



Käytetyn adsorbenttin hyötykäyttömahdollisuudet

Pilvi Pikivirta

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2022

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	1
2. YLEISTÄ ADSORPTIOSTA	2
2.1 Adsorptio	2
2.2 Erilaiset adsorptiomateriaalit	4
3. ADSORBENTTIEN REGENEROINTI	6
4. ADSORBENTTIEN HYÖDYNTÄMINEN	8
4.1 Anodihiili (Akkusovellukset)	8
4.1.1 Lyijypitoisen hydrohiilen valmistus	9
4.1.2 Lyijypitoinen hydrohiili anodimateriaalina	9
4.2 Katalyytti	10
4.2.1 Katalyytti eliminaatioreaktiossa	11
4.2.2 Elektrokatalyytti.....	12
4.2.3 Fotokatalyytti	13
4.3 Lannoite	14
4.4 Muuta	17
4.4.1 Bioöljy.....	17
4.4.2 Sementtisovellukset ja keramiikka.....	18
5. YHTEENVETO	20
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	21

1. JOHDANTO

Vesi on yksi elämän edellytyksistä. Juomakelpoinen vesi on yksi tärkeimmistä ihmisten perustarpeista. Vesien laatu on heikentynyt kasvavan väestön ja ilmastonmuutoksen seurauksena. Vesiä täytyy siis puhdistaa, jotta ei-toivottuja epäpuhtauksia, kuten raskasmetalleja tai orgaanisia yhdisteitä, ei pääsisi ympäristöön. Vesien puhdistamiseen on useita eri menetelmiä, joista yksi tärkeimmistä on adsorptio. Adsorptio on teknologiana yksinkertainen, halpa ja tehokas. Vesien puhdistamiseen käytetyssä adsorptiossa epäpuhtaudet adsorboituvat eli kiinnittyvät kiinteään aineen eli adsorbentin pintaan.

Tämän kandidaatin tutkielman tarkoituksena on löytää vedenpuhdistuksessa käytetyille adsorbentille hyödyntämiskohteita kun sen regenerointi ei ole enää mahdollista. Käytetyn adsorbentin sovellukset on tutkimusaiheena suhteellisen uusi, sillä kaikki tutkielmaan käytetyt artikkelit ja tutkimusraportit ovat julkaistu 2013 vuoden jälkeen. Tutkielmassa on perehdytty tarkemmin kolmeen hyödyntämiskohteeseen: akkusovellukset, katalyytit sekä lannoitesovellukset. Lopuksi tutkielmassa esitellään kaksi muuta käytetyn adsorbentin hyödyntämiskohdetta lyhyemmin.

Kestävä kemia on tärkeä ja kasvava tieteenala. Kestävä kemia pyrkii hyödyntämään prosesseja, joilla minimoidaan kemikaalien ja jätteiden haittavaikutuksia ympäristölle sekä terveydelle. Sen tarkoituksena on löytää ympäristöystävällisiä menetelmiä teollisuuden käyttöön hyödyntäen esimerkiksi teollisuuden sivuvirtoja. Tämä tutkielma esittelee käytetyn adsorbentin hyödyntämiskohteita, kun se halutaan kestävän kemian mukaisesti vielä käytönkin jälkeen hyödyntää.

2. YLEISTÄ ADSORPTIOSTA

2.1 Adsorptio

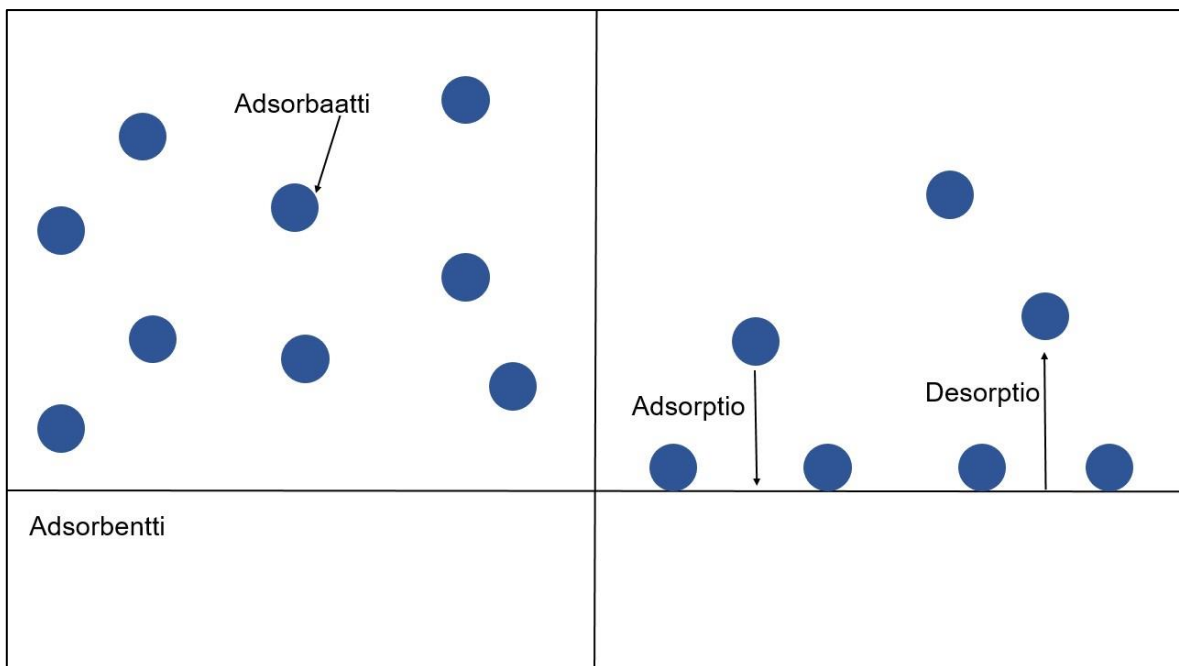
Adsorptio on paljon käytetty, tehokas, yksinkertainen sekä halpa tapa puhdistaa jätevesistä erilaisia epäpuhtauksia. Vedenpuhdistuksessa käytetty adsorptio on ilmiö, jossa epäpuhtaudet absorboituvat eli kiinnittyvät kiinteään materiaalin rajapintaan. Adsorptiossa kahden faasin rajapinnan eri puolen molekyylien veto- ja poistovoimat eivät kumoa toisiaan, mikä mahdollistaa epäpuhtausmolekyylien kiinnittymisen kiinteään materiaaliin. Materiaali, johon epäpuhtaus kiinnittyy, kutsutaan adsorbentiksi. Epäpuhtautta, joka absorboituu, kutsutaan adsorbaatiksi. Kun adsorboituminen tapahtuu heikkojen molekyylien välisten voimien eli van der Waalsin voimien johdosta, kyseessä on fysikaalinen adsorptio eli fysisorptio. Adsorboitumien voi tapahtua myös kemiallisen sidoksen muodostumisen johdosta, jolloin puhutaan kemiallisesta adsorptiosta eli kemisorptiosta. Yleensä muodostuneet kemialliset sidokset ovat kovalenttisia sidoksia.¹ Eroja fysisorption ja kemisorption välillä on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Eroja fysisorption ja kemisorption ominaisuuksien välillä^{1,2}

