,5 %.⁵

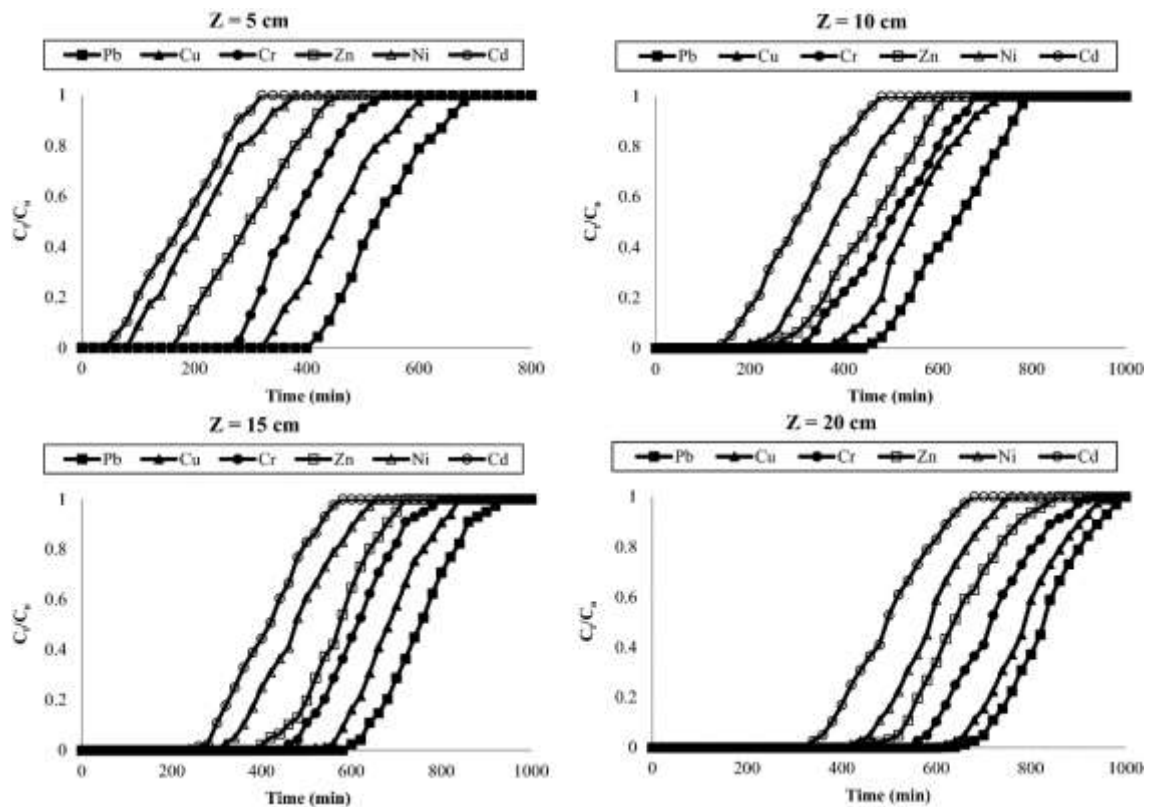
Kolonnikokeissa Patel tutkimusryhmineen käytti upstream-menetelmää jatkuvatoimisessa lasikolonnissa. Kolonnin pituus oli 30 cm ja säde 1 cm. Lisäksi kolonnissa oli noin 2 cm paksuinen lasipetikerros pohjalla. Kolonniin pakatun aktiivihiilimateriaalin massa oli 25,5345 g ja virtausnopeutta säädettiin välillä 5–20 ml/min.⁵ Virtausnopeuden vaikutus eri metallikationien adsorptioon esitettynä kuvassa 13.



Kuva 13. Virtausnopeuden vaikutus kolonnissa eri metallikationien adsorptioon.⁵

Tuloksista voitiin todeta, että virtausnopeuden pienentyessä adsorbenttien toiminta tehostui, sillä sen kylläiseksi saaminen vaati enemmän liuostilavuutta ja adsorbenttien kapasiteetti kasvoi. Isommalla virtausnopeudella adsorbenttien poistotehokkuus siis pieneni verrattuna pienempään nopeuteen.⁵ Samanlaisia tuloksia saatiin myös Kalavathyn tutkimuksissa.³⁵ Näissä kokeissa virtausnopeuden kasvattaminen 5 ml/min nopeudesta 20 ml/min nopeuteen, heikensi adsorptio poistotehokkuutta sinkille arvosta 11,69 mg/g arvoon 2,65 mg/g. Tämän uskottiin johtuvan siitä, että suuremmalla virtausnopeudella kontaktiaika ei ole riittävä.³⁵

Virtausnopeuden lisäksi kolonnin pedin korkeutta optimoitiin välillä 5–20 cm. Käytettiin kokeessa liuosta, jonka metallikonsentraatio oli 10 mg/l ja virtausnopeus 10 ml/min. Vertailtiin kolonnissa aktiivihiilen poistotehokkuutta, kun pedin korkeus oli 5, 10, 15 ja 20 cm. Paras poistotehokkuus saavutettiin korkeammalla pedillä, vaikkakin adsorbenttien kyllästyminen kesti kauemmin kuin matalammilla pedin korkeuksilla.⁵ Tulokset on esitettyä kuvassa 14.



