



Biohiilipohjaiset suodatinratkaisut

Eveliina Ekdahl
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	3
2. BIOHIILI	4
2.1. Adsorptio	4
2.2. Biohiilen valmistus	6
2.2.1. Esikäsitteily	7
2.2.2. Pyrolyysi	7
2.2.3. Jälkikäsitteily	9
2.3. Aktiivihiili	10
3. BIOSUODATUS VESIENKÄSITTELYSSÄ	12
3.1. Biosuodatinrakenteet	12
3.2. Biohiili osana biosuodatinrakenteita	14
4. BIOHIILI SUODATUSKOKEISSA	15
4.1. Biohiilestä bisnestä Hämeeseen	15
4.2. Bioli	17
4.3. Sirppujoen vedenlaadun ja tulvasuojelun parantaminen	18
4.4. Vesienpuhdistus ja jäteletteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä	19
4.5. Hankkeiden vertailua	21
5. YHTEENVETO	23
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	24

1. JOHDANTO

Jo pitkään vesiensuojeluun on kaivattu uusia toimivia ratkaisuja. Useat suositut suodatinrakenteet, kuten kosteikot ja laskeutusaltaat vaativat suuren tilan, mikä on merkittävä este monissa kohteissa. Tilan puute on luonut tarpeen kehittää pienempiä, mutta tehokkaita suodatinrakenteita.¹ Samalla tuotantolaitoksilta, maataloilta sekä muista piste- ja hajakuormituslähteistä maaperään vapautuvia epäpuhtauksia pyritään keräämään ennen niiden päätymistä vesistöihin. Keinoja vapautuvien päästöjen minimoimiseksi kehitetään jatkuvasti. Näihin haasteisiin yhtenä potentiaalisena ratkaisuna ja tärkeänä tutkimuskohteena on maanparannusaineena ja vedenpuhdistuksessa käytetty biohiili.

Biohiiltä voidaan valmistaa monenlaisista materiaaleista. Biomassasta valmistettu biohiili antaa erinomaisen mahdollisuuden hyödyntää hävitettävät biomassapohjaiset jäte- ja sivuvirrat, kun uusia raaka-ainelähteitä kartoitetaan. Biohiilen raaka-aine ja tuotantotapa vaikuttavat siihen, mihin käyttötarkoitukseen biohiili on soveltuvin. Tutkimukset eri kohteisiin soveltuvimmista raaka-aineista ovat edelleen hyvin vähäisiä, minkä vuoksi biohiilen toimivuutta ja tulevaisuutta on vaikea ennustaa.² Etenkin yli vuoden mittaisten suodatuskokeiden tuloksista on merkittävä puute. Lyhyissäkin suodatuskokeissa suureksi ongelmaksi on todettu biosuodattimien helppo tukkeutuvuus, oli suodatinmassassa biohiiltä tai ei.³

Biohiili soveltuu myös vedenpuhdistamoihin. Nykyisin ongelmana edullisissa vesienpuhdistusmenetelmissä, kuten kloorauksessa on ympäristön kuormittavuus. Klooraus aiheuttaa karsinogeenisiä sivutuotteita. Biohiili mahdollistaa turvallisen vesienkäsittelyn, kun materiaalit valitaan oikein. Väärin valittu biohiili voi pahimmillaan vahingoittaa ympäristöä esimerkiksi lisäämällä haitallisten mikro-organismien määrää. Tästä syystä biohiilen ominaisuuksien tunteminen on erityisen tärkeää.³

Tässä tutkielmassa esitellään yleisimmät biohiilen valmistuksen vaiheet ja tärkeimmät ominaisuudet, sekä tarkastellaan biohiilen käyttöä osana biosuodatinrakenteita. Lopuksi pohditaan biohiilen käytön haasteita, tulevaisuutta ja tarvittavia kehityskohteita.

2. BIOHIILI

Biohiili on huokoista hiilipitoista materiaalia. Se on edullinen ja uusiutuva tuote, jota valmistetaan olemassa olevista orgaanisista aineksista pyrolyysilla eli kuivatislauksella. Pyrolyysiprosessissa biomassapohjainen materiaali, esimerkiksi huonolaatuiset puuhakkeet ja viljasatojen ylijäämät poltetaan suljetussa tilassa, suhteellisen alhaisessa lämpötilassa biohiileksi. Poltto tapahtuu hapettomissa tai lähes hapettomissa olosuhteissa.⁴ Biohiilten ominaisuudet ja niiden helppo muokattavuus tekevät biohiilistä erinomaisen vaihtoehdon eri käyttötarkoituksiin.

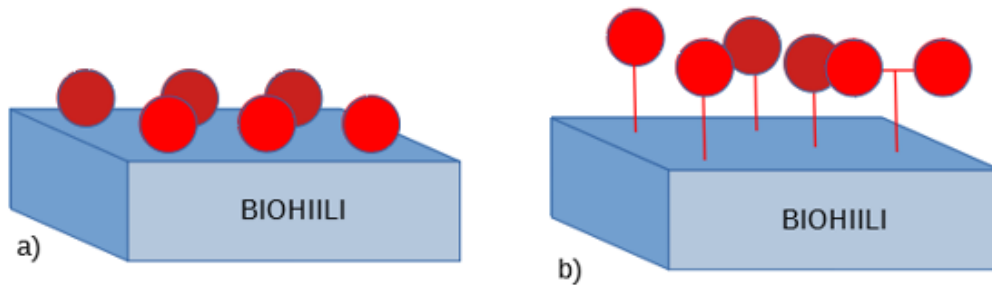
Yhtenä biohiilen merkittävänä hyötynä on sen vaikutus ilmastonmuutoksen hillitsemiseen. Biohiili varastoi biomassaan sitoutuneen hiilidioksidin pitkäaikaisesti. Toisin kuin biomassassa, biohiilen merkittävästi hitaampi hajoaminen mahdollistaa sen kyvyn toimia pitkäaikaisena hiilinieluna.⁴ Lisäksi pyrolyysiprosessissa muodostuvat kaasut voidaan ohjata lämmön- ja energiantuotantoon. Vapautuvia kaasuja hyödyntämällä vähennetään fossiilisten polttoaineiden käyttötarvetta ja siten ympäristöön vapautuvia kasvihuonekaasupäästöjä.⁵

Sivuvirtojen hyödyntäminen lisää myös biohiilen valmistuksen energiatehokkuutta, koska epäpuhtauksien sitomiseen tarkoitettua biohiiltä ei käytetä energiantuotantoon.⁴ Vaikka biohiilen tuotanto ei ole energiatehokasta, koetaan sen nykyiset ja mahdolliset tulevaisuuden hyödyt merkittäviksi. On havaittu, että biohiilen valmistus sitoo enemmän ilmakehän hiiltä kuin siitä valmistettava tuote ja tuotteen käyttö vapauttavat.⁵

2.1. Adsorptio

Adsorbenteilla, kuten biohiilellä, on erinomainen kyky poistaa haitta-aineita vesiliuoksista. Biohiilen käyttö suodatinrakenteissa ja maanparannusaineena perustuu adsorptioon. Adsorptiossa adsorbaatti eli kerättävä molekyyli tai atomi kiinnittyy adsorbentin rajapintaan.^{6,7} Tätä kiinnittymistä kutsutaan adsorboitumiseksi.⁷ Adsorptio on mahdollista, koska kahden faasin rajapinnan eri puolien molekyylien veto- ja poistovoimat eivät kumoakaan.⁸ Adsorptio voi tapahtua fysikaalisesti van der Waalsin voimien avulla, jolloin puhutaan fysisorptiosta, tai kemiallisten sidosten muodostumisella.^{6,8} Tätä kemiallista

adsorptiota kutsutaan kemisorptioksi. Muodostuneet sidokset ovat tavallisesti kovalenttisia, mutta ne voivat olla myös ionisidoksia.⁸ Fysisorption ja kemisorption kiinnittymistapoja on havainnollistettu kuvassa 1. Tässä tutkielmassa adsorbenttina eli epäpuhtauksia keräävänä materiaalina toimii biohiili.



