

**Zeoliittipohjaisten  
adsorbenttien ja katalyyttien regenerointi**

Minja Korhonen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	3
2. ZEOLIITIT.....	4
3. ADSORBENTIT .....	6
4. ADSORBENTTIEN REGENEROINTI .....	9
4.1 Pesu ja kemiallinen käsittely.....	9
4.2 Lämpökäsittely.....	13
5. KATALYYSITIT .....	17
6. KATALYYSITTIEN REGENEROINTI .....	19
6.1 Pesu ja kemiallinen käsittely.....	19
6.2 Lämpökäsittely.....	20
7. YHTEENVETO .....	24
8. KIRJALLISUUSVIITTEET .....	26

# 1. JOHDANTO

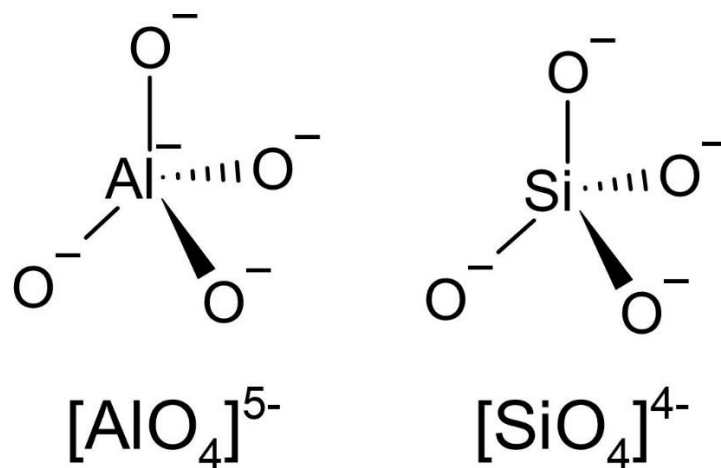
Kestävän kemian merkitys on noussut viimeisten vuosien aikana yhä tärkeämmäksi kestävän kehityksen osa-alueeksi. Teollisuudessa kestävä kemia on ensiarvoisen tärkeää, jotta kemialliset prosessit saadaan mahdollisimman tehokkaiksi ilman ympäristön vahingoittumista. Kestävän kemian tarkoituksena on parantaa materiaalien uudelleenkäyttöä mahdollisimman tehokkaasti. Uudelleenkäyttö takaa taloudellista hyötyä materiaalikustannusten osalta, ja tällöin myös kallis jätteenkäsittely vähenee.

Kestävän kemian mukaisia eli helposti uudelleenkäytettäviä materiaaleja ovat muun muassa zeoliitit. Zeoliitit ovat alumiinisilikaattimateriaaleja, joita käytetään paljon esimerkiksi adsorbentteina ja katalyytteina eri prosesseissa johtuen niiden loistavista kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Zeoliitit toimivat hyvin kationinvaihtajina, ne pysyvät stabiileina reaktioissa, omaavat laajan ominaispinta-alan ja ovat muotoselektiivisiä. Zeoliittien käyttö on ympäristöystävällistä niiden erinomaisen regeneroitavuuden ansiosta, mikä takaa zeoliittipohjaisille adsorbenteille ja katalyyteille laajat käyttökohteet. Regeneroitumiskykyä adsorbenteilla voidaan arvioida poistotehokkuuksien avulla ennen regenerointia, sekä regeneroinnin jälkeen. Katalyyteillä regeneroitumistehokkuutta tarkastellaan aktiivisuuden säilymisen kannalta.

Tämän tutkielman tarkoituksena on tutustua vedenpuhdistuksessa käytettyjen zeoliittipohjaisten adsorbenttien ja katalyyttien regenerointimenetelmiin ja regeneroitumiskykyyn useiden regenerointisyklien jälkeen. Regenerointimenetelmistä yleisimmät ovat kemiallinen käsittely ja lämpökäsittely. Kemiallisen käsittelyn etuihin kuuluu regeneroinnin nopeus ja energiansäästö, mutta lämpökäsittelyn avulla säästytään kemikaalien jatkokäsittelyyn liittyviltä ongelmilta. Oikean regenerointimenetelmän valinta on tärkeässä osassa, sillä regenerointimenetelmien tehokkuudet riippuvat useasta muuttujasta, kuten esimerkiksi käytettävästä lämpötilasta tai regenerointikemikaalista.

## 2. ZEOLIITIT

Zeoliitit ovat alumiinisilikaateista koostuvia huokoisia materiaaleja.<sup>1</sup> Luonnon zeoliittien rakenne koostuu alumiinista ja hapesta ( $\text{AlO}_4$ ), piistä ja hapesta ( $\text{SiO}_4$ ), sekä niihin liittyneistä metalli-ioneista muodostaen kolmiulotteisen tetraedrin. Lisäksi zeoliittirakenteeseen on yleensä liittyneenä kidevesiä. Luonnon zeoliittien rakenne noudattaa kaavaa  $\text{M}_{x/n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}] \times p\text{H}_2\text{O}$ . Kaavassa M tarkoittaa perusyksikköön liittyntä metallia (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba tai Mg) ja n on kationin varaus. Y/x suhde vaihtelee välillä 1–6 ja p/x suhde välillä 1–4.<sup>2</sup> Kuvassa 1 on esitetty zeoliittirakenteen perusyksiköt ja niiden varaukset.



Kuva 1. Zeoliittirakenteen perusyksiköt.

Zeoliiteilla on useita alaryhmiä eli perheitä kuten esimerkiksi analsiimit  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ja kabasiitit  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .<sup>2-4</sup> Perheet nimetään sen mukaan, mitä kationeita alumiinisilikaattirunkoon on kiinnittynyt. Esimerkiksi analsiimien rakenne sisältää alkalimetallikationin ja kabasiittien kalsium-, natrium- tai kaliumkationit.<sup>3</sup> Luonnosta löytyy noin 45–50 zeoliittia ja synteettisiä zeoliitteja voidaan valmistaa yli 150 erilaista.<sup>1,3</sup> Synteettisesti valmistettujen zeoliittien rakenteesta löydetään samoja alkuaineita luonnon zeoliittien kanssa, mutta usein alu-

miinin ja piin suhde on erilainen. Piin ja alumiinin suhde on yleensä luonnon zeoliiteissa pienempi, mutta synteettisissä zeoliiteissa piin määrää suhteessa alumiiniin pystytään kasvattamaan.<sup>3,4</sup>

Vaikka zeoliitit kuuluvat alumiinisilikaateista koostuviin mineraaliryhmiin ja niiden rakenteissa esiintyvät samat alkuaineet, ne poikkeavat muista alumiinisilikaattiryhmistä, koska niillä on selkeä kiderakenne.<sup>1</sup> Kiderakenne tuo zeoliiteille monia hyviä kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, kuten helppo kationinvaihto ja hyvä toimintakyky adsorbentteina. Lisäksi zeoliiteilla on monia muita erinomaisia ominaisuuksia, kuten muotoselektiivisyys, suuri ominaispinta-ala, sekä ne ovat suhteellisen stabiileja reaktioissa.<sup>3</sup>