Kuva 14. Kolonnin pedin korkeuden vaikutus poistotehokkuuteen adsorptiossa.⁵

Sinkin adsorptiokokeita on suoritettu paljon myös muiden tutkijoiden toimesta. Taulukossa 1 on esitetty kootusti aiemmin esitettyjä tuloksia, sekä muiden tutkijoiden adsorptiokokeiden tuloksia. Taulukossa on kerrottu käytetty aktiivihiili, modifiointi, adsorptiokokeen tyyppi, adsorbaatti, pH, alkukonsentraatio, virtausnopeus ja pedin korkeus kolonnikokeissa, sekä poistotehokkuus.

Taulukko 1. Sinkin adsorptiokokeiden olosuhteet ja poistotehokkuudet eri aktiivihiilimateriaaleilla.

Adsorbentti	Modifiointi	Adsorptiokokeen tyyppi	Adsorbaatti	pH	c ₀ (mg/l)	Pedin korkeus (cm)	Virtausnopeus (ml/min)	Poistotehokkuus	Viite
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	5	5	11,79 mg/g	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	5	15	8,52 mg/g (40,3 %)	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	5	20	2,65 mg/g (21,93 %)	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	200	5	10	15,62 mg/g (42,17 %)	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	10	10	11,68 mg/g (64,46 %)	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	15	10	11,71 mg/g (75,87 %)	35
ACHB ^b	-	Kolonni	Zn	6	100	20	10	11,81 mg/g (83,76 %)	35
Purolite ^a AC 20	-	Panos	Zn	5	50	-	-	4,75 mg/g	33
Purolite ^a AC 20	-	Panos	Zn	5	200	-	-	12,9 mg/g	33
Biohiili	Fys	Panos	Zn	5	50	-	-	9,59 mg/g	33
Biohiili	Fys	Panos	Zn	5	200	-	-	23,26 mg/g	33

a. Kauppanimi b. Activated carbon Hevea brasiliensis c. Xanthoceras Sorbifolia Bunge hull activated carbon d. Activated carbon Neem leaf powder

Adsorbentti	Modifointi	Adsorptiokokeen tyyppi	Adsorbaatti	pH	c ₀ (mg/l)	Pedin korkeus (cm)	Virtausnopeus (ml/min)	Poistotehokkuus	Viite
C-hiili ^a	Kem	Panos	Zn	7	10–60	-	-	18 mg/g	8
Centaur ^a HSL	Kem	Panos	Zn	7	10–60	-	-	4,5 mg/g	8
F-300 ^a	Kem	Panos	Zn	7	10–60	-	-	4,5 mg/g	8
F-400 ^a	Kem	Panos	Zn	7	10–60	-	-	5 mg/g	8
XSBLAC ^c	Kem	Panos	Zn	5,2	1000	-	-	103,82 mg/g	7
AC-NLP ^d	Kem/Fys	Panos	Zn, Cu, Cr, Pb, Ni	-	100	-	-	83,5 %	5
PAC ^a	-	Panos	Zn, Fe	5–6	75	-	-	5,2 mg/g (72 %)	36
K-81/B ^a	-	Panos	Zn, Pb, Cd	5	53,3	-	-	5 mg/g	31
GAC ^a (7440–44–0)	-	Panos	Zn, Cu, Pb	7	500	-	-	14 mg/g	30
Filtrisorb ^a FS-400	-	Panos	Zn, Cu, Cd, Cr	6	50	-	-	3,5 mg/g	37

a. Kauppanimi b. Activated carbon *Hevea brasiliensis* c. *Xanthoceras Sorbifolia* Bunge hull activated carbon d. Activated carbon *Neem* leaf powder

Yhteenvetona voitiin todeta, että sinkin adsorptioon vaikutti merkittävästi käytettävä materiaali. Materiaalin valinnalla ja oikealla modifioinnilla q-arvoa voitiin kasvattaa moninkertaisesti. Esimerkiksi suurimmalla osalla modifioimattomista materiaaleista q-arvo oli alle 10 mg/g, kun taas hapetetuilla tai fosforihappomodifioituilla aktiivihiilillä q-arvo nousi jopa 100 mg/g:aan asti. Tämän lisäksi oikeilla prosessin olosuhteilla pystyttiin tehostamaan sinkin adsorptiota. Lämpötilan kasvaessa 60 °C:een ja pH:n ollessa välillä 5–7, oli adsorptiotehokkuus huipussaan. Adsorption tehostamiseksi kontaktiajan täytyi myös olla riittävä. Sinkin adsorboituminen panoskokeissa oli maksimaalinen ylittäessään 40 minuuttia, kun taas kolonnikokeissa kontaktiaikaa säädettiin virtausnopeudella ja pedin korkeudella. Virtausnopeuden ollessa pieni ja pedin korkeuden suuri, adsorbaattiliuoksen kontaktiaika adsorbentin kanssa oli suurin. Näissä olosuhteissa saatiin myös parhaimmat tulokset sinkin adsorptiolle. Sekä panos-, että kolonnikokeissa konsentraation kasvaessa myös adsorptiokapasiteetti kasvoi.