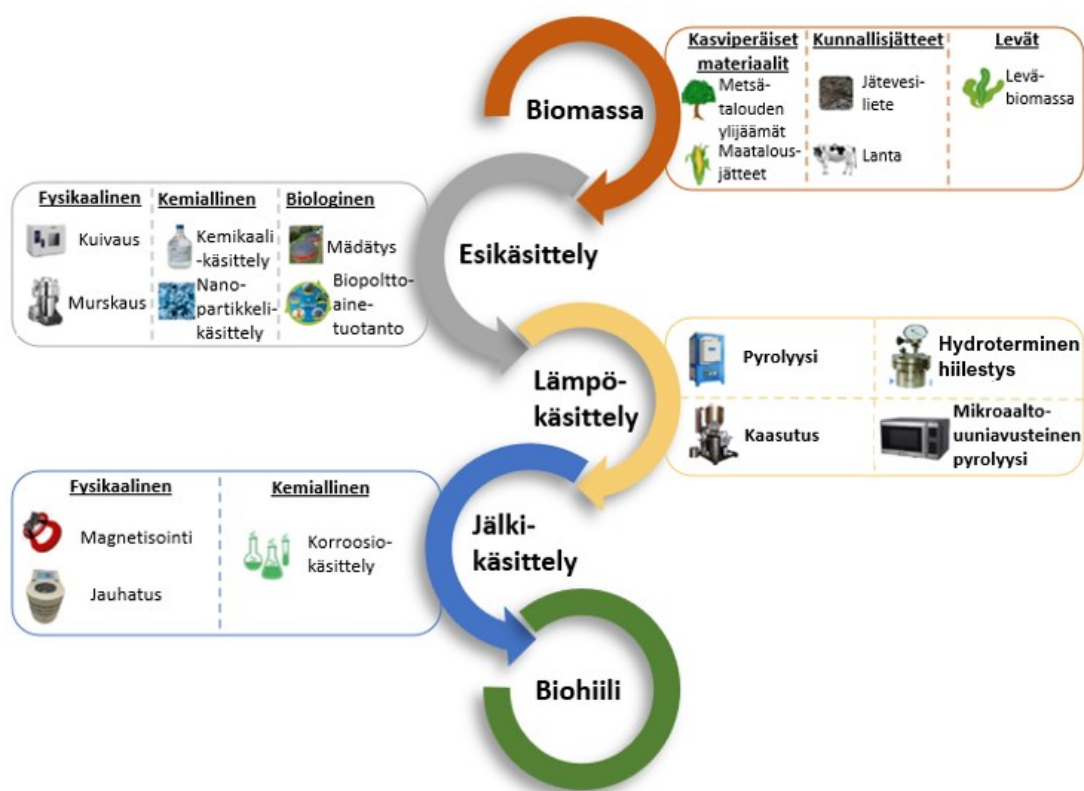
Kuva 1. Adsorbaatin kiinnittyminen adsorbenttiin fysisorptiossa (a) ja kemisorptiossa (b).

Adsorbentin hyvään adsorptiokykyyn vaikuttavat ominaispinta-ala, huokoisuus, happo-emäs-luonne, pinnan funktionaaliset ryhmät sekä alkuainekoostumus.⁹ Fysisorptiossa adsorbentin kapasiteettia saadaan kasvatettua biohiilen ominaispinta-alaa ja huokosten määrää lisäämällä. Kun adsorptiopinta-ala kasvaa, biohiilen pintaan mahtuu enemmän adsorboitavia epäpuhtauksia. Biohiilen pinnan funktionaaliset ryhmät puolestaan kasvattavat biohiilen kemisorptiokykyä.¹⁰ Tämä johtuu useamman erilaisen epäpuhtauden mahdollisuudesta muodostaa kovalenttinen sidos tai ionisidos adsorbentin funktionaaliseen ryhmään.

Biohiilen adsorptiopinta-ala on suurempi kuin useiden halpojen adsorbenttien, kuten silikageelin. Lisäksi se on yleisemmin vedenpuhdistuksessa käytettyä aktiivihiiltä edullisempaa. Biohiilen suosio maanparannusaineena ja vedenpuhdistuksessa onkin kasvanut erityisesti sen valmistamisen alhaisten kustannusten takia. Matalaan hintaan vaikuttavat käytettyjen raaka-aineiden lisäksi edullinen tuotantoprosessi.¹⁰

2.2. Biohiilen valmistus

Biohiilen valmistuksen päävaiheita on kolme: esikäsitteily, pyrolyysi ja jälkikäsitteily. Ensimmäisenä on biomassan esikäsitteily, jonka jälkeen biomassaa poltetaan pyrolyysilla. Tuotetulle biohiilelle voidaan vielä lopuksi suorittaa jälkikäsitteily. Niin esikäsitteily, pyrolyysi kuin jälkikäsitteilykin vaikuttavat lopputuotteen ominaisuuksiin, mutta jo raaka-aineen valinnalla ohjataan biohiilen käyttömahdollisuuksia. Biohiiltä käytettäessä osana vedenpuhdistusta tulee sen olla huokoista ja kestävä, jotta adsorptiopinta-ala on mahdollisimman suuri ja suodatinrakenteet pitkäikäisiä. Esimerkiksi havupuun rakenteelliset ominaisuudet mahdollistavat huokoisempaa ja ominaispinta-alaltaan suurempaa biohiiltä kuin tiivisrakenteisen lehtipuun.^{9,11} Kuvaan 2 on koottu esimerkkejä biohiilen valmistuksessa käytetyistä raaka-aineista, valmistuksen vaiheet sekä yleisimmät menetelmät.



Kuva 2. Biohiilen valmistukseen käytettäviä materiaaleja sekä valmistusprosessin vaiheet ja yleisimmät menetelmät, suomennettu¹²

2.2.1. Esikäsitely

Käytettävä raaka-aine täytyy esikäsitellä sen ominaisuuksien vaatimalla tavalla. Oikealla käsittelyllä biohiilen saantoa saadaan kasvatettua ja saavutetaan toivotut adsorptiota edistävät ominaisuudet. Esikäsitelyistä välttämätön, ja toisinaan jopa ainoa, on monivaiheinen fysikaalinen prosessi, johon sisältyy kuivaus vakiopainoon, jauhatus, seulonta, pesu ja uudelleenkuivaus.¹² Fysikaalisen esikäsitelyn vaiheet, käytetyt lämpötilat ja kesto vaihtelevat käsiteltävän biomassan mukaan. Esimerkiksi paljon vettä sisältävä biomassa vaatii pidemmän kuivausajan kuin kuiva biomassa.¹³

Kemiallinen esikäsitely ei ole välttämätön biohiilen toimivuuden kannalta, mutta sen avulla voidaan tuottaa aktivoitua biohiiltä ainutlaatuisella huokosrakenteella ja paremmalla adsorptiokyvyllä, kuin aktivoimattomalla biohiilellä. Kemiallisessa esikäsitelyssä raaka-aineen ominaisuuksia tai koostumusta muutetaan kemiallisilla reaktioilla. Kemiallisessa esikäsitelyssä biomassaan lisätään kemikaaleja funktionaalisten ryhmien muodostamiseksi valmiin biohiilen pintaan.¹⁴