### 3. ADSORBENTIT

Adsorbentit ovat aineita, joiden tehtävänä on adsorboida eli sitoa huokoiselle pinnalleen muita aineita. Aineita, jotka kiinnittyvät adsorbenttiin, kutsutaan adsorbaateiksi. Adsorbentissa on yleensä paljon eri kokoisia huokosia, joihin halutut ionit tai molekyylit pystyvät sitoutumaan.<sup>5</sup> Alle 2 nm kokoisia huokosia kutsutaan mikrohuokosiksi, 2–50 nm mesohuokosiksi ja yli 50 nm kokoisia rakenteita makrohuokosiksi.<sup>4</sup> Tapahtumaa, jossa adsorbenttiin huokosiin adsorboituu aineita, kutsutaan adsorptioksi ja tähän ominaisuuteen perustuu esimerkiksi vedenpehmentimien toiminta. Veden kovuuden aiheuttavat  $Mg^{2+}$ - ja  $Ca^{2+}$ -ionit, jotka kiinnittyvät negatiivisesti varautuneeseen zeoliittimateriaaliin vedenpehmentimissä.<sup>1</sup>

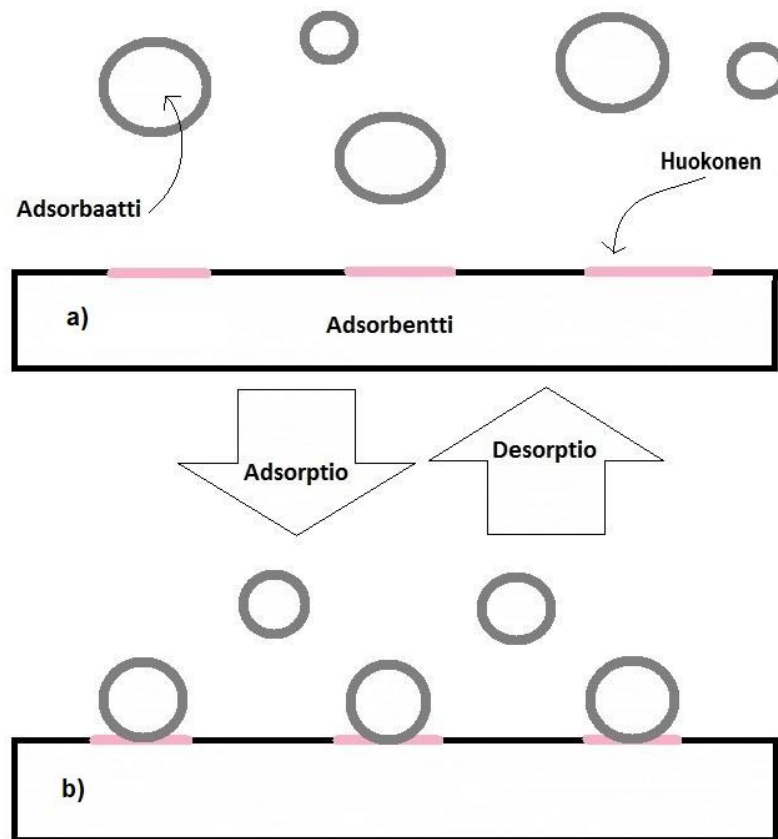
Adsorptio voi olla joko kemisorptiota tai fysisorptiota. Kemisorptiossa adsorbaatit sitoutuvat kemiallisilla sidoksilla adsorbenttiin. Sidokset ovat yleensä kovalenttisia ja niiden muodostuessa vapautuu energiaa. Kemisorptio on eksoterminen eli lämpöä vapauttava reaktio ja sen entalpian muutos on noin 10-kertainen verrattaessa fysisorptioon. Fysisorptiossa vuorovaikutusvoimat ovat kokonaan Van der Waals-voimia, jotka ovat huomattavista heikompia kuin kovalenttiset sidokset ja entalpian muutos on näin ollen pienempi.<sup>5</sup>

Hyvälle adsorbentille on ominaista pieni raekoko ja suuri ominaispinta-ala, sillä ne lisäävät adsorbaatin sitoutumispinta-alaa huomattavasti. Suuri negatiivinen tai positiivinen varaus tehostaa adsorbaatin sitoutumista adsorbenttiin pintaan. Näiden lisäksi hyvältä adsorbentilta vaaditaan korkeaa stabiilisuutta sekä kemiallisesti että fysikaalisesti, sillä adsorbentti ei saa hajota helposti esimerkiksi lämpötilan vaikutuksesta.<sup>6</sup>

Zeoliittien ominaisuudet, kuten laaja ominaispinta-ala, kationinvaihtokyky ja hyvä selektiivisyys takaavat zeoliittimateriaalien käytön adsorbenteissa. Vedenpuhdistuksessa zeoliittiadsorbentit ovat jo varsin tunnettuja. Vedestä adsorboitavia aineita ovat esimerkiksi raskasmetallit<sup>7</sup>, ammonium-ionimuodossa  $NH_4^+$  esiintyvä typpi<sup>8</sup> ja erilaiset antibiootit.<sup>9</sup> Adsorption aikana adsorbenttiin kiinnittyneet metalli-ionit sekä muut ympäristölle haitalliset aineet vaativat huolellista ja kallista jätteenkäsittelyä. Siksi olisikin tärkeää löytää ympäristöystävällisiä ja taloudellisia ratkaisuja käytettyjen adsorbenttien jatkokäytölle.<sup>7,10</sup>

Adsorption käänteistä reaktiota kutsutaan desorptioksi.<sup>5</sup> Kuvassa 2 on havainnollistettu adsorptio- ja desorptioilmiöitä. Kohdassa a adsorbaatti sitoutuu pinnan huokoseen adsorptiossa ja kohdassa

b tapahtuu adsorptioon käänteinen reaktio eli desorptio. Adsorptiota voi tapahtua kiinteä-neste rajapinnalla tai kiinteän ja kaasumaisen aineen välillä.<sup>5</sup>



Kuva 2. a) Adsorptiossa adsorbaatti sitoutuu pinnan huokoseen. b) Desorptiossa adsorbentti irtoaa pinnalta.