4. HIILIADSORBENTTIEN REGENEROINTI

Hyvälle adsorbentille on tiettyjen rakenteellisten ominaisuuksien lisäksi tyypillistä, että se on regeneroitavissa. Aktiivihiiltä käytetään paljon teollisissa prosesseissa ja sitä tuotetaan yli 12 804 000 tonnia vuodessa.³⁸ Aktiivihiilen kierrättäminen on tärkeää jo pelkästään taloudellisista ja ekologisista syistä. Hiilimateriaalin regenerointi voidaan toteuttaa fysikaalisesti, kemiallisesti tai näiden yhdistelmänä. Lisäksi myös uusia regenerointitapoja on tutkittu tehokkuuden lisäämiseksi. Kappaleessa perehdytään tunnetuimpiin regenerointikeinoihin ja käydään läpi tutkimuksia, joissa sinkkikationeja adsorboineita hiilimateriaaleja on regeneroitu. Lisäksi kappaleessa pohditaan mahdollisia kierrätysmahdollisuuksia regenerointiliuoksille ja käytetyille adsorbenteille.

4.1 Fysikaalinen regenerointi

Fysikaalinen regenerointi on yleensä tehty korkeassa lämpötilassa ja sisältää kolme vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa adsorbenttia kuivataan noin 200 °C:ssa ja toisessa vaiheessa adsorbaatti poistetaan adsorbentista pyrolyytisesti lämpötilassa 400–600 °C. Viimeisessä vaiheessa tapahtuu reaktiointi lämpötilassa 870–1000 °C hapettavan kaasun läsnä ollessa. Fysikaalinen regenerointi soveltuu parhaiten orgaanisille yhdisteille, kuten väriaineille. Menetelmän etuihin kuuluu muun muassa se, että regenerointikemikaalia ei tarvita ja tällöin vältytään kemikaalikustannuksilta, sekä kierrätykseltä. Haittoihin kuuluu puolestaan materiaalihäviö (5–15 % per sykli) regeneroinnin vaikutuksesta, sekä suuri energiankulutus.^{39,40}

Fysikaalinen regenerointi soveltuu huonosti metallikationeille ja tästä johtuen metallikationien poistoon käytetään kemiallista regenerointia. Vaihtoehtoisena tapana fysikaaliselle regeneroinnille on tutkittu sähkökemiallista regenerointia. Weng tutki artikkelissaan sinkkiä adsorboineen aktiivihiilen sähkökemiallista regenerointia. Tutkimuksessa käytettiin raemaista aktiivihiiltä, joka oli kyllästetty sinkkiä, kuparia, nikkeliä ja lyijyä sisältävällä liuoksella. Liuoksen sinkkipitoisuus oli 950,5 mg/l, kuparipitoisuus 0,063 mg/l, nikkelpitoisuus 0,025 mg/g ja lyijypitoisuus 0,01 mg/l. Regenerointi tehtiin kolonnissa, jonka sisähalkaisija oli 1,9 cm. Kolonnissa aktiivihiilen pedin korkeus oli 8 cm ja pohjalla oli lasihelmiä. Anodi oli asetettu pedin yläpuolelle ja

katodi pedin alapuolelle. Kolonnin virtausnopeus oli vakio 10 ml/min ja sen läpi virtasi 0,1 M rikkihappoa samalla, kun jännite oli 5 V. Syklejä tehtiin yhteensä kolme. Regeneroinnin tehokkuus oli ensimmäisen syklin jälkeen 88,3 % ja kolmannen syklin jälkeen 81,8 %. Tämä oli huomattavasti parempi verrattuna pelkästään hapolla tehtyyn regenerointiin. Hapolla tehdyn regeneroinnin tulokset esitettynä kappaleen 4.2 taulukossa 2. Sähkökemiallisen regeneroinnin jälkeen tutkimuksessa selvitettiin myös, kuinka aktiivihiilen pinta reagoi käsittelyyn. Huomattiin, että tällä menetelmällä regenerointi palautti enemmän adsorboivia aktiivisia alueita aktiivihiileen kuin pelkkä happokäsittely.⁴⁰