Ominaisuus	Kemisorptio	Fysisorptio
Sitoutuminen	Kemialliset sidokset (kovalenttiset)	van der Waalsin voimat
Entalpia	Korkea -200 kJ/mol	Matala -20 kJ/mol
Palautuvuus	Irreversiibeli	Reversiibeli
Lämpötilan vaikutus	Korkea lämpötila voi edistää reaktion tapahtumista	Ei ole
Aktivaatioenergia	Korkea	Matala
Elektronirakenne	Vaikuttaa atomien tai molekyylien elektronirakenteeseen	Ei vaikuta molekyylien atomien tai molekyylien elektronirakenteeseen

Adsorptioon voidaan vaikuttaa kontrolloimalla reaktio-olosuhteita kuten pH, reaktioaika, lämpötila sekä vaikuttamalla reaktion keston, partikkelien kokoon ja adsorbentin annostukseen. Adsorptiota voidaan mallintaa useilla eri malleilla. Niistä käytetyimpiä ovat Langmuirin sekä Freundlichin adsorptioisotermit. Malleihin tarvitaan entalpian, vapaan energian, entropian sekä aktivaatioenergian tuntemusta.³

Adsorption käänteinen prosessi on desorptio. Desorptiossa kiinteästä aineesta erotetaan siihen adsorboitunut materiaali.¹ Prosessia havainnollistetaan kuvassa 1. Desorptiosta kerrotaan tarkemmin kappaleessa kolme.



Kuva 1 Adsorption käsitteitä havainnollistettuna

2.2 Erilaiset adsorptiomateriaalit

Jokaisella adsorbenttimateriaalilla on ominainen adsorptiokyky ja luonne. Hyvällä adsorbentilla on tarpeeksi suuri pinta-ala ja se on tarpeeksi huokoinen rakenteeltaan. Hyvän adsorbentin kiderakenne ja muoto, sekä sen pintakemia vastaa poistettavan epäpuhtauden ominaisuuksia. Erilaiset adsorbenttimateriaalit voidaan jaotella jäte-/sivuvirtamateriaaleista valmistettuihin biomassapohjaisiin adsorbentteihin sekä luonnon adsorbentteihin.^{4,5}

Luonnon adsorbentteja ovat malmi-, savi-, savimineraali-, hiili-, sekä zeoliittipohjaiset adsorbentit. Aktiivihiili on yksi käytetyimmistä adsorbenttimateriaaleista. Zeoliitit koostuvat alumiinisilikaateista ja luonnosta löytyy 40 erilaista zeoliittia. Aktiivihiili- ja zeoliittityyppisiä adsorbentteja voidaan valmistaa biomassapohjaisista adsorbenteista.⁴

Biomassapohjaiset adsorbentit ovat tuotettu pääsääntöisesti jätteestä, jota syntyy maa- ja kotitalouksista sekä teollisuudesta. Jäte, jota voidaan hyödyntää, on esimerkiksi sahanpuru, lentotuhka ja hedelmistä syntyvä kuori- ja siemenjäte. Adsorbenttimateriaaleja voidaan myös valmistaa eläin- ja merijätteestä. Adsorbenttien valmistaminen jätteestä on tärkeää, sillä se on tapa vähentää jätteenhävityksestä syntyviä kustannuksia ja toisaalta tukee kiertotalousperiaatteen mukaisesti toimimista. Lisäksi se on myös ympäristön ja kestävän kehityksen kannalta mielekästä.^{4,5}

Adsorbentin kykyä adsorboida adsorbaatteja eli kykyä poistaa epäpuhtauksia kuvataan adsorptiotehokkuudella. Tehokkuus q (mg/g) saadaan yhtälön 1. mukaisesti. Adsorptiotehokkuus kertoo, kuinka paljon adsorbentti pystyy adsorboimaan adsorbaatteja.

$$q = \frac{c_2 - c_1 \times V}{m} \quad (1)$$

,jossa c_2 =adsorbaatin konsentraatio lopuksi (mg/l), c_1 =adsorbaatin konsentraatio alussa (mg/l), V =adsorbaattia sisältävän liuoksen tilavuus (l) ja m =adsorbenttien massa (g).⁶

3. ADSORBENTTIEN REGENEROINTI

Käytetylle adsorbentille on kehitetty useita erilaisia regenerointimenetelmiä, joilla adsorbaatit voidaan puhdistaa adsorbentin pinnalta ja näin ollen adsorbenttia voidaan käyttää uudelleen. Adsorbaatti voi olla mm. orgaanista ainesta, raskasmetalleja tai fenoliyhdisteitä. Prosessia, jossa käytetty adsorbentti puhdistetaan, kutsutaan desorptioksi.⁷

Adsorbenttien regenerointi on tärkeää erityisesti silloin, kun käytettävää adsorbenttia ei löydy runsaasti luonnosta. Lisäksi regenerointi on välttämätöntä, kun adsorbentilla on puhdistettu raskasmetalleja vesistöistä. Tällöin käytetty adsorbentti sisältää luonnolle haitallisia raskasmetalleja, jolloin se pitää regeneroida eli puhdistaa ennen ympäristöön päästämistä. Haitallisia raskasmetalleja ovat esimerkiksi sinkki, nikkeli ja kromi.⁸

Regenerointimenetelmiä voi olla esimerkiksi pesu, kemiallinen, terminen tai sähkökemiallinen menetelmä. Lisäksi käytetyn adsorbentin regeneroimiseen voidaan hyödyntää ultraääntä, mikroaaltoja ja mikrobeja. Käytetty regenerointimenetelmä tulee valita käytetyn adsorbentin mukaan. Valinta perustuu siihen, missä on tehokkain adsorbentin regenerointi- eli puhdistusaika sekä siihen, että regeneroinnin kustannukset pysyisivät alhaisina. Käytettävässä menetelmässä pyritään siihen, että menetelmä muuttaisi mahdollisimman vähän käytetyn adsorbentin rakennetta.^{7,8}