Materiaalin adsorptiokykyä mitataan poistotehokkuudella. Se kertoo, kuinka suuren osan adsorbaatista adsorbentti kykenee sitomaan pinnalleen. Poistotehokkuutta eli adsorbentin kapasiteettia kuvataan symbolilla  $q$  ja se voidaan laskea yhtälön 1 avulla. Yhtälön

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

yksiköksi saadaan mg/g, kun

$c_1$ =metalli-ionien konsentraatio lopussa (mg/l)       $c_2$ =metalli-ionien konsentraatio alussa (mg/l)  
 $V$ =liuoksen tilavuus (l)       $m$ =adsorbenttien massa (g).<sup>11</sup>

Adsorbenttien tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä valitun adsorbentti-adsorbaattisuhteen lisäksi ovat esimerkiksi adsorbenttien määrä suhteessa liuottimeen, reaktiolämpötila, adsorbenttien raekeus sekä liuoksen pH ja adsorptioaika.<sup>10,12-14</sup>



## 4. ADSORBENTTIEN REGENEROINTI

Adsorbentti pystytään käyttämään uudelleen, mikäli se regeneroidaan. Regenerointi tarkoittaa adsorbentin puhdistusta adsorption jälkeen siihen kiinnittyneestä adsorbaatista käyttäen regenerointitekniikoita. Regeneroinnissa adsorbenttia käsitellään kemiallisesti tai fysikaalisesti. Zeoliittipohjaisille adsorbenteille kemiallinen regenerointi on yleisimmin käytetty menetelmä. Regenerointitekniikoita ovat pesu, kemiallinen käsittely, terminen käsittely, höyrykäsittely sekä säteilyttäminen.<sup>13</sup> Regenerointia on tehty myös otsonikaasun avulla.<sup>15</sup>

Regeneroitaessa adsorbenttia uudelleenkäyttöä varten, syntyy säästöä sekä materiaalikustannuksissa että jätteenkäsittelyssä.<sup>7,10</sup> Adsorbenttien regenerointi on siis järkevää, vaikka adsorbentit menettävätkin tehokkuuttaan hiljalleen adsorptio-desorptio-syklien aikana.<sup>14</sup> Valittaessa oikeaa regenerointitapaa tulisi ottaa huomioon, millä menetelmällä saavutettaisiin parhaimmat tulokset poistossa, sekä miten minimoitaisiin adsorbentin mahdollinen mekaaninen tuhoutuminen. Näiden lisäksi olisi myös tärkeää miettiä, sekä käytetyn adsorbentin, että sen regeneroinnissa syntyneen jätteen hävityksen ja jatkokäytön mahdollisia ekologisia vaikutuksia.<sup>16</sup>

### 4.1 Pesu ja kemiallinen käsittely

Pesulla tarkoitetaan adsorbentin pinnan huuhtomista vedellä. Yleensä keino on suhteellisen tehon yksinään ja siksi käytetäänkin yksinkertaista pesua ja kemiallista käsittelyä mieluummin yhdistelmänä.<sup>13</sup> Kemiallisessa käsittelyssä kylläinen adsorbentti käsitellään aineella, joka irrottaa adsorbaatin. Lisäksi kemikaali voi myös korvata aktiiviseen kohtaan kiinnittyneen adsorbaatin samalla irrottaen sen, kuten esimerkiksi metalli-ionin voi korvata protoni. Kyseistä tapahtumaa kutsutaan ioninvaihdoksi. Esimerkkejä zeoliiteille käyttökelpoisista kemikaaleista regenerointiin ovat KCl, HNO<sub>3</sub>, NaCl ja NH<sub>4</sub>Cl.<sup>11</sup>

Katsou<sup>11</sup> tutki zeoliittipohjaisten adsorbenttien kemiallista regenerointia. Tutkimuksessa adsorbenttina käytettiin Kreikan zeoliittia (85 % klinoptiloliitti) ja desorptiossa kemikaaleina toimivat HNO<sub>3</sub>, KCl, NaCl ja NH<sub>4</sub>Cl eri pitoisuuksilla. Toistuviin adsorptio-desorptio sykleihin valittiin parhaiten eri metalli-ionien desorptiossa toimineet kemikaalit eli lyijylle 3 M KCl ja sinkille 1 M KCl. Regenerointisyklejä tehtiin yhteensä 12. Adsorptiokokeet suoritettiin panosreaktorissa

(engl. batch reactor) käyttäen kolmea erilaista vesinäytettä, joista yksi oli vesiliuos ja kaksi jätevesinäytteitä. Jätevesinäytteistä toinen oli primaarisesti ja toinen sekundaarisesti käsitelty. Näytteet rikastettiin lyijy- ja sinkki-ioneilla niin, että niiden metalli-ionipitoisuus oli 320 mg/l. Näiden lisäksi myös zeoliittikonsentraatio säädettiin 10 g/l. Kokeet suoritettiin 25 °C:ssa pH:ssa 3,5 reaktioajan ollessa 10 tuntia. Kokeen jälkeen adsorbentti pestiin ja kuivattiin. Kuivauksen jälkeen adsorbenttiin annettiin reagoida desorptioliuoksessa sekoittamatta, kunnes tasapaino oli asettunut (maksimi 20 h) huoneenlämmössä (25 °C). Zeoliitti suodatettiin Whatmanin kalvon läpi ja analysoitiin.<sup>11</sup> Regeneroinnin tulokset on esitetty taulukossa 1.

Toisessa tutkimuksessa Wang<sup>17</sup> tutkimusryhmineen selvitti myös kemiallisen regeneroinnin tehokkuutta. Tutkimuksessa adsorbentteina olivat luonnon zeoliitti (pääkomponentti klinoptiloliitti, vähän mordeniittia) ja syntetisoitu zeoliitti MCM-22. Adsorbaattina toimi väriaine metyleenisininen. Kokeet suoritettiin lisäämällä 0,02 g adsorbenttia 200 ml:an väriaineliuosta, jonka konsentraatio oli  $2,7 \times 10^{-5}$  M. Regenerointi suoritettiin kahdella eri tavalla, lämpökäsittelyllä ja kemiallisella käsittelyllä. Kemiallisessa käsittelyssä regenerointikemikaalina käytettiin FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liuosta. Käytetyt adsorbentit regeneroitiin 30 °C:ssa regenerointiliuoksessa reaktioajan ollessa 48 h. Tämän jälkeen adsorbentit pestiin deionisoidulla vedellä. Regenerointisyklejä tehtiin kaksi.<sup>17</sup> Tulokset ovat koottuna taulukkoon 1.

Kemiallista regenerointia ovat hyödyntäneet omissa tutkimuksissaan myös monet muut tutkijat kuten Saifaddin<sup>18</sup>, Wang<sup>19</sup>, Li<sup>20</sup>, Chen<sup>21</sup> ja Budianta<sup>22</sup>. Lisää tuloksia kemiallisesta regeneroinnista löytyy taulukosta 1. Taulukossa 1 on esitetty käytetty adsorbentti, adsorbaatti, regenerointikemikaali, syklien määrä ja lähde. Lisäksi taulukossa on ilmoitettu poistotehokkuus prosentteina ja/tai poistotehokkuus ensimmäisen ja viimeisen adsorptiokerran jälkeen yksikössä mg/g.