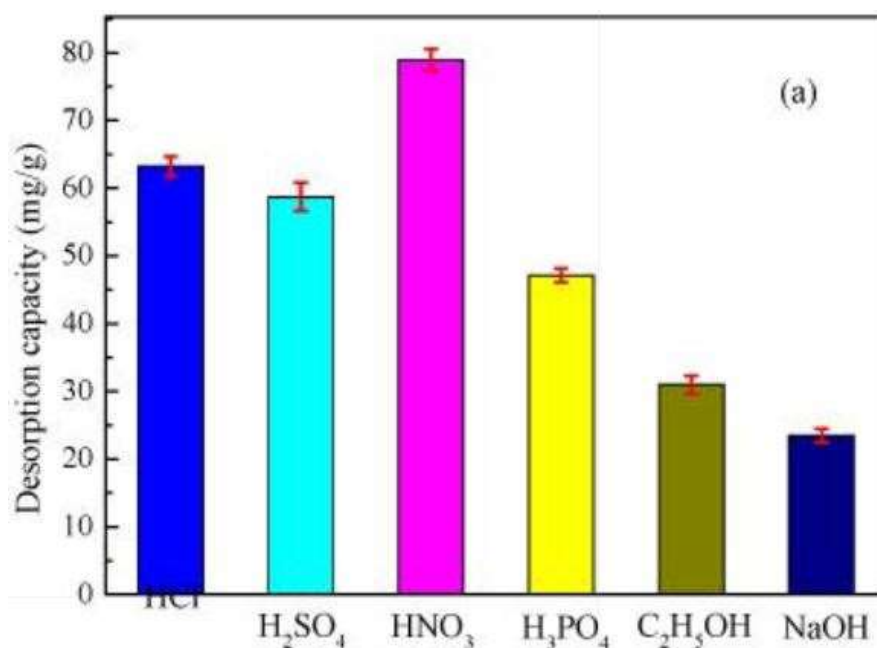
4.2 Kemiallinen regenerointi

Aktiivihiilen kemiallista regenerointia on tehty useilla kemikaaleilla, kuten hapoilla ja emäksillä. Parhaimpia tuloksia on kuitenkin saavutettu hapoilla ja niitä käytetäänkin laajalti. Kemiallisen regeneroinnin etuihin kuuluvat vähäinen massahäviö verrattuna fysikaaliseen regenerointiin. Massahäviö on pienempi kuin fysikaalisessa regeneroinnissa, jossa hiilimateriaali reagoi osittain hiilidioksidiksi suuren lämpötilan takia. Lisäksi massahäviötä pienentää kemiallisessa regeneroinnissa se, että regenerointi voidaan tehdä suoraan esimerkiksi kolonnissa, eikä sitä tarvitse siirrellä. Haittapuolina kemiallisessa regeneroinnissa ovat puolestaan arvokkaat regenerointikemikaalit ja mahdolliset jätteet, joiden kierrätys on kallista. Lisäksi tällä menetelmällä harvoin saavutetaan täydellistä lopputulosta ja usean komponentin sisältämän adsorbentin regenerointiin voidaan joutua käyttämään erilaisia kemikaaleja.³⁹

Patel tutkimusryhmineen jatkoi kappaleessa 3.3 esitettyjen adsorptiokokeiden jälkeen materiaalin regenerointiin. Adsorptio- ja regenerointikokeet tehtiin kolonnissa. Aktiivihiili oli kyllästetty ennen regenerointia 50 mg/l metalliliuoksella virtausnopeudella 10 ml/min, kun pedin korkeus oli 20 cm. Kokeessa testattiin hapoista suola-, typpi-, rikki- ja fosforihappoa, sekä emäksistä natriumkarbonaattia, natriumhydroksidia ja kaliumhydroksidia. Kolonnikokeissa virtaussuunta oli ylöspäin ja virtausnopeus 2 ml/min. Kokeissa käytettiin konsentraatioina 0,1 M, 0,5 M, 1,5 M ja 2 M. Jokaisen regeneroinnin jälkeen aktiivihiili pestiin deionisoidulla vedellä, kunnes pH oli 6,5–7,5 ja toistettiin adsorptio ja regenerointi. Syklejä tehtiin yhteensä seitsemän. Tuloksista huomattiin, että hapot olivat tehokkaampia verrattuna emäksiin. Parhaat regenerointitehokkuudet saavutettiin 0,5 M suolahapolla kaikille metallikationeille. Regenerointitehokkuus oli

ensimmäisen syklin jälkeen $98,2 \pm 3,5$ % ja laski seitsemän syklin aikana $65,9 \pm 4,9$ %:iin. Tärkeänä huomiona tehtiin myös massahäviö, mikä oli noin 2 % per sykli. Vahvemmillä hapoilla ja isommilla konsentraatioilla huomattiin, että hiilimateriaali alkoi hajota merkittävästi. Toisaalta heikommät hapot ja pienemmät konsentraatiot eivät toimineet yhtä nopeasti, vaan vaadittiin enemmän aikaa tai suurempi regenerointiliuostilavuus.⁵

Zhang tutkimusryhmineen testasi myös regenerointimahdollisuuksia luonnonmateriaalista tehdylle aktiivihielelle, jonka adsorptiokokeista kerrottiin kappaleessa 3.3. Regenerointi suoritettiin punnitsemalla 0,1 g hiiltä ja yhdistämällä se 50 ml:aan regenerointiliuosta. Tutkimuksessa vertailtiin eri regenerointikemikaalien tehokkuutta. Regenerointikemikaaleina toimivat HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, etanoli ja NaOH. Regenerointia tehostettiin laittamalla regenerointiliuos ja hiili reagoimaan ultraäänipuhdistimeen.⁷ Eri kemikaalien regenerointitehokkuudet esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Regenerointitehokkuus eri kemikaaleilla fosforihappoaktivoidulle luonnonhiilestä tehdylle aktiivihielelle.⁷