Teollisuudessa käytetyn adsorbentin puhdistamiseen voidaan käyttää myös useaa eri menetelmää samanaikaisesti. Adsorbentin regeneroiminen voi tuottaa uusia yhdisteitä, jotka täytyy puhdistaa adsorbentista ennen lopullista kierrätystä (C2-C1).⁸

Adsorbentin regeneroiminen tapahtuu adsorptio-desorptio-syklin avulla. Käytetyn adsorbentin sisältämät epäpuhtaudet eli adsorbaatit saadaan erotettua

adsorbentista muuttamalla käytetyn adsorbenttin fysikaalista tai kemiallista ympäristöä.

Mikrobiavusteisessa regeneroinnissa desorptio saadaan aikaan sekoittamalla orgaanista ainesta sisältävä adsorbentti sekä mikrobeja ja happea sisältävä seos keskenään, jolloin desorptio tapahtuu. Termisessä menetelmässä eli käytetyn adsorbenttin lämpökäsittelyssä desorptio saadaan aikaiseksi korkeilla lämpötiloilla. Käytetyn adsorbenttin sisältämä adsorbaatti saadaan höyrystettyä adsorbenttin pinnalta. Sähkökemiallisessa regeneroinnissa desorboituminen eli adsorbaatin irtoaminen saadaan aikaan asettamalla käytetty adsorbentti sähkökemialliseen kennoon, jonka lävitse kulkee virta. Virta muuttaa adsorbenttimolekyylien pH-tasoa, mikä edesauttaa epäpuhtauksien eli tässä tapauksessa adsorbaattien irtoamista.⁸

Adsorbenttin kykyä adsorboida kuvaa adsorptiotehokkuus. Adsorptiotehokkuuden kaava on esitetty kappaleessa 2. yhtälössä (1). Käytetyn adsorbenttin regeneroiminen laskee adsorbenttin adsorptiotehokkuutta. Kun käytettyä adsorbenttia on regeneroitu eli puhdistettu useaan kertaan, se ei enää reaktivoitu eli sitä ei voida enää uudelleen käyttää. Kappaleessa 4. esitellään hyötykäyttökohteita, joihin käytettyä adsorbenttia voidaan hyödyntää.

4. ADSORBENTTIEN HYÖDYNTÄMINEN

Tutkielma esittelee erilaisia hyötykäyttökohteita käytetylle adsorbentille, joka sisältää epäpuhtauksia ja kestävä kemian mukaisesti se halutaan kuitenkin vielä hyödyntää. Näin ollen voidaan vähentää syntyvää jätettä sekä estää adsorbenttien sisältämien, ympäristölle myrkyllisten raskasmetallien, pääsemistä ympäristöön. Löytämällä käyttökohteita ylimääräiseksi jäävälle adsorbentille, voidaan säästää kuluissa, edistää kestävä kehitystä sekä vähentää syntyvää jätettä.

Moni artikkeli käytettyjen adsorbenttien hyödyntämiseen esittää asian olevan vielä tutkimusasteella. Seuraavaksi esiteltyjä sovelluksia ei siis vielä kirjoittajan tietämyksen mukaan sovelleta teollisuudessa.

4.1 Anodihili (Akkusovellukset)

Litiumakut ovat yleistymässä elektroniikkamarkkinoilla. Litiumakkujen etuna on niiden akun kapasiteetin stabiilisuus. Toisin sanoen ne eivät menetä tehoaan uudelleen ladattaessa. Lisäksi litiumakut ovat tehokkaita. Litiumakkujen anodimateriaalina toimii grafiitti sen korkean johtokyvyn ansiosta. Uusiutuvien hiilimateriaalien löytäminen sekä halvempien anodimateriaalien tutkiminen on tärkeää, sillä grafiitti ei pysty vastaamaan lisääntyvää tarvetta litiumakkujen yleistyessä ja markkinoiden kasvaessa.⁹

Useita erilaisia biopohjaisia hiilimateriaaleja on tutkittu käytettäväksi anodimateriaalina. Yu et al.⁹ tutkivat artikkelissaan käytetyn lyijyä sisältävän hydrohiilen hyödyntämistä anodihilenä litiumakuissa. Tämä on ympäristöystävällistä sekä taloudellisesti kilpailukykyistä. Käytetyn hydrohiilen soveltamisesta anodihilleksi ei löytynyt tämän artikkelin lisäksi muita vastaavia tutkimuksia.

4.1.1 Lyijypitoisen hydrohiilen valmistus

Hydrohiiltä saadaan hydrotermisesti nesteyttämällä jätevesissä kasvatettua filamentoitunutta mikrolevää.⁸ Hydroterminen nesteytys tarkoittaa prosessia, jossa korkean paineen avulla pidetään kuuma vesi nestemäisessä muodossa. Kuumen alikriittisen veden avulla biomassa saadaan redukoitua bioöljyksi ja muiksi kemikaaleiksi.¹⁰ Yu et al.⁹ kirjoittamassa tutkimuksessa muodostunut öljy saatiin poistettua aktivoimalla hydrohiiltä hiilidioksidilla. Huuhtelemalla hiiltä natriumhydroksidiliuoksella sekä deionisoidulla vedellä saatiin poistettua syntynyt tuhka. Hydrotermisesti nesteytettyä levää ja siitä valmistettua hydrohiiltä voidaan käyttää adsorbenttina lyijyn poistamiseen saastuneilla vesialueilla.⁹