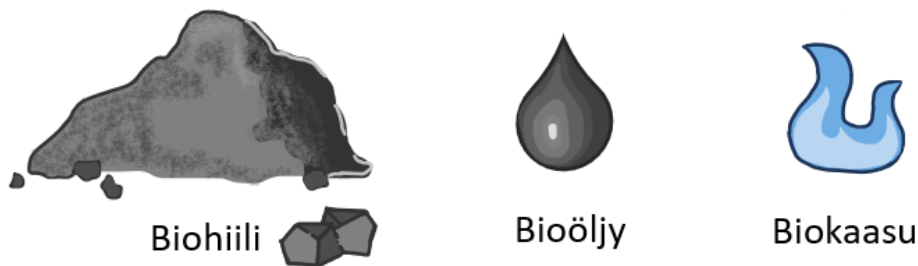
Biohiilen adsorptiopinta-alaa saadaan kasvatettua myös biologisella esikäsitelyllä. Yksi biologisen esikäsitelyn muodoista on orgaanisen aineksen hajottaminen hapettomissa olosuhteissa mikro-organismien avulla eli mädätys. Se on suhteellisen uusi menetelmä, mutta sen on havaittu vähentävän jätteidenhävityskustannuksia ja tekevän tuotannon ohessa saatavasta bioenergiasta ekologisempaa.¹²

2.2.2. Pyrolyysi

Biohiilen valmistuksen päävaihe on esikäsitellyn biomassan lämpökäsittely.¹² Tapoja muuntaa biomassaa biohiileksi on useita, mutta tässä tutkielmassa keskitytään biohiilen tuotantoon pyrolyysiprosessilla. Pyrolyysissä orgaaninen materiaali hajotetaan hapettomassa tai lähes hapettomassa ympäristössä vaihtelevalla lämpötilavälillä.⁴

Lämpökäsittelyyn kuuluu useita kuumennus- ja viipymäaikoja. Niiden aikana selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä muodostuva lignoselluloosa, eli biomassa hajoaa. Hajonnut biomassa käy läpi useita reaktioita, joiden tuloksena

muodostuu kiinteitä faaseja sekä neste- ja kaasufaaseja. Biohiilen lisäksi pyrolyysin sivutuotteina syntyy bioöljyä ja biokaasua. Pyrolyysituotteet on esitetty kuvassa 3. Pyrolyysiolosuhteita muuttamalla saadaan halutun tuotteen saanto suuremmaksi. On havaittu, että biohiilen saanto pienenee, kun pyrolyysiprosessin lämpötila kasvaa. Toisaalta tällöin syntyy enemmän biokaasua, jota voidaan käyttää pyrolysaattorin energialähteenä.^{3,4}



Kuva 3. Pyrolyysin sivutuotteet

Pyrolyysin tyyppi määräytyy useista tekijöistä, kuten kuumennusnopeudesta, lämpötilasta sekä kaasujen viipymäajasta.^{15,16} Se voidaan jakaa jopa kuuteen ominaisuuksiltaan erilaiseen prosessiin.¹⁶ Tässä tutkielmassa keskitytään näistä kahteen yleisesti käytössä olevaan, hitaaseen ja nopeaan pyrolyysiin. Nopeassa pyrolyysissa biomassa kuumennetaan muutamissa sekunneissa korkeaan lämpötilaan. Hitaassa pyrolyysissa biomassan kuumentaminen suoritetaan matalalla kuumennusnopeudella, jolloin pyrolyysin kesto voi olla useita tunteja.⁴ Hitaalla pyrolyysilla saadaan tuotettua partikkelikooltaan suurempaa biohiiltä kuin nopealla pyrolyysilla. Toisaalta pitkän kuumennusajan takia kaasut vapautuvat hitaasti, jolloin huokosten koko, määrä ja kokonaispinta-ala jäävät pieniksi.¹¹

Käytetyt lämpötilat sekä kuumennus- ja viipymäajat vaikuttavat pyrolyysiprosessin muuttujista eniten biohiilen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin.⁹ Lämpötilan valintaan vaikuttavat monet tekijät, kuten käytettävä raaka-aine, biohiilen halutut ominaisuudet ja käyttötarkoitus. Kirjallisuudessa on

esitetty laaja vaihteluväli pyrolyysin lämpötilalle (380-1400 °C). Hitaan ja nopean pyrolyysin tapauksessa lämpötila rajautuu välille 380-600 °C.^{5,17} Myös kuumennusnopeus (hidas pyrolyysi 1-100 °C/min, nopea pyrolyysi 10-200 °C/s) sekä viipymäaika (hidas pyrolyysi 1 min-yli 24 h, nopea pyrolyysi 0,5-10 s) ovat tapauskohtaisia.¹⁸ Yleisesti on havaittu, että käytettäessä korkeampia lämpötiloja, saadaan tuotettua biohiiltä suurella huokoisuudella, koska suuri osa haihtuvista hiiliyhdisteistä poistuu rakenteesta.^{4,19} Korkeammassa lämpötilassa biohiilestä tulee myös kestävä. Lämpötila ei kuitenkaan ole ainoa biohiilen huokosten määrään vaikuttava tekijä. Eräessä tutkimuksessa havaittiin, että 600 °C:ssa, viipymäajan ollessa 30-90 minuuttia, saatiin biohiilen pinta-alasta suurempi, kuin tätä lyhyemmällä tai pidemmällä viipymäajalla.¹⁷ Suurella huokoisuudella ja kestäväällä rakenteella varustettu biohiili soveltuu erinomaisesti vedenpuhdistukseen, kun taas matalammassa lämpötilassa tuotettu biohiili toimii paremmin maanparannusaineena. Lämpötilan laskiessa yhä useampi hiilirakenteen haihtuvista hiiliyhdisteistä säilyy, mikä heikentää hiilirakennetta ja tekee siitä helpommin hajoavaa. Toisaalta hajoaminen maaperään on maanparannusaineena käytettävältä biohiileltä toivottua, sillä vapautuvat hiiliyhdisteet lisäävät maaperän mikrobitoimintaa.¹⁹

2.2.3. Jälkikäsittely

Toisinaan valmis biohiili on partikkelikooltaan haluttua suurempaa. Tällaisissa tapauksissa valmiille biohiilelle voidaan suorittaa jälkikäsittely fysikaalisesti. Fysikaalinen jälkikäsittely (jauhatus) on mahdollista toteuttaa esimerkiksi kuulamylyllä. Myllyssä jauhinkappaleina käytettävät kuulat nousevat myllyn pyöriessä ylös ja putoavat painovoiman seurauksena jauhettavan materiaalin päälle, murskaten partikkeleita hienommaksi. Biohiilipartikkeleita hienonnettaessa sen käytettävyys tehostuu, kun pinta-ala kasvaa, lisäten samalla huokosten ja pinnan funktionaalisten ryhmien saavutettavuutta.¹²

Kemiallisella jälkikäsittelyllä muutetaan biohiilen pintakemiaa kemisorptiokyvyn parantamiseksi. Pintakemiaa muokkaamalla voidaan myös kohdistaa adsorptio tiettyihin epäpuhtauksiin. Korroosiokäsittelyssä nämä muutokset toteutetaan hapetus-, alkali- tai happokäsittelyllä. Syövyttäviä kemikaaleja, kuten HCl, HNO₃,

NaOH ja H₂O₂ käytetään lisäämään biohiilen mikrohuokosten ja funktionaalisten ryhmien määrää.¹²

2.3. Aktiivihiili

Aktiivihiili on hiilimateriaalia, joka on aktivoitu fysikaalisesti tai kemiallisesti. Esimerkiksi biohiili voidaan muuttaa aktivoituun muotoon. Kirjallisuudessa käytetyt käsitteet aktiivihiili ja aktivoitu biohiili ovat rinnastettavissa toisiinsa.^{20,21} Aktivointi voidaan suorittaa fysikaalisesti pyrolyysin aikana tai sen jälkeen, tai kemiallisesti biomassan lämpökäsittelyn jälkeen.¹¹