Tuloksista huomattiin, että etanoli ja natriumhydroksidi toimivat verrattain huonosti hiilen regenerointiin saaden vain noin 20–30 % desorptiotehokkuuden. Hapot olivat täten yli kaksi kertaa parempia regeneroinnissa saaden desorptiotehoksi 45–80 %. Selkeästi tehokkain

regenerointikemikaali oli typpihappo. Typpihapolla tehtyä regenerointia testattiin eri konsentraatioilla sekä useammalla syklillä. Tutkimuksessa suoritettiin yhteensä 5 sykliä, joiden välissä materiaali pestiin deionisoidulla vedellä neutraaliksi. Ensimmäisen syklin aikana adsorptiokapasiteetti pieneni arvosta 103,82 mg/g arvoon 94,06 mg/g kun regenerointi suoritettiin 0,5 M typpihapolla. Neljännen syklin jälkeen adsorptiokapasiteetti oli laskenut arvoon 42,44 mg/g. Regenerointitehokkuus oli laskenut neljän syklin aikana siis 75,6 %:ista 45,2 %:iin.⁷

Kemiallista regenerointia ovat tehneet myös useat muut tutkijat ja heidän regenerointikokeidensa parhaat tulokset ovat esitetty taulukossa 2. Taulukossa on kerrottu käytetty adsorbentti, regenerointikemikaali ja sen konsentraatio, sekä kokeen tyyppi, virtausnopeus kolonnissa, syklien määrä ja desorptiotehokkuus prosentteina. Mikäli regenerointitehokkuus on annettu myös viimeisen syklin jälkeen, on se ilmoitettu taulukossa ensimmäisen desorptiotehokkuuden jälkeen.

Taulukko 2. Sinkkiä adsorboineen hiilen regenerointitehokkuus.

Adsorbentti	Kemikaali	Desorptiokokeen tyyppi	Virtausnopeus	Syklien määrä	Desorptiotehokkuus*	Viite
AC-NLP ^d	0,5 M HCl	Kolonni	2 ml/min	7	98,2 %/65,9 %	5
ACP ^e	5 % HCl	Kolonni	16 ml/min	3	85,73 % / 92 %	3
ACHB ^b	0,1 M H ₂ SO ₄	Kolonni	10 ml/min	3	83,41 %/57,22 %	35
GAC	0,1 M H ₂ SO ₄	Kolonni	10 ml/min	3	25,8 % /11,8 %	40
Hapetettu F400 ^a	0,1 M HCl	Kolonni	-	1	84 %	41
Purolite AC 20 ^a	1 M HCl	Panos	-	1	56,48 %	33
Purolite AC 20 ^a	0,1 M HNO ₃	Panos	-	3	63,08 %	33
PAC ^a	70 % HNO ₃	Panos	-	11	40,7 %/ 71,1 %	42
SAC ^f	0,01 M HCl	Panos	-	4	95,2 %/ 86,9 %	43
XSBLAC ^c	0,5 M HNO ₃	Panos	-	5	75,6 % / 45,2 %	7
GAC ^a (7440-44-0)	0,01 M HCl	Panos	-	3	84,40 %	30

a. Kauppanimi b. Activated carbon *Hevea brasiliensis* c. *Xanthoceras Sorbifolia* Bunge hull activated carbon d. Activated carbon Neem leaf powder
e. Activated carbon honeydew peels, phosphoric acid activation f. Sulphurised activated carbon

* Desorptiotehokkuus 1.syklin jälkeen/viimeisen syklin jälkeen.

Tuloksista voitiin todeta, että sinkin talteenotossa hapot olivat tehokkaimpia. Regenerointikemikaalien toimivuuteen vaikutti merkittävästi käytetty adsorbenttimateriaali. Esimerkiksi aktiivihiili ACHB (sahanpuru) saatiin regeneroitua 57,22 %:n tehokkuudella vielä kolmannen syklin jälkeen, vaikka samalla regenerointikemikaalilla ja virtausnopeudella toinen raemainen aktiivihiili palautui kolmannen syklin jälkeen vain 11,8 %:in asti.^{35,40} Lisäksi huomattiin, että väkevällä typpihapolla suoritettu regenerointi aiheutti ongelmia pienentäen adsorptiokapasiteettia ja saaden tällöin seuraavissa sykkeissä isomman regenerointitehokkuuden.⁴² Suurimmalle osalle aktiivihiilistä paras regenerointikemikaali oli kuitenkin laimea suolahappo tai typpihappo.

4.3 Regenerointijätteiden hyödyntäminen

Regenerointi on hyödyllinen tapa lisätä adsorbenttimateriaalien elinkaarta. Regeneroinnista huolimatta adsorbenttien poistotehokkuus yleensä pienenee adsorptio-desorptio-sykliden aikana. Lopulta materiaalia ei ole taloudellisesti enää järkevää regeneroida, jolloin käytetty adsorbentti tarvitsee jatkosijoituskohteen. Kemiallisen regeneroinnin johdosta teollisuudessa syntyy myös merkittäviä määriä käytettyä adsorbaattipitoista kemikaalia. Ongelmia yleensä aiheuttavat mahdolliset haitalliset metallit, jotka tulisi saada talteen otettua mahdollisimman tehokkaasti.⁴³ Kappaleessa tutustutaan mahdollisiin regenerointiliuosten kierrätykseen ja adsorbenttien elinkaaren jatkamiseen vaihtoehtoisessa tarkoituksessa.