Taulukko 1. Regenerointisyklien poistotehokkuudet ja syklien määrä kemiallisella regeneroinnilla.

Adsorbentti	Adsorbaatti	Regenerointi- kemikaali	Poistotehokkuus q <sub>alussa</sub>	Poistotehokkuus q <sub>lopussa</sub>	Poistoprosentti alussa (%)	Poistoprosentti lopussa (%)	Syklien määrä	Lähde
Fe-Zeoliitti-A	Fosfaatti-ionit	0,1 M NaOH	18,154 mg/g	-	100	100	18	18
Zeoliitti-A	Kupari	5 % NaCl	-	-	99,12	99,12	2	19
Zeoliitti-A	Sinkki	5 % NaCl	-	-	96,09	96,09	2	19
Klinoptiloliitti	Sinkki	1 M NaCl	0,278–0,405 mg/g	0,14 mg/g	-	-	10	20
Klinoptiloliitti	Sinkki	EDTA	0,202–0,569 mg/g	0,158 mg/g*	-	-	10	20
Klinoptiloliitti	Sinkki	1,0 M KCl	9–13 mg/g	0–1 mg/g	-	-	12	11
Klinoptiloliitti	Lyijy	3,0 M KCl	20–23 mg/g	2–4 mg/g	-	-	12	11
NASO	Lyijy	NaCl	649 mg/g	-	99,95	97	5	21
B-mordeniitti	Lyijy	1 M HNO <sub>3</sub>	416,67 mg/g	-	76	35	6	22
T-mordeniitti	Lyijy	1 M HNO <sub>3</sub>	384,61 mg/g	-	51	20	6	22
B-mordeniitti	Kadmium	1 M HNO <sub>3</sub>	277,77 mg/g	-	69	30	6	22
T-mordeniitti	Kadmium	1 M HNO <sub>3</sub>	243,91 mg/g	-	26	15	6	22
Klinoptiloliitti	Metyleenisininen	FeCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,0×10 <sup>-5</sup> mol/g	2,0×10 <sup>-5</sup> mol/g	100	40	2	17
MCM-22	Metyleenisininen	FeCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,7×10 <sup>-4</sup> mol/g	1,0×10 <sup>-4</sup> mol/g	100	60	2	17

\*seitsemännen syklin jälkeinen poistotehokkuus

Tarkasteltaessa taulukon 1 tuloksia huomataan, että regenerointisyklien määrät vaihtelivat 2–18 syklin välillä. Erittäin hyvä poistotehokkuus havaittiin Fe-zeoliitti-A:lla Saifuddin<sup>18</sup> tutkimuksessa, missä 18 syklin aikana fosfaatti-ionien poistotehokkuus ei kärsinyt. Synteettiset zeoliitit olivat käytössä myös Chenin<sup>21</sup> ja Wangin<sup>19</sup> tutkimuksissa lyijyn, kuparin ja sinkin poistossa. Myös näissä tutkimuksissa poistotehokkuudet olivat yli 95 %. Vastaavasti Wangin<sup>17</sup> tutkimustuloksista saatiin selville, että synteettisellä zeoliitilla MCM-22 poistotehokkuus säilyi regeneroinnissa hyvin, sillä se laski vain noin 60 %:iin alkuperäisestä kahden syklin aikana. Luonnon zeoliitilla poistotehokkuus taas tippui 40 %:iin alkuperäisestä.<sup>17</sup>

Luonnon zeoliittien poistotehokkuudet olivat yleisesti hyviä, mutta hieman heikompia synteettisiin zeoliitteihin verrattuna. Katsoun<sup>11</sup> tuloksista huomattiin, että zeoliittiadsorbenttia regeneroitaessa lyijyioneista 3,0 M kaliumkloridilla, pysyi sen tehokkuus vielä neljännen syklin jälkeen samanlaisena. Vasta yhdeksännen syklin jälkeen poistotehokkuus oli vain puolet ensimmäisen syklin tehokkuudesta. Vastaavasti sinkillä poistotehokkuudet olivat alhaisemmat jo ensimmäisen neljän syklin jälkeen.<sup>11</sup>

Myös Budianta<sup>22</sup> tutki luonnon zeoliittien regenerointia lyijyioneista. Tutkimuksissa käytettiin sekä Bantengwareng mordeniittia (B-mordeniitti) että Tegalorejon mordeniittia (T-mordeniitti) poistamaan lyijyä ja kadmiumia vesiliuoksista. Luonnon zeoliitin poistotehokkuus lyijylle ja kadmiumille pysyi lähes vakaana ensimmäisten kolmen syklin aikana. Loppujen kolmen syklin aikana poistotehokkuus laski enemmän. B-mordeniitille lyijyn poistotehokkuus laski noin 35 %:iin, kun taas kadmiumille poistotehokkuus laski 30 %:iin. T-mordeniitin kohdalla poistotehokkuudet olivat lopussa lyijylle 20 % ja kadmiumille noin 15 %.<sup>22</sup> Myös Li<sup>20</sup> tutki luonnon zeoliitteja. Hän havaitsi tutkimuksissaan klinoptiloliitin toimivan sinkin poistossa. Klinoptiloliittia regeneroitiin sekä EDTA:lla että NaCl:lla. Poistotehokkuudet nousivat ensimmäisen syklin aikana 0,278 mg/g:sta 0,405 mg/g:aan käyttämällä natriumkloridia, kun taas EDTA:lla poistotehokkuus nousi ensimmäisen syklin jälkeen 0,202 mg/g:sta 0,569 mg/g:aan. EDTA:lla havaittiin olevan parempi sinkin poistotehokkuus seitsemän syklin jälkeen, mutta natriumkloridin avulla poistotehokkuus säilyi lähes tasaisena kymmenen syklin ajan.<sup>20</sup>

Tuloksista voidaan todeta, että suurin osa luonnon zeoliiteilla tehdyistä tutkimuksista on toteutettu klinoptiloliitilla. Klinoptiloliitti onkin yksi tutkituimmista luonnon zeoliiteista. Lisäksi huomataan, että regenerointikemikaaleista käytetyin oli natriumkloridi ja se toimi tehokkaasti metallikationeille vaikkakin regenerointisyklejä oli useimmissa tutkimuksissa alle kymmenen. Yhteenvedona voidaan todeta, että useissa tutkimuksissa saatiin hyvät poistotehokkuudet ennen ja jälkeen

regenerointisykliin. Synteettiset zeoliitit osoittivat kuitenkin keskimäärin parempaa tehokkuutta regeneroinnin jälkeen verrattaessa luonnon zeoliittien poistotehokkuuksiin.