Vaikka biohiili ja aktivoitu biohiili soveltuvat samanlaiseen käyttöön vedenpuhdistuksessa, biohiilen huokoisuutta saadaan lisättyä aktivoinnilla, jolloin sen pinta-ala kasvaa moninkertaiseksi. Aktivoidun biohiilen ominaispinta-ala on välillä 500-1500 m²/g, kun taas aktivoimattoman biohiilen pinta-ala on harvoin suurempi kuin 350 m²/g. Lisäksi aktivoidun biohiilen huokoskoko on vähemmän riippuvainen raaka-aineesta ja valmistusmenetelmästä, huokoskoon ollessa tavallisesti 0,2 ml/g tai suurempi. Aktivoinnilla on mahdollista parantaa kuvassa 4 esitettyjä hiilen fysikaalisia, biologisia ja kemiallisia ominaisuuksia.¹¹



Kuva 4. Biohiilen ominaisuudet, joihin aktivoinnilla voidaan vaikuttaa, mukailten ¹¹

Aktivoinnilla aikaansaadut ominaisuudet määräävät sen, mitä epäpuhtauksia aktivoitu biohiili voi parhaiten sitoa ja kuinka tehokas suodatuskyky on. Esimerkiksi Stenströmmän laboratoriotutkimuksessa fosforin poisto synteettisestä hulevedestä kasvoi 32 prosentista 93 prosenttiin, kun biohiili aktivoitiin rautaoksidilla.²² Aktivoitua biohiiltä voidaan siis valmistaa paremmin käyttökohteen tarpeiden mukaan kuin biohiiltä.

Biohiilen aktivointiprosessit lisäävät aktiivihiihen tuotantokustannuksia. Erityisesti kemiallinen aktivointi on kallista, koska hiili täytyy pestä aktivointikäsittelyn jälkeen. Fysikaalinen aktivointi on edullisempaa, koska pesua ei tarvita. Molemmat aktivointiprosessit kuitenkin nostavat aktiivihiihen hintaa.¹¹

3. BIOSUODATUS VESIENKÄSITTELYSSÄ

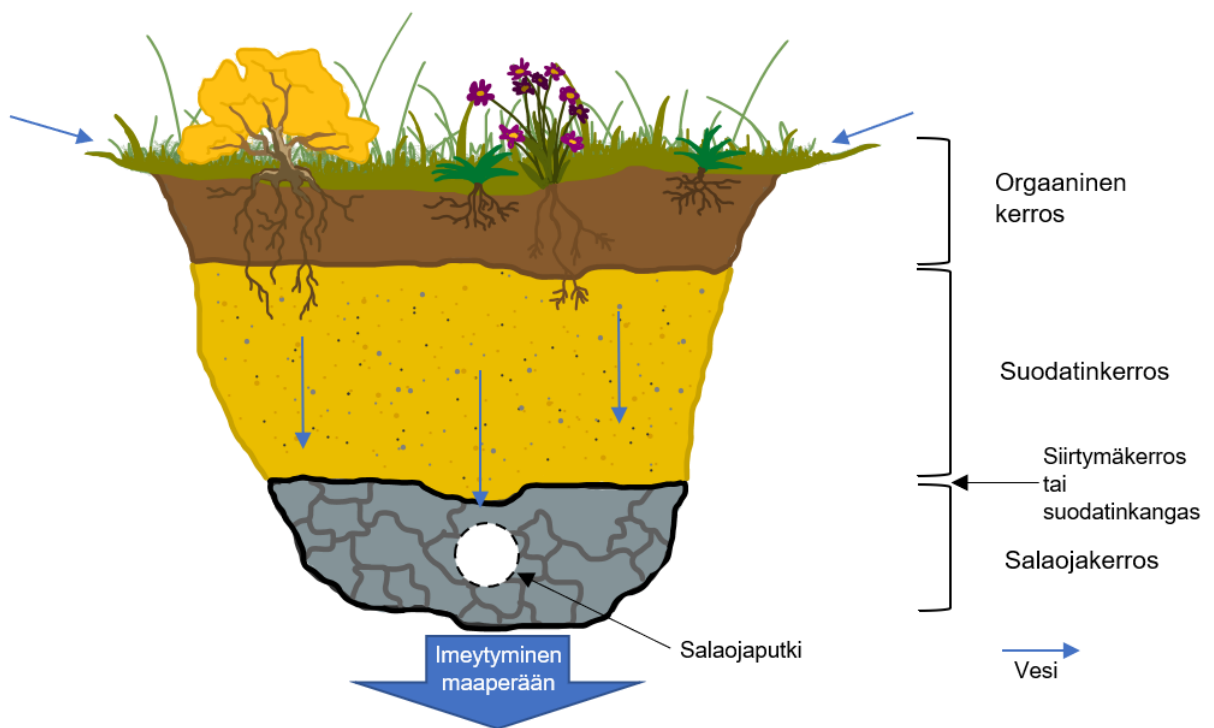
Biosuodattaminen on luonnonvesien ja hulevesien, eli poisjohdettavien sulamis- ja sadevesien johtamista suodattavien maarakenteiden läpi. Biosuodatinrakenteilla vähennetään haitta-aineiden pääsyä viemäriverkostoihin tai imeytysrakenteisiin.^{1,23} Imeytysrakenteet ovat maarakenteita, joilla vettä imeytetään mahdollisimman paljon maaperään tai pohjaveteen. ImeyttämISRakenteet eivät yksistään kykene pidättämään hulevesien haitta-aineita. Siksi biosuodatinrakenteet ovat oleellinen osa luonnonvesien puhtaana pitoa. Myös viemäriverkostoissa tapahtuvia ylivirtaamia voidaan ehkäistä, kun vesi viipyy suodatinrakenteessa.²³

3.1. Biosuodatinrakenteet

Biosuodatinrakenteet koostuvat hyvin vettä johtavista maakerroksista, joissa kontaktiaika adsorbaatin ja adsorbentin välillä on suurempi kuin maaperässä, joissa näitä suodatinrakenteita ei ole. Veden viipymä maakerroksissa on riittävän suuri aineiden pidättymisen kannalta. Suodattuminen ei kuitenkaan saa olla liian hidasta, jotta rakenne ehtii kuivua sateiden tai sulamisien välissä. Jos jonkin asteista kuivumista ei ehdi tapahtua, suodatinrakenteen kapasiteetti ylittyy ja vesi jää suodattimen pinnalle.²³ Suodatinrakenteen ulkomuoto ja maakerrosten koostumus vaihtelevat olosuhteiden ja poistettavan epäpuhtauden mukaan.²⁴

Biosuodatinrakenteet muodostuvat yleisimmin pintakerroksesta, suodattavasta kerroksesta, vettä varastoivasta siirtymäkerroksesta ja kuivattavasta salaojakerroksesta.²⁴ Suodatinrakenteen pintakerroksena on orgaaninen maakerros (< 200 mm), johon pidättyy huomattava osa aineista. Orgaanisen kerroksen alla on tavallisesti hiekasta koostuva suodatinkerros, joka toimii suodattavana osana. Pelkän hiekan sijasta suodattavana kerroksena voivat toimia myös erilaiset sekoitteet. Tässä tutkielmassa keskitytään suodatinrakenteisiin, joissa suodatinkerroksena käytetään vain biohiiltä tai sen sekoitetta. Sekoitteissa on biohiilen lisäksi hiekkaa tai puuhaketta. Suodatinkerroksen syvyys vaihtelee 600-1000 mm välillä. Salaojattomassa suodatinrakenteessa vesi imeytyy suodatinkerroksen jälkeen pohjamaahan.