4.1.2 Lyijypitoinen hydrohiili anodimateriaalina

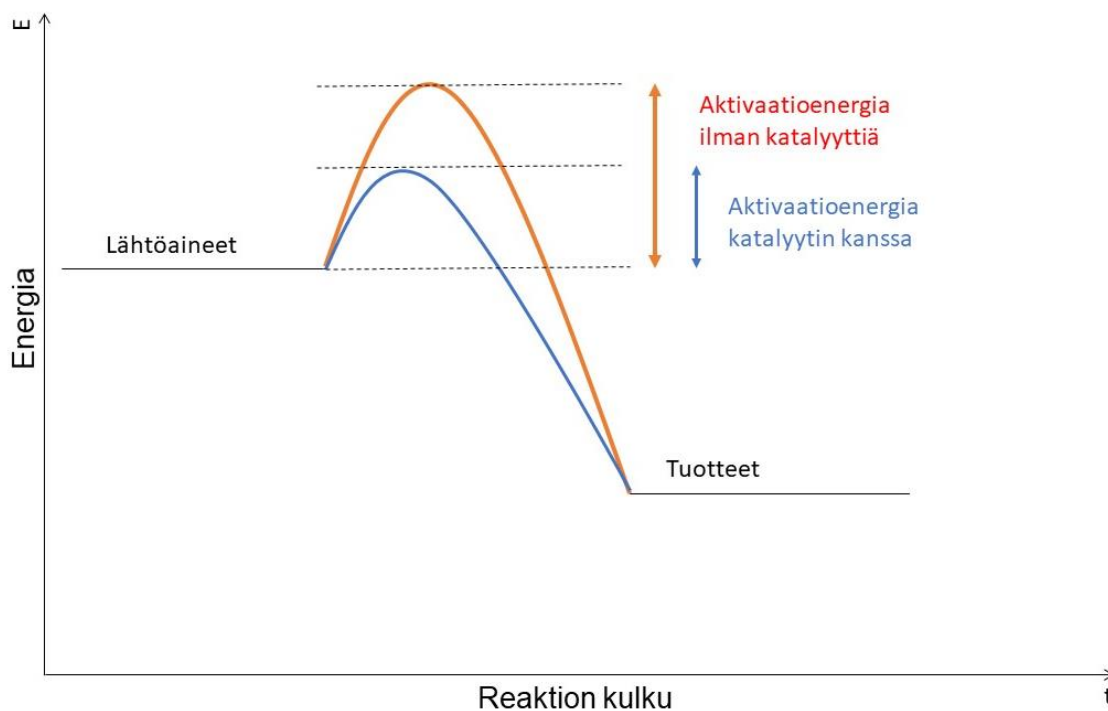
Yu et al.⁹ tutkimuksessa tehtiin sähkökemiallisia kokeita, joiden tarkoituksena oli selvittää hydrohiilen ominaisuuksia elektrodina. Näissä kokeissa käytettiin vertailuna käsittelemätöntä hydrohiiltä, hiilidioksidi- eli CO₂-aktivoitua hydrohiiltä, natriumhydroksidilla huuhdeltua hydrohiiltä sekä lyijyä absorbointua hydrohiiltä. Kaikki tutkimuksessa käytetyt hydrohiilet alkaloitiin, jotta niiden amorfinen rakenne voitiin säilyttää. Sähkökemiallisissa tutkimuksissa havaittiin lyijyä sisältävän hydrohiilen toimivan nopeana elektrolyyttien kuljettajana. Tutkimuksen mukaan käytetty adsorbentti pystytään hyödyntämään anodimateriaalina litiumakuissa säilyttäen korkean stabiilisuuden sekä kapasiteetin. Anodimateriaalin valmistaminen käytetystä lyijyä sisältävästä adsorbentista on myös halvempaa kuin grafiitista valmistettu anodi.

Tämä tutkimus antaa näyttöä siitä, että tulevaisuudessa jätteeksi jääneestä biomassasta voitaisiin valmistaa anodimateriaalia, mikä edesauttaisi kestävästä kehityksestä sekä tarjoaisi avun materiaali-ongelmaan kasvavalle litiumakkumarkkinoiden ja akkumateriaalien tarpeelle.⁹

4.2 Katalyytti

Raskasmetalleja sisältäviä adsorbentteja voidaan käyttää katalyytteinä erilaisissa reaktioissa. Näiden hyödyntäminen on tärkeää, sillä raskasmetallit ovat myrkyllisiä ihmisille sekä haitallisia ympäristölle. Raskasmetalleja sisältävien adsorbenttien hyödyntäminen katalyytteinä voisi toimia ratkaisuna hiilineutraaliuuteen pyrkiessä sekä vastata kasvavaan energiatarpeeseen teollisuudessa.^{11,12}

Katalyytillä tarkoitetaan ainetta, joka nopeuttaa reaktion reaktionopeutta ilman, että katalyytti itse kuluu. Katalyytti tarjoaa reaktiolle vaihtoehdoisen reaktiotien, jossa on alempi aktivaatioenergia. Katalyytin käyttö vaikuttaa reaktion aktivaatioenergiaan laskevasti, jolloin reaktion kesto lyhenee. Kuvassa 2. on esitetty katalyytin vaikutus aktivaatioenergiaan.¹



Kuva 2 Katalyytin vaikutus reaktioon. Aktivaatioenergia ajan funktiona.

4.2.1 Katalyytti eliminaatioreaktiossa

Adsorptiota hyödynnetään kromin poistamiseen jätevesistä. Kromi (hapetusluvulla IV) on hyvin myrkyllistä ihmisille. Yksi kromin adsorboimiseen hyödynnetty adsorbentti on modifioitu silikonimateriaali. Käytetty kromia sisältävä adsorbentti sijoitetaan maan alle tai puhdistetaan happoemäs-käsittelyn avulla. Kaatopaikalta kromia päätyy ympäristöön, joten se ei loppusijoituspaikkana ole kovin kestävä. Happo-emäs-käsittelyssä syntyy korkean kromipitoisuuden sisältävää lopputuotetta. On siis tärkeää löytää uusia menetelmiä hyödyntää kromia sisältäviä adsorbentteja.¹¹

Käytettyä kromia sisältävää adsorbenttia voidaan hyödyntää katalyyttinä metyylimerkaptaanin eliminaatioreaktioissa. Katalyytti saatiin muodostettua, kalsinoimalla käytettyä adsorbenttia ilmassa kuuden tunnin ajan 550 °C asteessa. Vertailuksi kalsinoitiin vastaavalla tavalla adsorbentti, joka ei sisältänyt kromia. Käytetty katalyytti regeneroitiin kuuman ilmvirtauksen avulla. Käytetty kromipitoinen adsorbentti saavutti suurimman aktiivisuuden sekä stabiilisuuden katalyyttinä myös regeneroinnin jälkeen, kuin muut käytössä olleet katalyytit.¹¹

Kromipitoisen adsorbentin hyödyntäminen katalyyttinä metyylimerkaptaanin eliminaatioreaktioissa on siis kannattavaa, sillä se toimii paremmin kuin muut yleisessä käytössä olevat katalyytit ja sen käyttäminen katalyyttinä pelkistää kromi (IV) kromi (III):ksi, joka ei ole läheskään niin myrkyllistä kuin kromi (IV). Kromia sisältävää adsorbentista valmistettua katalyyttia voidaan myös regeneroida, jonka jälkeen se säilyttää yhä katalyyttiominaisuutensa. Tämä ominaisuus on ympäristön kannalta tärkeää.¹¹

4.2.2 Elektrokatalyytti

Chen et. al¹² tutkivat artikkelissaan jätteeksi jääneiden raskasmetalleja sisältävien biohiilipohjaisten adsorbenttien hyödyntämistä heterorakenteisina elektrokatalyytteinä. Adsorbenttina toimiva biohiili valmistettiin jätteeksi jääneistä riisin kuorista.