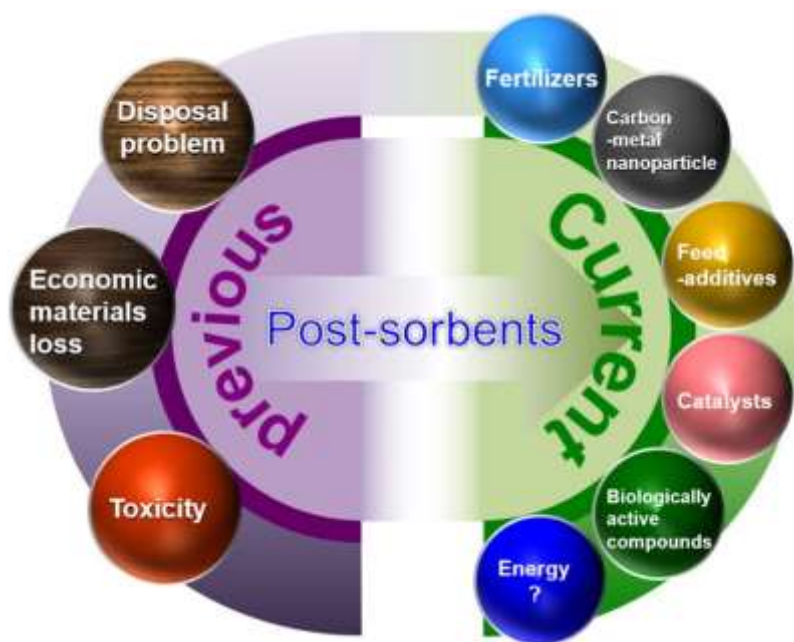
4.3.1 Regenerointiliuokset

Desorption seurauksena syntyy käyttökelpoisen adsorbentin lisäksi myös adsorbaattia sisältävää regenerointiliuosta. Syntynyt regenerointiliuos on yleensä moninkertaisesti metallipitoisempi kuin alkuperäinen adsorptioliuos. Regenerointiliuoksista esimerkiksi sinkkikationit voitaisiinkin poistaa spesiaatidiagrammin perusteella nostamalla pH korkeaksi, jolloin saostuminen tapahtuisi. Tällöin kuitenkin menetettäisiin regenerointiliuos, eikä sitä voitaisi enää hyödyntää. Regenerointiliuos voidaan käyttää uudelleen, jos metallikationit poistetaan selektiivisesti muuttamatta kuitenkaan liuoksen pH:ta. Yksi menetelmä regenerointiliuoksen kierrättämiseksi on sähkökemiallinen menetelmä.

Sähkökemiallisessa menetelmässä regenerointiliuos kulkee elektrolysaattorin läpi. Metallikationit reagoivat kationilla ja tällöin regenerointiliuos saadaan erotettua. Sähkökemiallisen prosessin ansiosta regenerointiliuoksen pH ei muutu merkittävästi, jolloin se voidaan esimerkiksi kierrättää takaisin prosessiin käytettäväksi.⁴⁴ Regenerointiliuoksen kierrätys tuo taloudellisesti paljon hyötyä, sillä sen on todettu olevan suurin menoerä adsorptio-desorptiosykleissa.⁴³

4.3.2 Käytetty adsorbentti

Post-sorbentiksi kutsutaan adsorbenttia, jonka regenerointi ei ole enää mahdollista tai se ei ole taloudellisesti enää järkevää. Tyypillisesti palautumattomien adsorbenttien on ajateltu olevan jätettä, ongelmallisia niiden sisältämien metallien takia ja materiaalihävikkiä. Käytetyn adsorbentin elinkaari ei kuitenkaan välttämättä lopu tähän, vaan materiaalia voidaan vielä hyödyntää toisessa käyttötarkoituksessa. Mahdollisia käyttökohteita ovat muun muassa lannoitteet, katalyytit ja biologisesti aktiiviset aineet.⁴⁵ Kuvassa 16 on esitetty käytetylle adsorbentille aikaisemmin mielletyt vaihtoehdot loppusijoituksesta, sekä minkälaisia käyttömahdollisuuksia adsorbenteille on nykyään.



Kuva 16. Post-sorbenttien status aikaisemmin, sekä nykyiset jatkokäyttökohteet.⁴⁵

5. YHTEENVETO

Raskasmetallit ovat terveydelle, mutta myös ympäristölle vaarallisia. Näiden poisto jätevedestä on siis ensiarvoisen tärkeää ja teollisuusjätevesissä niiden poisto on usein tehty adsorptiolla. Aktiivihiihellä tehtyä metallien poistoa on tutkittu laajasti ja se on todettu tehokkaaksi, sekä helpoksi menetelmäksi.

Tässä tutkielmassa selvitettiin, voidaanko sinkin poistoa kohdentaa selektiivisemmäksi ja tehokkaammaksi modifioimalla aktiivihiihen pintaa. Toimivia modifiointitapoja ovat SDDC-käsittely ja aktiivihiihen pinnan hapetus. Näillä modifioinneilla sinkin poistotehokkuus nousi jopa nelinkertaiseksi verrattuna käsittelemättömään aktiivihiihen. Modifiointi perustui kaikissa tapauksissa pinnan happamien ryhmien lisäämiseen, jolloin pintavaraus muuttui negatiivisemmäksi.