Suodatinrakenne voi olla myös salaojallinen, jolloin rakenteessa alimpana on vettä keräävä salaojakerros. Salaojakerros (> 200 mm) voi olla esimerkiksi karkeaa soraa, tai jotain muuta hyvin vettä läpäisevää ainesta, johon asennettu salaojaputki ohjaa keräämänsä veden haluttuun suuntaan, esimerkiksi perusvesikaivoon. Vettä keräävän salaojaputken ansiosta suurien vesimäärien imeytymistä maaperään ei tarvita, eikä tulvimisen riski ole niin suuri kuin salaojattomissa suodatinrakenteissa.²³ Kuvassa 5 on esitetty salaojallinen biosuodatinrakenne. Biosuodattimen suositeltu syvyys on kokonaisuudessaan 0,7-1,25 m, mutta esimerkiksi metallien tavoiteltu poistamiskyky saavutetaan matalammissakin rakenteissa, koska metallit pidättyvät pääosin rakenteen yläosassa.²⁴



Kuva 5. Salaojallisen biosuodatinrakenteen poikkileikkaus

Kasvillisuus biosuodattimen pinnalla on havaittu tärkeäksi rakenteen toimivuuden kannalta. Tiiviisti istutettu kasvillisuus sekä pitkät ja nopeasti kasvavat juuret estävät imeytymistä ehkäisevän kiintoainekerroksen muodostumista

rakenteen pinnalle. Kestävillä kasvilajeilla ja monipuolisella kasvillisuudella saadaan varmemmin pitkäikäinen kasvillisuuskerros.²³

3.2. Biohiili osana biosuodatinrakenteita

Biohiilen soveltuvuutta suodatinmateriaaliksi tutkitaan vuosi vuodelta enemmän. Syitä tähän on monia, mutta yhtenä merkittävimmistä on jäte- ja sivuvirtojen kestävä hyödyntäminen. Biohiilen avulla voidaan löytää ratkaisuja, jotka ovat ympäristölle kannattavia.²⁵ Biohiili pidättää tehokkaasti raaka-aineiden ympäristöä kuormittavia epäorgaanisia yhdisteitä, kuten alkalisia hivenaineita ja fosforia.² Kestävän ratkaisun löytämiseksi hule-, valuma- ja suotovesien suodatuksessa, biohiilen käyttöön on syytä panostaa sen erinomaisten ominaisuuksien ansiosta.

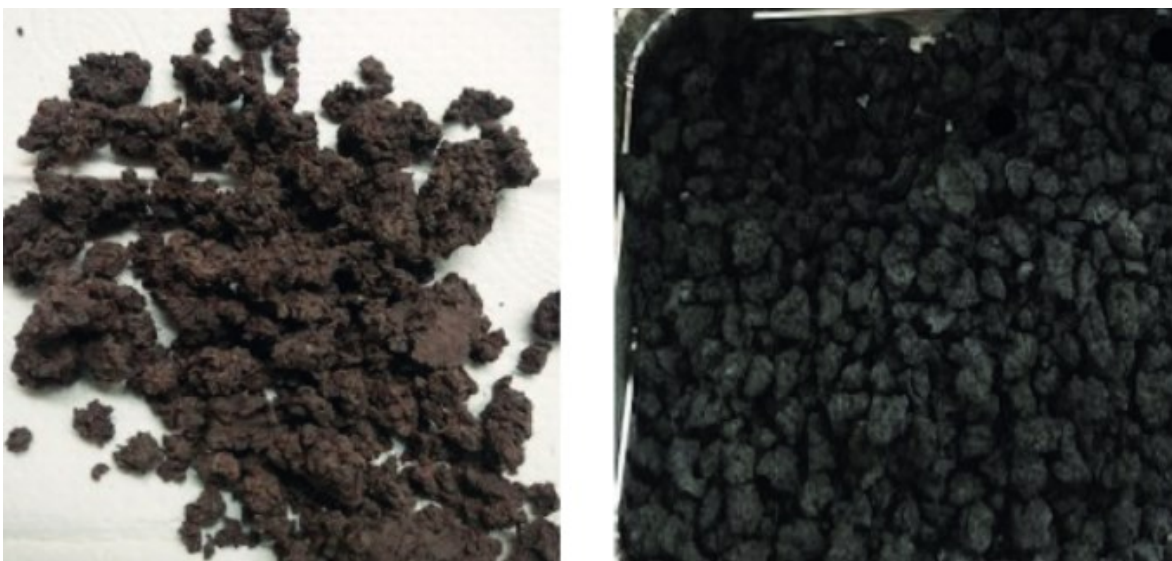
Muihin edullisiin puhdistusmenetelmiin, kuten hiekkasuodatuksen verrattuna biohiili kykenee pidättämään enemmän epäpuhtauksia. Patogeenien lisäksi biohiili poistaa hyvin kemikaalit sekä biologiset että fysikaaliset epäpuhtaudet. Sen on havaittu soveltuvan etenkin mikromuovien poistoon.² Biohiili kykenee sitomaan myös suuria määriä vettä.³ Biohiilen lisäämisellä suodatinrakenteisiin pyritään siis parantamaan suodattimen adsorptiokykyä. Mekaanisen suodattumisen lisäksi tapahtuu aineiden pidättymistä biologisesti ja kemiallisesti adsorptiolla sekä absorptiolla. Sen vuoksi biohiili on hyvä lisä suodattavien maakerrosten seassa.¹

4. BIOHIILI SUODATUSKOKEISSA

Tässä osiossa tarkastellaan neljän eri biohiilihankkeen suodatuskokeiden tuloksia. Hankkeista kolme on laboratoriomittakaavan suodatuskokeita ja yksi pilot-mittakaavan koe.

4.1. Biohiilestä bisnestä Hämeeseen

Biohiilestä bisnestä Hämeeseen -hankkeessa suodatuskokeet toteutettiin laboratoriomittakaavassa. Hankkeessa tutkittiin jätteidenkäsittelyalueen suotovesiä. Suodatuskokeissa käytettyjä materiaaleja oli purkupuusta ja lietemädätteestä valmistetut biohiilet, jotka ovat nähtävissä kuvissa 6 ja 7. Molempien pyrolyysilämpötila oli 600 °C ja kesto 20 minuuttia.²⁵



Kuva 6. Vasemmalla kuivattua puhdistamolietemädätettä, oikealla pyrolysoituna 600 °C:ssa (kuva: Annakaisa Elo, HAMK)²⁵



Kuva 7. Vasemmalla kierrätyspuuhaketta ja oikealla pyrolysoituna 600 °C:ssa.

(kuva: Annakaisa Elo)²⁵

Suodatinmassana toimi hiilen ja hiekan seos suhteessa (hiili:hiekka) 3:7. Suodatinmassan päälle oli asetettuna synteettistä vanua massan liikkumisen estämiseksi. Molemmille hiilimateriaaleille toteutettiin kaksi erillistä suodatuskoetta, joissa virtaukset olivat ylhäältä alas ja alhaalta ylös. Virtaussuunnalla ei kuitenkaan havaittu olevan suurta vaikutusta suodatustuloksiin. Virtausnopeudeksi asetettiin 10 ml/min ja suotovettä kierrätettiin suodattimissa viiden vuorokauden ajan. Kokonaistypen vähenemä lietehiilellä oli 45-50 prosenttia ja purkupuuhiilellä 37-45 prosenttia. Pelkällä suodatushiekalla kokonaistyyppi väheni 34-38 prosenttia. Purkupuuhiili laski fosforipitoisuutta noin 50 prosenttia, kun taas lietehiilen sisältämä liukoinen fosfori nosti fosforipitoisuutta jopa kolminkertaiseksi. Lietehiili osoittautui tehokkaaksi orgaanisen aineksen poistajaksi. Molemmat suodatusmateriaalit nostivat suotoveden sulfaattipitoisuutta.²⁵

Biohiilestä bisnestä Hämeeseen -hankkeessa toteutettiin myös pilot-mittakaavan suodatuskokeet, joissa suodatinmateriaaleina oli hiekka/biohiili ja metsähake/biohiili. Hyvästä alun kokonaistypen ja -fosforin vähenemästä huolimatta suodatuskokeista ei voitu päätellä suodatustehokkuutta suodattimen viikon jälkeisen tukkeutumisen takia.²⁵