Biohiileen adsorboitiin jätevesien sisältämiä metalli-ioneja kahden tunnin ajan ja lopuksi biohiili kerättiin talteen. Adsorbenttahiili muutettiin katalyytiksi ensin upottamalla hiili NaBH₄-liuokseen, sekoittamalla voimakkaasti ja tämän jälkeen hiilipartikkelit kerättiin magneettien avulla. Biohiilipartikkelit pestiin etanolilla ja deionisoidulla vedellä ja lopuksi kuivattiin vuorokauden ajan 50 °C asteisessa uunissa.¹²

Katalyyttien valmistusta seurattiin useilla kokeilla. Biohiilen pintakemiaa tutkittiin Fourier-muunnos infrapunaspektroskopian avulla. Biohiilen pinta-alaa ja huokoisuutta tutkittiin fysikaalisen adsorption välineistöllä. Näytteen pintakemiaa sekä alkuainekoostumusta tutkittiin röntgenfotoelektronispektroskopiolla, rakenteellista morfologiaa pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla ja magneettisia ominaisuuksia tutkittiin tärisevän näytteen magnetometrillä.¹²

Valmistettujen katalyyttien elektrokemiallista suorituskykyä mitattiin kolmen elektrodin systeemillä. Vertailuelektrodeina toimivat Hg/HgO-elektrodi ja grafiittisauva. Työelektrodiin lisättiin 5 mg valmistettua katalyyttiä ja seos, jossa oli 0.5 ml vettä, 0.45 ml etanolia ja 0.05 ml 5% nafioni-liuosta.

Tutkimuksessa jätteeksi jäävästä adsorbentista valmistetut heterorakenteiset katalyytit antoivat hyvää näyttöä elektrokatalyytteinä veden hapetusreaktioissa. Katalyyttien muunnostehokkuus oli korkea sekä rakenne pysyi hyvin stabiilina.¹²

4.2.3 Fotokatalyytti

Fanourakis et al.¹³ tutkivat artikkelissaan käytettyjen nanoadsorbenttien hyödyntämistä fotokatalyyteinä puhdistettaessa farmaseuttisia eli lääkaineista syntyviä epäpuhtauksia vesistöistä. Yleistynyt lääkaineiden käyttö on aiheuttanut uuden ympäristöhaitan, joka täytyy puhdistaa vesistöistä. Vesistöihin päätyvät lääkaineet ovat haitaksi ihmisille sekä ympäristölle. Tällä hetkellä käyttäen nykyteknologiaa farmaseuttiset epäpuhtaudet ovat melko haasteellisia puhdistaa. Läkaineiden puhdistamisesta tekee hankalaa niiden erittäin stabiili rakenne sekä niiden metaboloituminen.¹³

Läkaineita ja niiden aiheuttamia haittoja ovat esimerkiksi antibiootit, joilla voidaan lääkittää bakteeriperäisiä sairauksia. Antibioottien yleistynyt käyttö on aiheuttanut antibioottiresistenssin bakteerikannan, joka voi vaikuttaa negatiivisesti kasvien kasvuun. Toinen esimerkki on beetasalpaajat ja niiden pääsy vesistöön, mikä on vesiekosysteemille ja sen eliöille kuten kasviplanktonille myrkyllistä.¹³

Fanourakis et al.¹³ esittelee artikkelissaan nanomateriaalien kuten grafiitin tai metallipohjaisten nanopartikkelien käyttämistä adsorbenttina poistettaessa farmaseuttisia epäpuhtauksia. Artikkelissa esitetään fotokatalyyttien modifioimista käytetyillä nanoadsorbenteilla kuten grafiitilla. Fotokatalyytit ovat yleensä puolijohtavia metallioksiedeja. Näiden puolijohtavien materiaalien etuna on kyky adsorboida valoa ja muodostaa reaktiivisia happiradikaaleja, jotka heikentävät epäpuhtauden rakennetta ja hajoavat.¹³

Artikkelissa esitettiin, että modifioiduilla fotokatalyyteillä on kyky hajottaa ja adsorboida orgaanisia yhdisteitä (farmaseuttisia epäpuhtauksia). Aiheen tutkimus on kuitenkin vielä tutkimusasteella, eikä vielä sovelleta vesien puhdistuksessa.¹³