Adsorptiokokeissa pyrittiin optimoimaan sinkin adsorptio mahdollisimman tehokkaaksi. Tutkimuksien perusteella huomattiin, että suurin vaikuttaja sinkin poistoon oli hiilimateriaalin valinta. Useilla kaupallisilla aktiivihiihiadsorbenteilla sinkin poistotehokkuus oli varsin pieni verrattuna materiaaleihin, joita oli modifioitu esimerkiksi hapoilla. Näissä tapauksissa adsorptiokapasiteettien ero oli jopa 10-kertainen. Toiseksi suurin vaikutus adsorptioon oli pH-arvossa. Sinkkiä ei adsorboitunut ollenkaan aktiivihiihen pH:n ollessa alle kaksi, kun taas optimaalinen pH saavutettiin välillä 5–7. Lisäksi tutkimuksissa huomattiin reaktioajan merkitys, sillä adsorptiokapasiteetti kasvoi panoskokeissa 40 minuuttiin asti, jonka jälkeen se tasaantui. Kolonnikokeissa kontaktiaika oli myös merkityksellinen, sillä tutkimuksissa huomattiin adsorptiotehokkuuden kasvavan pienemmällä virtausnopeudella ja suuremmalla aktiivihiihipeidin korkeudella.

Jotta aktiivihiihen käyttö olisi taloudellisesti järkevää, tulee se käytön jälkeen regeneroida. Regenerointi voidaan tehdä fysikaalisesti tai kemiallisesti. Sinkkiä adsorboineen hiilimateriaalin regenerointitutkimusten mukaan onnistui parhaiten laimeilla suola- ja typpihappoliuoksilla. Regeneroinnin jälkeen useimpia aktiivihiihimateriaaleja pystyttiin regeneroimaan 3–5 syklin ajan. Tämän jälkeen regenerointiteho oli laskenut niin paljon, ettei regenerointi ollut enää kannattavaa.

Regeneroinnin seurauksena syntyy regenerointijätettä, joka sisältää metallipitoista regenerointiliuosta ja loppuun käytettyä adsorbenttia. Regenerointiliuos saadaan palautettua lähes ennalleen esimerkiksi sähkökemiallisella menetelmällä, jolloin se voidaan kierrättää

takaisin regenerointiprosessiin. Adsorbentti puolestaan voidaan hyödyntää toisessa käyttötarkoituksessa, kuten esimerkiksi katalyyttinä, lannoitteena tai biologisesti aktiivisena aineena.

Tutkielman yhteenvedona voidaan todeta, että modifioitu aktiivihiili on potentiaalinen vaihtoehto adsorbentiksi metallien poistoon. Lisäksi regenerointi sähkökemiallisella menetelmällä on varteenotettava vaihtoehto ja voi parhaimmillaan pidentää adsorbentin elinkaarta.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD, Eddy M&. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4. ed. McGraw-Hill; 2003.
<https://oula.finna.fi/Record/oy.997469363906252>
2. Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment*. de Gruyter; 2012.
3. Yunus ZM, Othman N, Al-Gheethi A, Hamdan R, Ruslan NN. Adsorption of heavy metals from mining effluents using honeydew peels activated carbon, isotherm, kinetic and column studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021;42(5):715-729. doi:10.1080/01932691.2019.1709493
4. Chatterjee A, Abraham J. Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. *Biotechnology Letters*. 2019;41(3):319-333. doi:10.1007/s10529-019-02650-0
5. Patel H. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Scientific Reports*. 2020;10(1):16895. doi:10.1038/s41598-020-72583-6
6. Álvarez-Merino MA, López-Ramón V, Moreno-Castilla C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*. 2005;288(2):335-341. doi:10.1016/j.jcis.2005.03.025
7. Zhang X, Hao Y, Wang X, Chen Z. Rapid removal of zinc (II) from aqueous solutions using a mesoporous activated carbon prepared from agricultural waste. *Materials*. 2017;10(9):1002.
8. Ramos RL, Jacome LAB, Barron JM, Rubio LF, Coronado RMG. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*. 2002;90(1):27-38.
9. Lu C, Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*. 2006;61(4):1138-1145.
10. Zwain HM, Vakili M, Dahlan I. Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: A comprehensive review. *International Journal of Chemical Engineering*. 2014;2014. doi:10.1155/2014/347912
11. Ahmad A, Azam T. 4 - Water Purification Technologies. In: Grumezescu AM, Holban AM, eds. *Bottled and Packaged Water*. Woodhead Publishing; 2019:83-120. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815272-0.00004-0>
12. Menéndez-Díaz JA, Martín-Gullón I. Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. Bandosz TJ, ed. *Interface Science and Technology*. 2006; 7:1-47. doi: [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4)
13. Mallakpour S, Rashidimoghadam S. 9 - Carbon Nanotubes for Dyes Removal. In: Kyzas GZ, Mitropoulos AC, eds. *Composite Nanoadsorbents*. Micro and Nano Technologies. Elsevier; 2019:211-243. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00010-1>