4.2. Bioli

Bioli-hankkeessa tutkittiin sekä kuusi- että koivuhiilen kykyä poistaa jäteaseman suotoveden epäpuhtauksia laboratorio-olosuhteissa. Hankkeessa käytettiin 400 °C:ssa valmistettua kuusihiltä ja 500 °C:ssa valmistettua koivuhiltä. Molempien puuhiilien pyrolyysin kesto oli 30 minuuttia. Suodatuskokeen kesto oli 29 päivää ja päivän aikana suodatettiin 1 litra suotovettä. Suodatuskokeissa 2 litran mittalaseihin oli asetettu suodatinmassan ylä- ja alakerrokseksi 200 ml sepeliä ja niiden väliin biohiiltä 1600 ml. Hankkeessa käytetyt suodatuskolonnit on esitetty kuvassa 8.³



Kuva 8. Sepeli-biohiili-sepeli suodatinkolonnit. (kuva: Niina Laurila)³

Ennen suodatuskokeiden aloittamista, kolonneiden läpi ajettiin 3 litraa ultrapuhdasta vettä. Koivuhiilestä havaittiin irtoavan noin kaksi kertaa enemmän

orgaanista ainesta ultrapuhtaaseen veteen kuusihiiheen verrattuna. Siitä huolimatta varsinaisessa suodatuskokeessa suotoveden orgaanisen aineksen pitoisuutta saatiin vähennettyä koivuhiihellä 29 prosenttia ja kuusihiihellä 26 prosenttia. Myös suotoveden kokonaistyyppimäärä väheni molemmilla biohiilikolonneilla. Typen poistotehokkuus kuitenkin vaihteli molempien hiilien kohdalla, mutta keskimäärin koivuhiihen typenpoistokyky oli 46 prosenttia ja kuusihiihen 50 prosenttia. Kokonaisfosforipitoisuus aleni voimakkaasti hiilestä riippumatta. Metalleista molemmat biohiilet poistivat hyvin alumiinia, rautaa ja fosforia. Sekä kuusi- että koivuhiihi nostivat näytteen suodoksen kupari-, litium-, nikkeli- ja sinkkipitoisuutta. Molemmat hiilet lisäsivät liukoisen fosforin määrää, mutta kuusihiihi koivuhiihtä vähemmän.³

Suodatuskokeissa oli haasteena saada koko suodatinmassa käyttöön. Suotovesi ei jakaantunut tasaisesti suodatinmateriaalin päälle, koska vesi kerääntyi rei'itetyn koveran korkin keskiosaan. Korkilla oli tarkoitus saada vesi tippumaan pinnan koko alueelle. Suurta suodatuspinta-alaa ei siis saatu aikaiseksi.³

4.3. Sirppujoen vedenlaadun ja tulvasuojelun parantaminen

Sirppujoella toteutetussa pilot-mittakaavan hankkeessa haluttiin selvittää biohiilen kykyä pidättää maatalouden salaojavesien ravinteita ja yleisimpiä raskasmetalleja. Koesuodattamo oli kokonaistilavuudeltaan noin 35 m³. Suodatinmassa oli 45 prosenttia biohiiltä ja 55 prosenttia haketta. Suodattimen pintaa ja pohjaa peitti noin 10 cm:n paksuinen kerros salaojasepeliä.¹

Käytetty biohiili oli valmistettu kuusesta, laadultaan R3 10-30 mm. Tilatun biohiilen laatu kuitenkin vaihteli partikkelikooltaan ja hiiltyminen oli osittain heikkoa. Vesinäytteistä tehdyt analyysit osoittivat, että fosfaattifosforin ja kokonaisfosforin pitoisuuksien ollessa suuri, suodattimen pidättymiskyky oli hyvä. Typen suodatuskyky oli vaihtelevaa, mutta parani pilotointijakson loppupuolella. Suodatinmassa pidätti hyvin kiintoainesta. Suodatettavista metalleista kuparin pidätyskyky vaihteli välillä 11-78 prosenttia. Muiden analysoitujen raskasmetallien, elohopean, kadmiumin, kromin, lyijyn, nikkelin ja sinkin pitoisuudet eivät muuttuneet

merkittävästi kumpaankaan suuntaan. Lopuksi analysoidusta suodatinmassasta havaittiin kohonneet sinkin, nikkelin ja kromin pitoisuudet.¹

Pilotointi kesti noin vuoden verran ja loppua kohden suodatin alkoi tukkeutua. Tämän seurauksena veden viipymäaika nousi 15-20 minuutista 30-40 minuuttiin, mikä johti tulvintaan. Rikkoutuneet pumpput aiheuttivat myös muutamia käyttökatoja. Hankkeessa käytetyn suodatinrakenteen käyttöiästä tai toimivuudesta ei voitu tehdä merkittäviä päätelmiä, mutta nopea tukkeutuminen osoittautui ongelmaksi. Pilot-mittakaavan koesuodattamon rakennusvaihetta on havainnollistettu kuvassa 9.¹



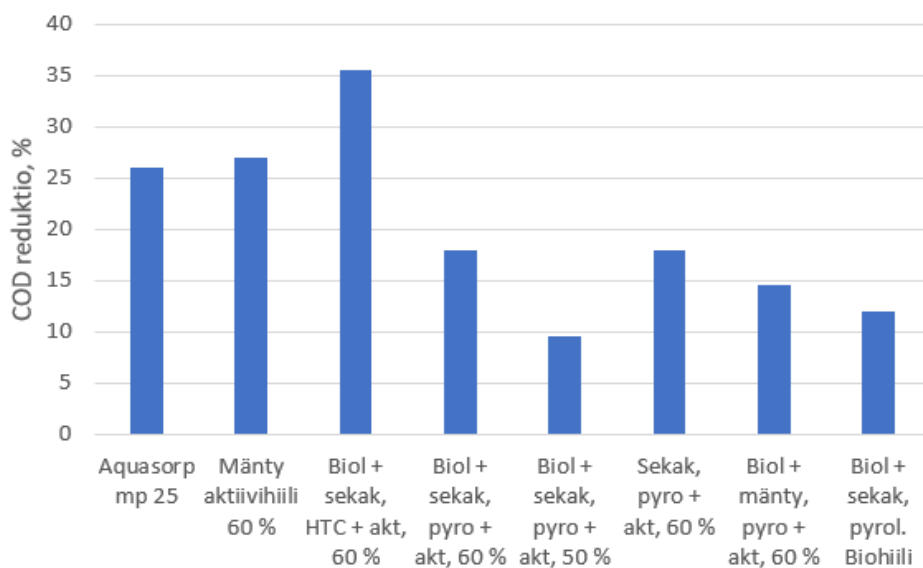
Kuva 9. Suodatinajaston kaivuuta Sirppujoen suodatuskokeissa. (kuva: Kimmo Laine)¹

4.4. Vesienpuhdistus ja jätelietteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä

Vesienpuhdistus ja jätelietteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä -hankkeen (kappaleessa 4.5. lyhennetty VTT:n hanke) laboratoriomittakaavan vedenpuhdistuskokeissa tutkittiin biohiilen vaikutusta jäteveden kemialliseen hapenkulutukseen. Tarkoituksena oli myös tarkastella

ravinteiden ja metallien kulkeutumista hiilen ja suodatettavan jäteveden välillä. Käsiteltävä vesi oli havusellutehtaan jätevettä. Biohiiltä valmistettiin hidaspYROLYYSIKOKEILLA 475 °C:ssa. Pyrolyysin kesto oli 3 tuntia. Biohiilen raaka-aineina käytettiin sekakuorta (mänty/kuusi) sekä biolietettä.²