4.3 Lannoite

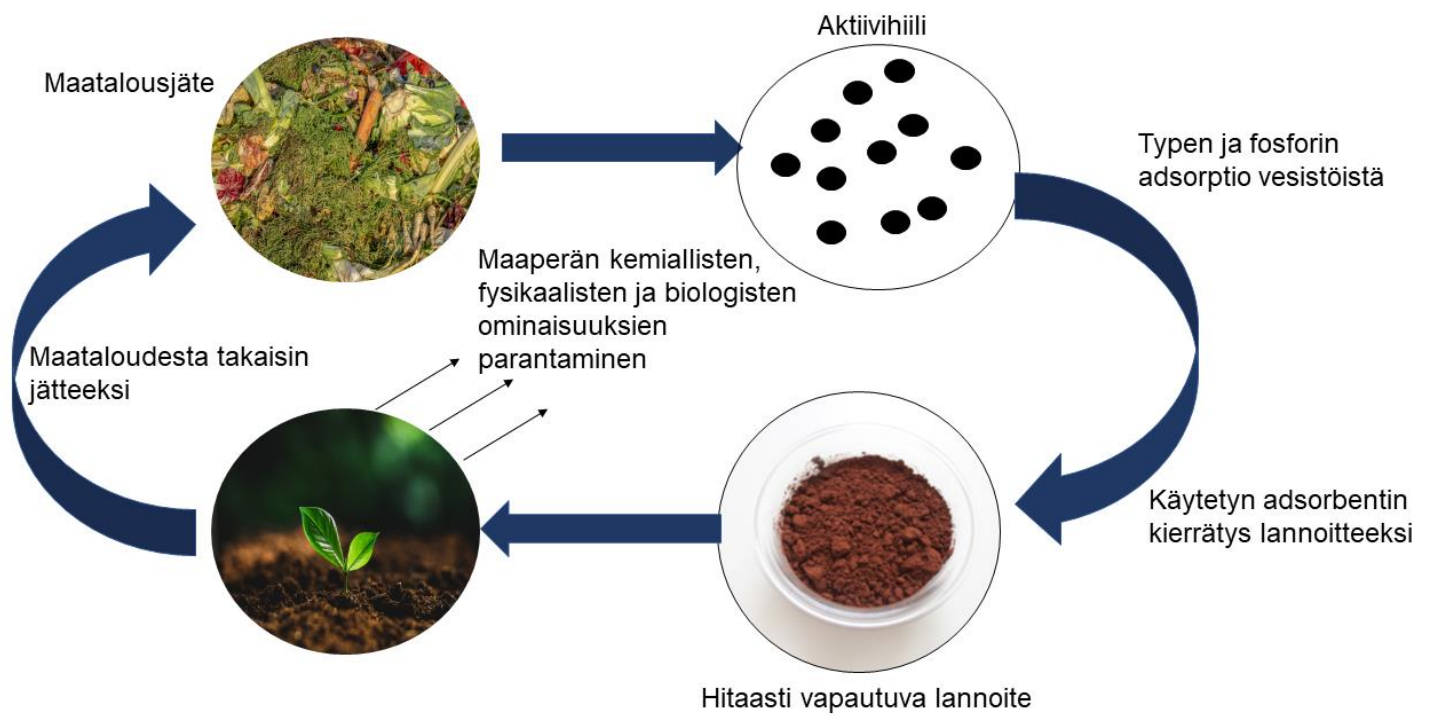
Vesiekosysteemien rehevöityminen on yleinen ympäristöhaitta maailmalla. Vesien rehevöityminen on seurausta ravinteiden kertymisestä vesistöön. Tärkeimpiä ravinteita ovat typpi (N) ja fosfori (P), jotka kulkeutuvat vesistöihin maatalouden valumien ja jätevesien kautta.¹⁴ Typen ja fosforin kertyminen vesistöön aiheuttaa useita haittoja vesiekosysteemissä. Haittoja ovat esimerkiksi hapen puute, kalakuolemat ja veden laadun heikkeneminen.¹⁵

Adsorptio on yksi tehokkaimmista tavoista poistaa typpeä ja fosforia vesiekosysteemeistä. Vesien puhdistukseen käytettäviä adsorbentteja voidaan valmistaa maatalouden ylijäämistä, mikä on kannattavaa, sillä maatalouden jätettä syntyy paljon ja sen hyödyntäminen on ympäristön ja talouden kannalta mielekäästä. Typpi ja fosfori ovat myös tärkeitä kasviravinteita. Biopohjaisen aktiivihiilen hyödyt adsorbenttina on sen laaja pinta-ala, suuri funktionaalisten ryhmien määrä, joilla on suuri affiniteetti sitoa ioneja ja raskasmetalleja ja sen huokoinen rakenne.^{15,16}

Useat tutkimukset ovat osoittaneet käytettyjen biopohjaisten adsorbenttien, kuten käytettyjen sahanpurupohjaisten adsorbenttien, toimivan hyvinä lannoitteina. Käytetyt adsorbentit parantavat maaperän kemiallisia, fysikaalisia sekä biologisia ominaisuuksia. Aktiivihiilen hyvä huokoisuusrakenne parantaa maaperän kosteuspitoisuutta, sillä maaperän kapasiteetti säilyttää vettä parantuu. Lisäksi käytetyt adsorbentit sisältävät tärkeitä kasviravinteita sekä kationina toimivia yhdisteitä, jotka parantavat maaperän kemiallisia ominaisuuksia. Käytetyt adsorbentit lannoitteina nostavat maaperän pH-tasoa, mikä aktivoi mikrobeja.¹⁶

Hitaasti vapauttava lannoite on maanparannusaine, joka on kehitetty vapauttamaan tärkeitä kasviravinteita kasvavan kasvin tarpeisiin asteittain. Hitaasti vapauttavan lannoitteen etuna on se, että niitä pystytään valmistamaan uusiutuvista, taloudellisesti kannattavista, käytetyistä adsorbenteista. Lisäksi etuna on pitkäaikainen ekologinen ja ekonomisen käyttökelpoisuus.¹⁷

Kuvassa 3. on havainnollistettu maatalous jätteestä valmistetun aktiivihiilen ja sen kulku adsorbentista lannoitteeksi.



Kuva 3 Käytetyn adsorbentin käyttö lannoitteena

Wang et. al.¹⁵ tutkivat artikkelissaan vehnän oljista valmistettujen adsorbenttien hyödyntämistä typen ja fosforin adsorboimiseen vesistöistä ja käytetyn adsorbenttien hyötykäyttämistä hitaasti vapautuvana lannoitteena. Typpi esiintyy vesistöissä NH_4^+ -ionina ja fosfori esiintyy ionina H_2PO_4^- . Vehnän olki on hyvä lähde biohiilipohjaiseksi adsorbentiksi, sillä se on uusiutuvaa ja se sisältää selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä, jotka sisältävät useita funktionaalisia ryhmiä.¹⁵

Biopohjaisen aktiivihiilen valmistus sisältää ensin selluloosan eristyksen vehnän oljista. Valmistettujen adsorbenttien pintarakennetta tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. Tämän jälkeen NH_4^+ ja H_2PO_4^- adsorboitiin valmistettuun aktiivihiileen. Tutkimuksessa seurattiin pH:n, adsorbenttien annostuksen, adsorbaatti-ionien konsentraation sekä ionivahvuuden vaikutusta aktiivihiilen adsorptiotehokkuuteen. Tulokset osoittivat valmistetun aktiivihiilen adsorboivan typpi- ja fosforipitoisia ioneja tehokkaasti saavuttaen tasapainotilan noin 20-30 minuutin kuluessa.¹⁵