## 4.2 Lämpökäsittely

Lämpö- eli termisen käsittelyn ideana on erottaa adsorbaatti adsorbentista korkeissa lämpötiloissa. Adsorbaatti siis desorboituu adsorbentin pinnalta höyrystyessään termisen käsittelyn aikana. Tyypillisiä adsorbaatteja termistä käsittelyä käytettäessä ovat orgaaniset yhdisteet.<sup>17</sup> Zeoliiteille termisen käsittely soveltuu hyvin, sillä ne kestävät lähtökohtaisesti korkeita lämpötiloja, jopa noin 1000 °C. Lämpökäsittely voidaan toteuttaa myös höyryn tai ionisoimattoman säteilyn avulla.<sup>16,23</sup>

Höyrykäsittely jaetaan kolmeen osaan: desorptioon käyttäen höyryä, kuivaamiseen ja jäähtymiseen. Höyry mahdollistaa nopean lämmön johtumisen adsorbenttiin ja näin ollen nopeuttaa desorptiota. Höyrykäsittely on hyvä vaihtoehto materiaaleille, jotka eivät kestä esimerkiksi suuria lämpötiloja, sillä höyrykäsittely voidaan tehdä myös matalissa lämpötiloissa. Hydrofobisille zeoliiteille höyrykäsittelyn on todettu olevan tehokas ja taloudellinen vaihtoehto poistettaessa orgaanisia yhdisteitä.<sup>16,23</sup>

Mikroaaltosäteily (MW) on esimerkki ionisoimattomasta säteilystä, jolla zeoliitteja pystytään regeneroimaan. Säteilyttäminen perustuu selektiiviseen kuumentamiseen riippuen materiaalin ominaisuuksista. Zeoliitit eivät yleensä absorboi mikroaaltosäteilyä ja tällöin energiaa saadaan kohdistettua enemmän adsorbaattiin.<sup>24,25</sup> Mikroaaltosäteilyn hyvät puolet ovat energiansäästöissä ja nopeudessa.<sup>26</sup> Energiansäästö perustuu siihen, että mikroaaltosäteilyllä lämpötilaa ei tarvitse nostaa niin ylös verrattaessa termiseen käsittelyyn ja toisaalta höyrykäsittelyyn verrattaessa adsorbenttia ei tarvitse kuivata käsittelyn jälkeen.<sup>24,25</sup>

Kemiallisen käsittelyn yhteydessä esitetyssä tutkimuksessa Wang<sup>17</sup> tutkimusryhmineen selvitti regeneroinnin tehokkuutta luonnon zeoliitista ja synteettisestä zeoliitista valmistetuille adsorbentteille käyttäen kahta eri menetelmää. Toinen näistä menetelmistä oli termisen käsittely, jolla havaittiin olevan paremmat regenerointitehokkuudet verrattaessa kemialliseen käsittelyyn. Regenerointi toteutettiin kuumentamalla käytettyä adsorbenttia uunissa 540 °C:ssa viiden tunnin ajan. Regenerointisyklejä tehtiin kaksi.<sup>17</sup> Tutkimuksen tarkempi kuvaus on esitetty luvussa 4.1.

Vastaavia tuloksia lämpökäsittelyllä ovat saaneet Brião<sup>27</sup> sekä Zhang<sup>28</sup>. Lämpökäsittelyllä saavutetut regenerointitulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Lämpökäsittelyllä regeneroitujen adsorbenttien poistotehokkuudet, syklien määrät ja regenerointilämpötila.

Adsorbentti	Adsorbaatti	Regenerointi- lämpötila (°C)	q alussa	q lopussa	Poistoprosentti alussa (%)	Poistoprosentti lopussa (%)	Syklien määrä	Lähde
Klinoptiloliitti	Metyleenisininen	540	$5,0 \times 10^{-5}$ mol/g	$2,0 \times 10^{-5}$ mol/g	100	60	2	17
MCM-22	Metyleenisininen	540	$1,7 \times 10^{-4}$ mol/g	$1,5 \times 10^{-4}$ mol/g	100	88	2	17
MCM-5 +Biopolymeeri	Metyleenisininen	600	19,1 mg/g	-	100	~100	15	27
ZSM-5	MTBE	300	-	-	100	67	6	28
ZSM-5	MTBE	150	-	-	100	52	6	28
ZSM-5	MTBE	80	-	-	100	47	6	28

Wangin<sup>17</sup> tutkimuksessa vertailtiin luonnon zeoliittia ja synteettistä zeoliittia poistotehokkuuden säilymisen kannalta niitä regeneroitaessa. Näistä synteettinen zeoliitti MCM-22 säilytti adsorptiotehokkuuden paremmin, sillä sen tehokkuus pieneni alkuperäisestä kahden syklin aikana vain 12 %.<sup>17</sup> Briäon<sup>27</sup> tutkimuksissa käytettiin samaa adsorbaattia, mutta synteettinen zeoliitti oli MCM-5, jossa oli käytetty lisäksi biopolymeeria tukiaineena. Poistotehokkuus säilyi 15 syklin aikana lähes muuttumattomana.<sup>27</sup>

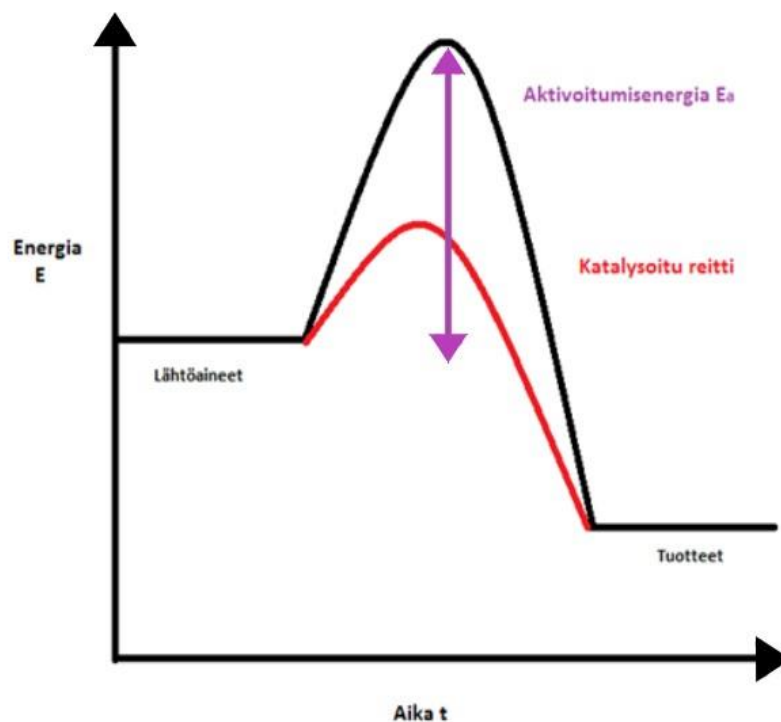
Zhangin<sup>28</sup> tutkimuksissa käytettiin adsorbenttina synteettistä zeoliittia ZSM-5 ja adsorbaattina metyyli-tert-butyylieetteriä (MTBE). Ensimmäisten neljän syklin aikana kaikissa lämpötiloissa poistotehokkuus pysyi vakiona, mutta kahden viimeisen syklin aikana se laski hieman. Parhaat poistotehokkuudet kuuden syklin aikana saavutettiin, kun lämpötila oli yli 300 °C.<sup>28</sup>

Taulukon 2 tuloksista voidaan todeta, että lämpökäsittelyä on käytetty regeneroimaan zeoliitteja, joihin on adsorboitu orgaanisia yhdisteitä kuten väriaine metyleenisinistä ja eettereitä. Taulukosta nähdään myös, että valitulla regenerointilämpötilalla ja zeoliitilla on merkitystä poistotehokkuuteen. Esimerkiksi synteettiset zeoliitit regeneroituvat luonnon zeoliitteja paremmin korkeammilla regenerointilämpötiloilla zeoliittien poistotehokkuudet säilyivät korkeampina.