Suodatuskokeessa havaittiin tertiäärikäsitellyn veden noin 12 prosentin kemiallisen hapenkulutuksen vähenemä, kun biohiilen annostus oli 100 mg/l. Biohiilen määrän ollessa 200 mg/l, vähenemä oli noin 21 prosenttia. Aktivoimattoman biohiilen COD-sidontakyky oli verrattain hyvä huonoimpiin referenssimateriaaleina käytettyihin aktiivihiihiin nähden. Tulokset olivat kuitenkin sen verran matalammat kuin aktiivihiihillä, että biohiili jätettiin muista analyyseistä pois. Esimerkiksi samalle biohiilelle toteutettu aktivointi 60 prosentin suhteellisella vesihöyrymäärällä nosti COD reduktion 100 mg/l:lla noin 18 prosenttiin ja 200 mg/l:lla noin 43 prosenttiin. Havaittuja eroja COD reduktiossa on nähtävissä kuvassa 10.²



Kuva 10. Jäteveden COD-reduktiot biohiilellä ja referenssimateriaaleilla. Käytetty hiilen määrä 100 mg/l, mukailten²

Biohiilellä todettiin olevan hyvä mikromuovien pidättämiskyky. Kun 425-500 µm:n muovipartikkelit asetettiin hiilikolonniin yläosaan, oli niiden pidättyminen 100 prosenttia. Huolimatta muovipartikkelien seikoittamisesta biohiilen sekaan, pidättämiskyky oli tällöinkin 99,6 prosenttia. 38-45 ja 10-22 µm:n muovipartikkeleita

ei myöskään juuri havaittu kolonnin läpi tulevassa vedessä. Kolonnikokeissa huuhtomiseen käytettiin 1-2 litraa vettä.²

4.5. Hankkeiden vertailua

Bioli-hankkeessa ja VTT:n hankkeessa saatiin vähennettyä veden kemiallista hapenkulutusta. Bioli-hankkeessa käytettiin ainoastaan puuhiiltä, kun taas VTT:n hankkeessa puuhiilen seassa oli biolietteestä valmistettua biohiiltä. Molemmissa biohiilet valmistettiin 400-500 °C:ssa, mutta VTT:n hankkeessa pyrolyysin kesto oli kuusinkertainen Bioli-hankkeen pyrolyysin keston verrattuna. Molemmissa hankkeissa suodatinmassa koostui biohiilestä. VTT:n hankkeessa biohiilen COD reduktio todettiin heikoksi referenssihiilimateriaaleihin verrattuna. Bioli-hankkeessa samankaltaista vertailua ei toteutettu.^{2, 3}

Biohiilestä bisnestä Hämeeseen- ja Bioli-hankkeessa saatiin vähennettyä kokonaistypen määrää runsaasti jokaisella käytetyllä suodatinmassalla. Parhaiten typen poistossa toimi kuusihilli. Muista suodatuskokeista poiketen Biohiilestä bisnestä Hämeeseen -hankkeessa suodatinmassana toimi hiekan ja biohiilen seos. Pelkällä hiekalla toteutettu suodatuskoe laski kokonaistypen määrää lähes yhtä hyvin kuin hiekan ja hiilimateriaalin seos, joten pelkän liete- tai purkupuuhiilen kyky pidättää typpeä voi olla huonompi kuin Bioli-hankkeen tulokset osoittivat.^{3, 25}

Sirppujoen hankkeessa toteutettiin vuoden pituinen pilot-mittakaavan suodatuskoe. Suodatuskokeessa havaittiin paljon vaihtelua fosforin, typen ja eri raskasmetallien pidätyskyvyssä ympäristön olosuhteiden muuttuessa. Vesinäytteiden tulokset saattoivat muuttua reilusti suodatuskokeen edetessä. Biohiilestä bisnestä Hämeeseen -hankkeessa toteutettiin myös pilot-mittakaavan suodatuskoe, mutta suodattimen nopean tukkeutumisen takia tulokset eivät ole vertailtavissa Sirppujoen hankkeen tuloksiin.^{1, 25}

Toisistaan poikkeavista olosuhteista johtuen hankkeiden tuloksia on haastavaa vertailla toisiinsa. On kuitenkin havaittavissa, että samojen epäpuhtauksien poistoon soveltuu useita eri materiaaleja ja valmistustapoja. Taulukosta 1 on nähtävissä eri hankkeiden biohiilien valmistuksen olosuhteet ja materiaalit, suodatuskokeiden suodatinmassan koostumus ja merkittävimmät reduktiot.

Taulukko 1. Tietoja hankkeiden suodatuskokeissa käytetyistä biohiilistä ja merkittävimmistä reduktioista.^{1-3,25}

Hanke	Mittakaava	Käytetty biomassa	Pyrolyysin lämpötila (°C)	Pyrolyysin kesto (min)	Suodatinmassa	Havaittu reduktio	Puhdistus-tehokkuus (%)
Biohiilestä bisnestä Hämeeseen ²⁵	Laboratorio	Purkupuu	600	20	(hiili:hiekka) 3:7	P-tot N-tot	50 37-45
Biohiilestä bisnestä Hämeeseen ²⁵	Laboratorio	Lietemädäte	600	20	(hiili:hiekka) 3:7	N-tot	45-50
Bioli ³	Laboratorio	Koivu	500	30	Ylä- ja alaosa 200 ml sepeliä, välissä 1600 ml biohiiltä. Väleissä suodatinkangas.	Orgaaninen aines N-tot	29 46
Bioli ³	Laboratorio	Kuusi	400	30	Ylä- ja alaosa 200 ml sepeliä, välissä 1600 ml biohiiltä. Väleissä suodatinkangas.	Orgaaninen aines N-tot	26 50
Sirppujoen vedenlaadun ja tulvasuojelun parantaminen ¹	Pilot	Kuusi			hiili 45 %, hake 55 %	Kupari	11-78
Vesienpuhdistus ja jäteletteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista valmistetulla biohiilellä ²	Laboratorio	Männyn ja kuusen kuori sekä bioliete	475	180	sekakuori- ja biolietehiili	COD	12 (biohiiltä 100 mg/l) 21 (biohiiltä 200 mg/l)

5. YHTEENVETO

Biohiilen käyttöä epäpuhtauksien poistossa voidaan pitää erittäin potentiaalisena vaihtoehtona muita suodatinratkaisuja hyödyntäville kohteille. Se soveltuu erinomaisesti myös valuma-alueille estämään tulvia suuren absorptiokyvyn takia. Jäte- ja sivuvirroista valmistettava biohiili on kustannustehokasta, uusiutuvaa ja sille on useita erilaisia käyttömahdollisuuksia. Biomassapohjaisia jäte- ja sivuvirtoja on saatavilla runsaasti maa- ja metsätaloudesta sekä jätehuollosta. Niiden hyödyntämisellä edistetään kiertotaloutta ja vähennetään ympäristön kuormitusta.

Pitkäkestoisten suodatuskokeiden puutteen takia biohiilen säilyvyydestä suodatinmateriaalina ei ole saatavilla varmaa tietoa. Biohiilisuodattimet tarvitsevat vielä paljon kehitystä ja tietoa siitä, miten ehkäistään oikovirtaus, tukkeutuminen ja tiheä suodatinmassan vaihto. Toteutettuja hankkeita on haastavaa verrata toisiinsa vaihtelevien olosuhteitten takia. Hankkeiden suodatinratkaisut poikkeavat toisistaan koon, rakenteen, puhdistettavan veden ja suodatinmassan osalta. Seuranta ei myöskään ole aina säännöllistä, jolloin ongelmien ennustaminen ja havaitseminen vaikeutuu.