Typeä ja fosforia adsorboineesta aktiivihiilestä valmistettiin hitaasti vapautuvaa lannoitetta. Lannoitteen käyttäytymistä maaperässä seurattiin mittauksilla. Lannoitetta sisältäviä pusseja asetettiin maan alle useiksi päiviksi. Maaperän kosteuspitoisuus pidettiin 30%. Tutkimuksen jälkeen pussien sisältämä typpi- ja fosforipitoisuus määritettiin, josta pääteltiin kuinka paljon ravinteita oli vapautunut maaperään.¹⁵

Wang et al.¹⁵ tutkimukset osoittivat, että typeä ja fosforia adsorboineet aktiivihiilet voidaan hyödyntää hitaasti vapauttavina lannoitteina. Typeä vapautui 95,1% 20 päivän kuluessa ja fosforia 60% 30 päivän kuluessa.¹⁵

Myös Yao et al.¹⁸ osoittivat onnistuneesti tutkimuksissaan, että tomaatista syntyvästä jätteestä valmistettu biohiili toimi adsorbenttina fosforin poistamiseen jätevesistä. Käytettyä adsorbenttia hyödynnettiin hitaasti vapauttavana lannoitteena, parantaen

maaperän ravinteisuutta. Käytetystä adsorbentista valmistettu lannoite paransi ruohon kasvunopeutta ja esiintyvyyttä.¹⁸

4.4 Muuta

Käytetyille adsorbenteille on myös muita hyötykäyttömahdollisuuksia. Näitä hyötykäyttömahdollisuuksia esitellään tutkielmassa lyhyemmin. Käytettyä adsorbenttia voidaan hyödyntää bioöljyn tuotannossa kahdella tapaa. Lisäksi käytetyn adsorbentin on osoitettu toimivat erilaisissa sementtisovelluksissa sekä keramiikassa.

4.4.1 Bioöljy

Hydrotermisen hiilestyksen avulla käytetty adsorbentti voidaan muuntaa biohiileksi. Hydrotermisessä hiilestyksessä jätteestä saadaan biohiiltä lämmittämällä sitä 30 min-2 tuntia 150-375 °C asteessa. Jätettä käytetään ensin suoraan adsorbenttina. Jätteeksi käy esimerkiksi maatalousjäte, joka sisältää ligniiniä, hemiselluloosaa ja selluloosia. Valmistamalla biohiiltä hydrotermisesti hiilestämällä, sivutuotteena syntyy bioöljyä. Bioöljyn tuottaminen käytetystä adsorbentista on taloudellisesti kannattavaa, sillä siinä on vain vähän valmistelua vaativia vaiheita sekä tarvittavat lämpötilat pysyvät suhteellisen alhaisina.¹⁹

Toinen tapa tuottaa bioöljyä käytetystä adsorbentista on biohiilen valmistus pyrolyysin avulla. Pyrolyysissä lämpötilat vaihtelevat 550-850 °C asteen välillä. Pyrolyysi koostuu vaiheittaisesta poltosta, jonka lopputuloksena saadaan biohiiltä ja sivutuotteena bioöljyä.¹⁹

Bioöljyä voidaan käyttää seoksena fossiilisten öljyjen kanssa, asfaltin modifioimiseen tien rakennuksessa tai rakennusten päällystämiseen. Tutkimusten mukaan bioöljyllä modifioitu asfaltti parantaa asfaltin kestävyttä. Lisäksi se on

taloudellisesti ja ympäristölle suotuisaa, sillä bioöljyä pystytään tuottamaan jätteestä ja siitä valmistetusta käytetystä adsorbentista.¹⁹

4.4.2 Sementtisovellukset ja keramiikka

Sementti on rakennusmateriaali, jota käytetään sitovana materiaalina rakennuksissa ja rakennusalalla. Sementti koostuu kalsiumsilikaattien tai kalsiumhydroksidien seoksesta veden kanssa. Tutkijat pyrkivät löytämään myös vaihtoehtoisia lähteitä ja materiaaleja sementille. Vaihtoehtoinen materiaali voi olla esimerkiksi maatalousjäte tai muu biomassa, jota syntyy teollisuuden sivuvirroista kuten sahanpuru.¹⁹

Verbinnen et al.²⁰ esittelee artikkelissaan raskasmetalleja sisältävien käytettyjen adsorbenttien hyödyntämistä keramiikan raakamateriaalina. Keraamisia esineitä ovat esimerkiksi tiilet, lattialaatat sekä kattotiilet. Artikkelissa tutkittiin myös, että miten keramiikan raakamateriaaliin sekoittaminen stabiloi oksianioneja muodostavia raskasmetalleja. Tällöin käytetyn adsorbentin hyödyntäminen keraamisessa raakamateriaalissa voisi olla vaihtoehtoinen kierrätyskohde kyseisille raskasmetalleille maan alle sijoittamisen sijasta. Käytettyjen adsorbenttien stabiloiminen keramiikan raakamateriaalissa säästää kuluissa sekä olisi ympäristöstävällisempi tapa hävittää oksianioneja muodostavia raskasmetalleja.²⁰

Rautapohjaisiin adsorbentteihin adsorboitiin molybdeeniä ja sekoitettiin kuivatun teollisuuslietteen eli keramiikan raakamateriaalin kanssa ja lämmitettiin 30 minuutin ajan 1100 °C asteessa. Seoksen teollisuusliete/adsorbentti-suhde oli 97/3. Adsorbaatiksi valittiin molybdeeni, sillä se on hankala stabiloida, mutta absorboituu hyvin rauta-pohjaisiin adsorbentteihin. Tutkimukset osoittivat, että molybdeeni saatiin stabiloitua. Adsorbenttina käytettiin zeoliitti-modifioitua magnetiittia, jonka adsorptiotehokkuudeksi saatiin 8.4 mg/g ja perliitti-modifioitua magnetiittia, jonka adsorptiotehokkuudeksi saatiin 13.6 mg/g.²⁰

Tutkimukset osoittivat myös muiden oksianioneja muodostavien raskasmetallien stabiloituvan. Raskasmetallipitoisten adsorbenttien sekoittaminen raakamateriaalin joukkoon paransi valmistetun materiaalin rakenteellista koostumusta sekä väriä.²⁰

5. YHTEENVETO

Adsorptio on hyvin yleisesti vedenpuhdistuksessa käytetty menetelmä, jossa kiinteään aineeseen (adsorbentti) kiinnittyy eli adsorboituu epäpuhtauksia (adsorbaatteja). Tässä tutkielmassa käsiteltiin lyhyesti erilaisia adsorbenttimateriaaleja sekä adsorbenttien regenerointi- eli puhdistusmenetelmiä. Tutkielman pääpaino oli käytetyn adsorbenttien hyötykäyttömahdollisuuksissa. Käytetylle adsorbentille on tärkeää löytää hyötykäyttökohteita, jotta käytetty materiaali voitaisiin kestävän kemian mukaisesti hyödyntää ja samalla pystytään vähentämään syntyvää jätettä.