## 5. KATALYYTIT

Katalyytit ovat aineita, joiden tarkoituksena on edistää reaktion etenemistä kuitenkin siinä itse kulumatta. Ne alentavat reaktion aktivoitumisenergiaa, jolloin reaktion kesto yleensä lyhenee. Kuvassa 3 on esitetty reaktioon vaadittava aktivoitumisenergia ajan funktiona ilman katalyyttia, sekä katalyytin kanssa. Uutta reittiä, joka on syntynyt aktivoitumisenergian pienentyessä katalyytin vaikutuksesta, kutsutaan katalysoiduksi reitiksi.<sup>5</sup>



Kuva 3. Aktivoitumisenergia ajan funktiona ja katalyytin vaikutus reaktion nopeuteen.

Katalyytit voidaan jakaa homo- ja heterogeenisiin katalyytteihin riippuen siitä, ovatko ne samassa vaikeo eri faasissa lähtöaineiden kanssa. Katalyyttejä käytetään yleensä vain vähäisiä määriä suhteessa lähtöaineisiin.<sup>5</sup> Hyvältä katalyytilta vaadittuja ominaisuuksia ovat aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus. Näiden lisäksi katalyytin valintaan vaikuttavat oikea huokoskoko, käyttöikä, regeneroitavuus, hinta sekä kestävyys.<sup>29</sup> Katalyyttejä voidaan valmistaa myös zeoliittimateriaaleista. Zeoliittikatalyyttien toimintakykyä edistäviä ominaisuuksia ovat stabiilisuus reaktioissa,

muotoselektiivisyys ja laaja ominaispinta-ala. Näiden lisäksi zeoliittikatalyyteillä on hyvä ioninvaihtokyky eli ne toimivat sekä protonin luovuttajina että vastaanottajina tilanteen mukaan. Zeoliittikatalyyttejä käytetään esimerkiksi krakkauksessa tai alkylointireaktioissa, joissa ne katalysoivat hajoavaa tai muodostuvaa hiili-hiilidosta.<sup>3</sup>

Katalyytit eivät kulu reaktiossa, mutta ne menettävät aktiivisuutensa vähitellen. Syyt katalyyttien toimintakyvyn menetykseen eli deaktivoitumiseen ovat kemiallisia, fysikaalisia ja mekaanisia. Kemiallisia syitä deaktivoitumiseen ovat katalyytin pinnan likaantuminen, myrkyllisen aineen sitoutuminen katalyyttiin, sekä katalyytin pinnalla tapahtuvat kemialliset reaktiot. Fysikaalisista deaktivoitumismekanismeista yleisin on lämpötilasta johtuva katalyytin aktiivisuuden heikentyminen, mutta se on yleensä hidasta. Mekaaniset syyt puolestaan pitävät sisällään kulumisen ja murskautumisen. Näiden seurauksena katalyytti ei toimi lainkaan tai toiminta on heikentynyt huomattavasti.<sup>30</sup>

Lähtökohtaisesti katalyytit ovat kalliita, sillä ne sisältävät arvokkaita rakenneosia kuten jalometalleja. Lisäksi katalyyttien sisältämät metalliyhdisteet ovat ympäristölle usein haitallisia.<sup>30</sup> Tämän takia katalyyttien uudelleenkäyttö niitä puhdistamalla säästää sekä luontoa että rahaa.<sup>31</sup> Kirjallisuudessa on myös raportoitu, että katalyyttien aktiivisuus on jopa parantunut niitä regeneroitaessa. Katalyyttien regenerointi on siis kannattavaa jo pelkästään taloudellisista ja ekologisista syistä.<sup>30</sup>

## 6. KATALYTTIEN REGENEROINTI

Katalyyttien deaktivoituminen on iso ongelma teollisuudessa, sillä katalyytit ovat kalliita. Monissa tapauksissa katalyytit voidaan kuitenkin regeneroida eli palauttaa niiden aktiivisuus. Zeoliittirakenteiden kohdalla deaktivoituminen johtuu yleensä huokosten tukkiutumisesta toisen aineen takia, jolloin aktiivinen pinta-ala pienenee. Tyypillisiä regenerointimenetelmiä ovat kemiallinen pesu, lämpökäsittely, mekaaninen käsittely ja hapettaminen.<sup>31</sup> Regenerointimenetelmillä pystytään puhdistamaan likaantunutta katalyyttia myrkyistä, joita zeoliittipohjaisilla katalyyteillä ovat esimerkiksi ammoniakki, raskasmetallit, rikki, fosfori, metallikarbonyylit ja orgaaniset emäkset.<sup>30</sup> Zeoliittipohjaiset katalyytit ovat kuitenkin yleisesti vähemmän käytettyjä, sillä nopean deaktivoitumisen takia ne vaativat regeneroinnin lähes poikkeuksetta jokaisen reaktion jälkeen. Toisaalta zeoliittikatalyyttien etuihin lukeutuu eriomainen kyky regeneroitua mikä tarkoittaa, että niiden aktiivisuus saadaan palautumaan lähes täydellisesti.<sup>32</sup>

### 6.1 Pesu ja kemiallinen käsittely

Yksinkertainen tapa poistaa katalyytin pinnalta myrkyllisiä aineita tai likaantumia on pestä se vedellä. Jos pelkkä vesipesu ei tehoa, voidaan apuna käyttää kemikaaleja kuten happoja tai emäksiä. Yleensä kemiallinen käsittely ei ole suositeltavaa, sillä se voi tuhota katalyytin pintaa muodostamalla esimerkiksi liukoisia suoloja katalyytin pinnan kanssa.<sup>31</sup> Kemiallisesta käsittelystä zeoliittipohjaisille katalyyteille löytyy kuitenkin vain rajallisesti tutkimustuloksia.