Tutkimassa tarkastelluissa hankkeissa todettiin biohiilen poistavan tehokkaasti mikromuoveja, kokonaisfosforia ja typpeä. Metalleista hyviä tuloksia saatiin alumiinille, raudalle ja fosforille. Mikromuovien pidättyminen oli 425-500 µm:n muovipartikkeleille eri menetelmien keskiarvona 99,6 prosenttia. Myös pienempien muovipartikkeleiden pidättyminen oli lähes täydellistä. Purkupuuhiilellä saavutettiin 50 prosentin kokonaisfosforin reduktio. Kokonaistypen reduktio oli biohiilimateriaalista riippuen 35-50 prosenttia. Parhaimpiin tuloksiin päästiin liete-, koivu- ja kuusihiilillä. Orgaanisen aineksen ja COD reduktiota havaittiin myös. Ne jäivät kuitenkin verrattain alhaisiksi (< 30 prosenttia).

Tutkimusta parhaiten soveltuvista materiaaleista ja toimivista pitkäaikaisista suodatinrakenteista tarvitaan edelleen paljon. Suodatinmateriaalina käytetylle biohiilelle on kuitenkin löydetty hyviä jatkokäyttömahdollisuuksia. Epäpuhtauksia sitonut biohiili on ravinnerikasta ja siten erinomainen materiaali käytettäväksi maanparannuksessa kasvualustana. Poistetuista epäpuhtauksista riippuen, biohiili voidaan käyttää myös energiatuotannossa.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Kaseva, A.; Laine, K.; Ajosenpää, T.; Niemi, J. & Mononen, M. Biohiili-Ja Hake-Suodattamo Salaoja-Vesien Käsittelyssä. Turun yliopisto, **2019**, <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2020101484105>
- (2) Siipola, V.; Koukkari, P.; Hakala, J.; Seppälä, O.; Björnström, M. & Karlsson, M. Metsäteollisuuden Sivuvirroista Valmistetun Biohiilen Käyttö Jätevesien Puhdistukseen-PurCar, **2021**, VTT-R-293-21
- (3) Laurila, N. (toim.); Gråsten, J.; Heinimö, J.; Laitinen, A.; Saario, T.; Soininen, H. & Venäläinen, T. Biohiilellä puhtaampi ympäristö ja uutta liiketoimintaa Etelä-Savoon. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, **2019**, <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-165-1>
- (4) Lehmann, J.; Joseph, S.; Downie, A.; Crosky, A. & Munroe, P. Teoksessa: Lehmann, J. & Joseph, S. (toim.) *Biochar for Environmental Management – Science and technology*. 1. painos. Earthscan, **2009**, 9-27.
- (5) Hyland, C.; Sarmah, A. K. Advances and Innovations in Biochar Production and Utilization for Improving Environmental Quality. *Bioenergy Research: Advances and Applications* **2014**, 435–446. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00025-5>.
- (6) Králik, M.; as, V.; Duslo as, A. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers* **2014**, 68 (12), 1625–1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.
- (7) Condon, J. B. An Overview of Physisorption. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* **2006**, 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-044451964-1/50003-0>.
- (8) Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 8th Ed., W. H. Freeman and Company, **2006**, luvut 25 ja 25.3.
- (9) Wang, X.; Guo, Z.; Hu, Z. & Zhang, J. Recent Advances in Biochar Application for Water and Wastewater Treatment: A Review. *PeerJ* **2020**, 8. <https://doi.org/10.7717/PEERJ.9164>.
- (10) Cheng, N.; Wang, B.; Wu, P.; Lee, X.; Xing, Y.; Chen, M. & Gao, B. Adsorption of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Modified Biochar: A Review. *Environmental Pollution* **2021**, 273, 116448. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.116448>.
- (11) Siipola, V.; Källi, A.; Wendling, L.; Karlsson, M.; Björnström, M. & Koukkari, P. Julkinen. Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen-metsäteollisuuden sivuvirtojen jatkojalostus ja hyödyntäminen ei-energiakäyttöön, **2018b**, VTT-R-05608-18
- (12) Xiang, W.; Zhang, X.; Chen, J.; Zou, W.; He, F.; Hu, X.; Tsang, D. C. W.; Ok, Y. S. & Gao, B. Biochar Technology in Wastewater Treatment: A Critical Review. *Chemosphere* **2020**, 252, 126539. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126539>.

- (13) Hasan, M. M.; Hu, X.; Gunawan, R. & Li, C. Z. Pyrolysis of Large Mallee Wood Particles: Temperature Gradients within a Pyrolysing Particle and Effects of Moisture Content. *Fuel Processing Technology* **2017**, *158*, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.018>.
- (14) Abbas, S.; Javed, M. T.; Ali, Q.; Chaudhary, H. J. & Rizwan, M. Alteration of Plant Physiology by the Application of Biochar for Remediation of Organic Pollutants. *Handbook of Bioremediation: Physiological, Molecular and Biotechnological Interventions* **2020**, 475–492. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819382-2.00030-2>.
- (15) Yaashikaa, P. R.; Kumar, P. S.; Varjani, S. & Saravanan, A. A Critical Review on the Biochar Production Techniques, Characterization, Stability and Applications for Circular Bioeconomy. *Biotechnology Reports* **2020**, *28*, e00570. <https://doi.org/10.1016/J.BTRE.2020.E00570>.
- (16) Tripathi, M.; Sahu, J. N. & Ganesan, P. Effect of Process Parameters on Production of Biochar from Biomass Waste through Pyrolysis: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd March 1, **2016**, pp 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.
- (17) Wang, Z.; Liu, K.; Xie, L.; Zhu, H.; Ji, S. & Shu, X. Effects of Residence Time on Characteristics of Biochars Prepared via Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Cotton Stalks. *J Anal Appl Pyrolysis* **2019**, *142*. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.104659>.
- (18) Muzyka, R.; Misztal, E.; Hrabak, J.; Banks, S. W. & Sajdak, M. Various Biomass Pyrolysis Conditions Influence the Porosity and Pore Size Distribution of Biochar. *Energy* **2023**, *263*. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.126128>.
- (19) Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A. & Sonoki, T. Physical and Chemical Characterizations of Biochars Derived from Different Agricultural Residues. *Biogeosciences Discuss* **2014**, *11*, 11727–11746. <https://doi.org/10.5194/bgd-11-11727-2014>.
- (20) Neolaka, Y. A. B.; Riwu, A. A. P.; Aigbe, U. O.; Ukhurebor, K. E.; Onyanha, R. B.; Darmokoesoemo, H. & Kusuma, H. S. Potential of Activated Carbon from Various Sources as a Low-Cost Adsorbent to Remove Heavy Metals and Synthetic Dyes. *Results Chem* **2023**, *5*. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2022.100711>.
- (21) Colomba, A.; Berruti, F. & Briens, C. Model for the Physical Activation of Biochar to Activated Carbon. *J Anal Appl Pyrolysis* **2022**, *168*, 105769. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2022.105769>.
- (22) Kirjokivi, T. Biohiilisuodatin hulevesien käsittelyssä, Case Espoo Otsolahti. Opinnäytetyö. Lahden ammattikorkeakoulu, **2018**, https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/146053/Kirjokivi_Tomi.pdf?sequence
- (23) Valtanen, M.; Sillanpää, N.; Hättinen, N. & Setälä, H. Hulevesien imeyttäminen ja suodattaminen: haitta-aineet ja menetelmät, **2010**,

https://www.researchgate.net/publication/230854077_Hulevesien_imeyttaminen_ja_suodattaminen_haitta-aineet_ja_menetelmat.

- (24) Suihko, M. Biofiltration for Stormwater Management in Finnish Climate. School of Engineering Degree. Programme in Transportation and Environmental Engineering. Aalto yliopisto, **2016**, https://projectsites.vtt.fi/sites/stormfilter/www.vtt.fi/sites/stormfilter/Documents/D4_1_Biofiltration%20for%20stormwater_AaltoMSc2016.pdf
- (25) Elo, A.; Nummela, J. & Kymäläinen, M. Biohiili Kiertotalousratkaisuna Kanta-Hämeessä. Hämeen ammattikorkeakoulu, **2021**, <https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-784-835-0>