14. Mohamed AR, Mohammadi M, Darzi GN. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010;14(6):1591-1599. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.01.024>
15. Diehl DM. EXTRACTION | Sorptive Extraction Methods. In: Wilson ID, ed. *Encyclopedia of Separation Science*. Academic Press; 2007:1-7. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012226770-3/10678-8>
16. Paul Chen J, Lin M. Equilibrium and Kinetics of Metal Ion Adsorption onto A Commercial H-Type Granular Activated Carbon: Experimental and Modeling Studies. *Water Research*. 2001;35(10):2385-2394. doi:10.1016/S0043-1354(00)00521-2
17. Zhang T, Walawender WP, Fan LT, Fan M, Daugaard D, Brown RC. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*. 2004;105(1-2):53-59. doi: 10.1016/J.CEJ.2004.06.011
18. Molina A, Mondragón F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. *Fuel*. 1998;77(15):1831-1839. doi:10.1016/S0016-2361(98)00123-9
19. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Activation Processes (Thermal or Physical). *Activated Carbon*. Published online January 1, 2006:243-321. doi:10.1016/B978-008044463-5/50019-4
20. Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*. 2018; 115:64-73. doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2018.04.015
21. Salvador F, Sánchez-Montero MJ, Izquierdo C. C/H₂O reaction under supercritical conditions and their repercussions in the preparation of activated carbon. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(37):14011-14020. doi:10.1021/jp073723e
22. Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170(2):395-410. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
23. Maciá-Agulló JA, Moore BC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*. 2004;42(7):1367-1370. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>
24. Sakhiya AK, Baghel P, Anand A, Vijay VK, Kaushal P. A comparative study of physical and chemical activation of rice straw derived biochar to enhance Zn²⁺ adsorption. *Bioresource Technology Reports*. 2021; 15:100774. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100774>
25. Latiff MFPM, Abustan I, Ahmad MA, Khalid AM, Fauzi MA. Process optimization for Zn (II) removal by activated carbon prepared from corncob via physiochemical activation. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 1774. American Institute of Physics Inc.; 2016. doi:10.1063/1.4965058
26. Ahmadpour A, Do DD. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. 1996;34(4):471-479. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00204-9)

27. Gautam RK, Mudhoo A, Lofrano G, Chattopadhyaya MC. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):239-259. doi: 10.1016/j.jece.2013.12.019
28. Saha B, Tai MH, Streat M. Study of Activated Carbon After Oxidation and Subsequent Treatment: Characterization. *Process Safety and Environmental Protection*. 2001;79(4):211-217. doi:10.1205/095758201750362253
29. Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and purification technology*. 2002;26(2-3):137-146.
30. Shahrokhi-Shahraki R, Benally C, El-Din MG, Park J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*. 2021; 264:128455. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128455
31. Minceva M, Fajgar R, Markovska L, Meshko V. Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption. *Separation Science and Technology*. 2008;43(8):2117-2143. doi:10.1080/01496390801941174
32. Chen JP, Wang X. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Separation and Purification Technology*. 2000;19(3):157-167. doi:10.1016/S1383-5866(99)00069-6
33. Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2017; 307:353-363. doi: 10.1016/J.CEJ.2016.08.088
34. Patel H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Published online 2021. doi:10.1007/s13762-021-03492-y
35. Kalavathy H, Karthik B, Miranda LR. Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010;78(2):291-302. doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.03.014
36. Kouakou U, Ello AS, Yapo JA, Trokourey A. Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. 2013;5(6):168-171. doi:10.5897/JECE2013.0264
37. Al-Lagtah N, al Saud A, Albadarin A, et al. *The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Commercial Activated Carbon.*; 2011.
38. González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 82:1393-1414. doi: 10.1016/j.rser.2017.04.117
39. Ani JU, Akpomie KG, Okoro UC, Aneke LE, Onukwuli OD, Ujam OT. Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment. *Applied Water Science*. 2020;10(2):69. doi:10.1007/s13201-020-1149-8

40. Weng CH, Lin YT, Hsu SC. Electrochemical Regeneration of Zn-Saturated Granular Activated Carbon from Electroplating Wastewater Plant. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. 2014;49(4):506-512. doi:10.1080/01496395.2013.853083
41. Saha B, Tai MH, Streat M. Metal sorption performance of an activated carbon after oxidation and subsequent treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2001;79(6):345-351. doi:10.1205/095758201753373113
42. Lu C, Chiu H, Bai H. Comparisons of adsorbent cost for the removal of zinc (II) from aqueous solution by carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2007;7(4-5):1647-1652. doi:10.1166/jnn.2007.349
43. Anoop Krishnan K, Sreejalekshmi KG, Vimexen V, Dev V v. Evaluation of adsorption properties of sulphurised activated carbon for the effective and economically viable removal of Zn(II) from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016; 124:418-425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.018>
44. Gomelya N, Melnychenko Y, Radovenchuk I. Purification of wastewater from the ions of copper, zinc, and lead using an electrolysis method. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018;6(10-96):42-48. doi:10.15587/1729-4061.2018.148896
45. Harikishore Kumar Reddy D, Vijayaraghavan K, Kim JA, Yun YS. Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017; 242:35-58. doi: 10.1016/J.CIS.2016.12.002