Käytettyä adsorbenttia voidaan soveltaa anodimateriaaliksi litiumakuissa. Litiumakuissa anodimateriaalina toimii tällä hetkellä grafiitti. Grafiitti ei pysty kuitenkaan vastaamaan kasvavaa litiumakkutarvetta, jolloin anodimateriaalin valmistaminen käytetystä adsorbentista voisi toimia ratkaisuna. Käytetylle adsorbentille on esitetty myös useita hyötykäyttömahdollisuuksia katalyyteinä erilaisissa reaktioissa. Katalyytti nopeuttaa reaktion kulkua alentaen sen aktivaatioenergiaa ilman, että katalyytti itse kuluu. Käytettyä metallipitoista adsorbenttia voidaan soveltaa katalyyttinä esimerkiksi metyylimerkaptaanin eliminaatioreaktioissa, elektrokatalyyttinä veden hapetusreaktioissa sekä fotokatalyyttinä farmaseuttisten epäpuhtauksien poistamisessa vesistöistä. Käytetty typpi- ja fosforipitoinen adsorbentti voi toimia lannoitteena. Lisäksi käytetylle adsorbentille on hyötykäyttömahdollisuutena esitetty bioöljyn tuotanto sekä erilaiset sementti- ja keramiikkasovellukset.

Käytetyn adsorbenttien hyödyntäminen on tutkimusalueena uusi. Kirjoittajan tietämyksen mukaan esitettyjä hyötykäyttömahdollisuuksia ei vielä sovelleta teollisuudessa. Kestävän kehityksen yleistyessä tutkimus käytetyn materiaalin hyödyntämisestä tulee kasvamaan, kun etsitään ekonomisesti ja ekologisesti ystävällisiä ratkaisuja jätteen vähentämiseksi.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. P.W. Atkins: Physical Chemistry, 10th Ed., s. 840-939
2. Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. In *Chemical Papers* (Vol. 68, Issue 12, pp. 1625–1638). De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
3. Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 10, pp. 5073–5091). <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
4. Dawn, S. S., & Vishwakarma, V. (2021). Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials-A review. *Chemosphere*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129677>
5. Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 157, Issues 2–3, pp. 277–296). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
6. Lo, S. F., Wang, S. Y., Tsai, M. J., & Lin, L. D. (2012). Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(9), 1397–1406. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.020>
7. Kulkarnip, S., & Kawarep, J. (2014). Regeneration and Recovery in Adsorption-a Review. In *IJSET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology* (Vol. 1, Issue 8). www.ijiset.com
8. Omorogie, M. O., Babalola, J. O., & Unuabonah, E. I. (2016). Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. *Desalination and Water Treatment*, 57(2), 518–544. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967726>
9. Yu, J., Tang, T., Cheng, F., Huang, D., Martin, J. L., Brewer, C. E., Grimm, R. L., Zhou, M., & Luo, H. (2021). Exploring spent biomass-derived adsorbents as anodes

for lithium ion batteries. *Materials Today Energy*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100580>

10. Sahu, S. N., Sahoo, N. K., Naik, S. N., & Mahapatra, D. M. (2020). Advancements in hydrothermal liquefaction reactors: overview and prospects. In *Bioreactors* (pp. 195–213). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821264-6.00012-7>

11. He, D., Zhang, L., Zhao, Y., Mei, Y., Chen, D., He, S., & Luo, Y. (2018). Recycling Spent Cr Adsorbents as Catalyst for Eliminating Methylmercaptan. *Environmental Science and Technology*, 52(6), 3669–3675. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06357>

12. Chen, Z., Zheng, R., Wei, W., Wei, W., Zou, W., Li, J., Ni, B. J., & Chen, H. (2022). Recycling spent water treatment adsorbents for efficient electrocatalytic water oxidation reaction. *Resources, Conservation and Recycling*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106037>

13. Fanourakis, S. K., Peña-Bahamonde, J., Bandara, P. C., & Rodrigues, D. F. (2020). Nano-based adsorbent and photocatalyst use for pharmaceutical contaminant removal during indirect potable water reuse. In *npj Clean Water* (Vol. 3, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0048-8>

14. Sarvilinna, M. & Sammalkorpi, I. 2010. Rehevöityneen järven kunnostus ja hoito. Ympäristöopas. Suomen Ympäristökeskus. Edita Publishing.

15. Wang, X., Lü, S., Gao, C., Feng, C., Xu, X., Bai, X., Gao, N., Yang, J., Liu, M., & Wu, L. (2016). Recovery of Ammonium and Phosphate from Wastewater by Wheat Straw-based Amphoteric Adsorbent and Reusing as a Multifunctional Slow-Release Compound Fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4), 2068–2079. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01494>

16. Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, L., & Zheng, B. (2016). Biochar to improve soil fertility. A review. In *Agronomy for Sustainable Development* (Vol. 36, Issue 2). Springer-Verlag France. <https://doi.org/10.1007/s13593-016-0372-z>

17. Zhang, L., Loh, K. C., Sarvanantharajah, S., Shen, Y., Tong, Y. W., Wang, C. H., & Dai, Y. (2020). Recovery of Nitrogen and Phosphorus Nutrition from Anaerobic

Digestate by Natural Superabsorbent Fiber-Based Adsorbent and Reusing as an Environmentally Friendly Slow-Release Fertilizer for Horticultural Plants. *Waste and Biomass Valorization*, 11(10), 5223–5237. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00915-3>

18. Yao, Y., Gao, B., Chen, J., & Yang, L. (2013). Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science and Technology*, 47(15), 8700–8708. <https://doi.org/10.1021/es4012977>

19. Hossain, N., Bhuiyan, M. A., Pramanik, B. K., Nizamuddin, S., & Griffin, G. (2020). Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: A critical review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 255). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>

20. Verbinnen, B., Block, C., van Caneghem, J., & Vandecasteele, C. (2015). Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metal ions in the production of ceramics. *Waste Management*, 45, 407–411. <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=>