Wang<sup>33</sup> käytti tutkimuksessaan kemiallista regenerointia titaanisilikaattizeoliiteille. Regenerointikemikaaleina toimivat vetyperoksidi ja isopropyylialkoholi. Näiden lisäksi samalle katalyyttimateriaalille suoritettiin regenerointi lämpökäsittelyllä. Katalyytti valmistettiin, pestiin vedellä, annettiin kuivua 120 °C:ssa 12 h ja lämpökäsiteltiin 550 °C:ssa kuusi tuntia. Katalyyttiä käytettiin epoksidaatioreaktiossa autoklaavireaktorissa, jonne laitettiin 20 g katalyyttiä ja 550 ml isopropyylialkoholia, sekä lopuksi propyleeniä paineessa 0,4 MPa ja lämpötilassa 40 °C. Epoksidaatioreaktion jälkeen katalyytti sentrifugoitiin ja kuivattiin. Regenerointi tehtiin kolmella eri tavalla. Kemialliset regeneroinnit suoritettiin isopropyylialkoholilla 4,5 h 80 °C:ssa ja vetyperoksidilla (30 m%) 4,5 h 40 °C:ssa. Lopuksi katalyytit kuivattiin 100 °C:ssa. Lämpökäsittelyssä katalyytti

kalsinoitiin 550 °C:ssa 5 h. Syklejä ei toistettu. Sekä vetyperoksidilla suoritettussa että isopropyylialkoholilla suoritettussa regeneroinnissa katalyytin aktiivisuus saatiin palautettua lähes täydellisesti. Näistä vetyperoksidilla suoritettu regenerointi toimi kuitenkin hieman paremmin aktiivisuuden palautuksessa.<sup>33</sup>

## 6.2 Lämpökäsittely

Lämpökäsittely on huomattavasti suositumpi regenerointikeino zeoliittikatalyyteille kuin kemiallinen käsittely. Sen tehokkuus perustuu siihen, että korkeassa lämpötilassa huokosiin tarttuneet aineet kuten hiilyyhdisteet poltetaan kokonaan pois. Lisätuna lämpötilat ovat suhteellisen matalia, joten zeoliittikatalyyteillä ei tapahdu merkittäviä rakenteellisia tuhoutumisia lämmöstä. Lämpökäsittelyn etuna on myös se, että teollisuudessa ei jouduta käyttämään esimerkiksi vahvoja happoja regeneroinnissa ja tällöin ei synny myöskään regenerointijätettä.<sup>32</sup> Lämpökäsittelyllä regeneroituja zeoliittikatalyyttejä käsittelevien tutkimusten tulokset ovat koottuna taulukkoon 3. Taulukossa 3 on esitetty katalyyttimateriaali, regenerointilämpötila ja syklien määrä. Lisäksi taulukossa on kerrottu, kuinka aktiivisuuden palauttamisessa regeneroinnin avulla onnistuttiin.

Gerzeliev<sup>32</sup> tutkimusryhmineen käytti lämpökäsittelyä Y-zeoliitin regenerointiin saaden erittäin hyviä tuloksia. Tutkimuksessa Y-zeoliitti jalostettiin PdCaLaHY-zeoliitiksi ja sitä tutkittiin alkylointireaktiossa, jossa systeemiin syötettiin buteenia katalyytin läpi nopeudella (engl. space velocity)  $0,15 \text{ h}^{-1}$  neljän tunnin ajan. Reaktion lämpötila oli 80 °C ja paine 1,2 MPa. Regenerointi suoritettiin vetykaasussa, jonka virtausnopeus katalyytin läpi oli  $1000 \text{ h}^{-1}$  ja paine 1,2 MPa. Lämpötilaa nostettiin asteittain välille 260–380 °C niin, että sitä pidettiin tietyssä lämpötilassa kahden tunnin ajan. Kun maksimaalinen regenerointilämpötila saavutettiin, pidettiin sitä vakaassa lämpötilassa neljän tunnin ajan. Parhaat tulokset regeneroinnille havaittiin 320 °C:ssa. Alkylointi-regenerointisyklejä tehtiin 15.<sup>32</sup>

Myös Klingmann<sup>34</sup> tutkimusryhmineen oli kiinnostunut zeoliittikatalyyttien regeneroinnista. Hänen tutkimuksissaan katalyyttinä käytettiin ioninvaihdolla valmistettua Pt/La Y-zeoliittia. Katalyytti aktivoitiin kiintopetireaktorissa. Alkylointireaktoriin siirretyn katalyytin annettiin olla tyyppikaasussa 135 °C:ssa 16 h. Alkylointireaktio toteutettiin 2,0 MPa:n paineessa jatkuvatoimisessa sekoitussäiliöreaktorissa (engl. continuous flow stirred-tank reactor). Lämpötilan laskettua 75 °C:seen, lisättiin 20 g nestemäistä isobutaania. Tämän jälkeen lisättiin isobutaani/1-buteeni seosta

koko reaktion ajan. Regenerointi aloitettiin tasaamalla ensin paine reaktorista, jonka jälkeen katalyytti siirrettiin regenerointireaktoriin. Regenerointireaktorissa eli kiintopetireaktorissa katalyytti puhdistettiin 1,5 MPa:n paineessa vetykaasussa, jonka virtausnopeus oli 40 ml/min. Lämpötilaa nostettiin, kunnes saavutettiin lopullinen regenerointilämpötila ( $T = 200\text{ °C}$ ,  $250\text{ °C}$  tai  $300\text{ °C}$ ) ja sitä ylläpidettiin 7 h 45 min. Parhaat tulokset saavutettiin suurimmalla lämpötilalla. Regenerointisyklejä oli kolme.<sup>34</sup> Lämpökäsittelyä regenerointimenetelmänä käyttivät myös Chen<sup>35</sup>, Gayubo<sup>36</sup> ja Vitolo<sup>37</sup>.

Taulukko 3. Lämpökäsittelyllä regeneroitujen katalyyttien aktiivisuuden säilyminen, syklien määrät ja regenerointilämpötila.

Katalyyttimateriaali	Reaktiotyyppi	Regenerointilämpötila (°C)	Aktiivisuuden palauttaminen	Syklien määrä	Lähde
Pt/La-Y-zeoliitti	Alkylointi	300	Aktiivisuus onnistuttiin palauttamaan täysin	3	34
PdCdLaH/Y-zeoliitti	Alkylointi	320	Aktiivisuus palautui lähes täysin vielä 15 syklin jälkeen	15	32
HY-zeoliitti	Alkylointi	450	Aktiivisuus palautui täysin	2	35
HZSM-5-zeoliitti	Bioöljyn konvertointi aromaattiseksi yhdisteeksi	500	Aktiivisuus ei enää palautunut viidennen syklin jälkeen ja reaktiosta tuli irreversiibeli	5	37
HZSM-5-zeoliitti	Bioetanolin konvertointi alkeeneiksi	550	Aktiivisuus säilyi sykleissä	10	36

Taulukon 3 tuloksista huomataan, että lähes kaikissa tutkimuksissa aktiivisuus saatiin palautettua täydellisesti. Näistä ainoana poikkeuksena oli Vitolon<sup>37</sup> tutkimus, missä jokaisen regenerointisyklin jälkeen aktiivisuus heikkeni asteittain, kunnes viidennen syklin jälkeen aktiivisuus ei enää palautunut. Aktiivisuuden heikkeneminen johtui mitä todennäköisimmin happaman pinta-alan vähentymisestä, sillä se laski viiden syklin aikana yhteensä 62 %. Zeoliittien regenerointilämpötilat vaihtelivat 300–550 °C:een välillä riippuen käytettävästä katalyyttimateriaalista. Esimerkiksi metalleja sisältävien zeoliittikatalyyttien regenerointi vaati huomattavasti pienemmän lämpötilan kuin metalleja sisältämättömien synteettisten zeoliittien regenerointi.

## 7. YHTEENVETO

Teollisuuden yritykset pyrkivät vastuullisuuteen ja ovat sen vuoksi kiinnostuneita ympäristöystävällisten ja kustannustehokkaiden materiaalien käytöstä ja tuotannosta. Tällaisia materiaaleja ovat esimerkiksi zeoliitit, jotka koostuvat alumiinisilikaattiyksiköistä ja niillä on selkeä kiderakenne. Zeoliitteja voidaan käyttää esimerkiksi vedenpuhdistuksessa adsorbentteina ja alkylointireaktioissa katalyytteinä. Adsorbentit ovat aineita, joiden tehtävänä on adsorptiossa sitoa pinnalleen esimerkiksi vedenpuhdistuksessa raskasmetalleja ja ammonium-ioneja. Katalyyttien tehtävänä on katalysoida reaktiota eli alentaa aktivoitumisenergiaa. Zeoliittiadsorbenttien ja -katalyyttien etuihin kuuluvat laaja ominaispinta-ala, kationinvaihtokyky ja stabiilisuus. Zeoliitit ovat helposti regeneroitavia materiaaleja, joiden regenerointimenetelmät jaetaan kemialliseen käsittelyyn ja lämpökäsittelyyn.

Tehokkaimmaksi menetelmäksi adsorbenttien regeneroinnille osoittautui tässä tutkielmassa kemiallinen regenerointi. Kemiallisessa regeneroinnissa parhaimmat tulokset saavutettiin käyttämällä synteettisiä zeoliitteja luonnon zeoliittien sijasta adsorbenttimateriaaleina. Tutkituin zeoliitti adsorbenteissa oli klinoptiloliitti ja käytetyin regenerointikemikaali natriumkloridi, kun adsorbaatteina toimivat metallikationit. Tutkimuksissa regenerointisykliä määrät jäivät kuitenkin varsin pieniksi, alle kymmeneen adsorptio-desorptioreaktioon. Lämpökäsittelyllä adsorbenteista ei saatu poistettua metallikationeita niiden korkean sulamispisteen takia. Lämpökäsittely poisti kuitenkin hyvin orgaanisia aineita, kuten eettereitä ja väriaineita zeoliiteista. Korkeammassa lämpötilassa suoritettu regenerointi, sekä synteettisen zeoliitin valinta adsorbenttimateriaaliksi palautti poistotehokkuuden paremmin verrattaessa luonnon zeoliittiin, kun käytettiin alhaisempia regenerointilämpötiloja.

Katalyyttien regeneroinnista kemiallisella käsittelyllä oli niukemmin tietoa saatavilla. Jokaisen reaktion jälkeinen regenerointitarve ja regeneroinnissa mahdollisesti syntyvien haitallisten regenerointijätteen syntyminen vaikutti osaltaan regenerointimenetelmän suositeltavuuteen. Kemiallinen regenerointi voisi olla mahdollinen, mikäli regenerointiliuoksia pystyttäisiin paremmin hyödyntämään ja niistä ei syntyisi hävitettävää jätettä. Vastaavasti lämpökäsittely oli zeoliittikatalyyteille erinomainen regenerointimenetelmä. Lähes kaikissa termisen käsittelyn regenerointisykleissä päädyttiin täydelliseen aktiivisuuden palautumiseen huolimatta regenerointisykliä



määrästä. Aktiivisen metallin sisältämä zeoliitti sekä suurempi regenerointilämpötila paransivat katalyytin aktiivisuutta regeneroinnin jälkeen.

Sopivaa regenerointitapaa valittaessa olisi tärkeää ottaa huomioon eri regenerointimenetelmillä saavutetut tehokkuudet ja saavutettavien syklien määrät, jotta regeneroinnin tuloksena saataisiin mahdollisimman pitkäkestoinen ja hyvä adsorbentti tai katalyytti ilman mekaanista tuhoutumista. Tämän lisäksi tulisi huomioida loppuun käytetyn zeoliittikatalyytin tai zeoliittiadsorbentin, sekä niiden regeneroinnissa syntyneen regenerointijätteen hävityksen ekologiset vaikutukset ja uudelleenkäyttö mahdollisuus. Toistaiseksi tutkimuksissa ei ollut huomioitu zeoliittimateriaalin tai regenerointijätteen jatkokäyttöä. Voidaan siis todeta, että regenerointijätteiden uudelleensijoitus vaatii vielä jatkotutkimuksia.

## 8. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Rhodes CJ., *Sci Prog.* **2010**, *93*, 223–284.
2. Wang S, Peng Y., *Chem.* **2010**, *156*, 11–24.
3. Zorpas AA., Inglezakis VJ. Handbook of natural zeolites, Oak Park, Bentham Science, **2012**, 3–368.
4. Weitkamp J., *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 175–188.
5. Atkins PW, De Paula J. *Atkins' physical chemistry*. 10. ed. Oxford, Oxford Univ. Press, **2014**, 840–958.
6. Ersoz M, Barrott L. *Best practice guide on metals removal from drinking water by treatment*. 1st ed., London, Iwa Publishing, **2012**, 60–63.
7. Lata S, Lata S, Singh P, Singh P, Samadder S, Samadder S., *Int J Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12*, 1461–1478.
8. Luukkonen T, Věžníková K, Tolonen E, et al., *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *39*, 414–423.
9. Duan H, Hu X, Sun Z., *J. Hazard. Mater.* **2020**, 384
10. Huong P, Lee B, Kim J, Lee C., *Mater. Des.* **2016**, *101*, 210–217.
11. Katsou E, Malamis S, Tzanoudaki M, Haralambous KJ, Loizidou M., *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 773–786.
12. Liu Y, Yan C, Zhao J, et al., *J. Clean. Prod.* **2018**, *202*, 11–22.
13. Rasaki SA, Bingxue Z, Guarecuco R, Thomas T, Minghui Y., *J. Clean. Prod.* **2019**, *213*, 42–58.
14. Castaldi P, Santona L, Enzo S, Melis P., *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156*, 428–434.
15. Zhang Y, Mancke RG, Sabelfeld M, Geißen S., *J. Hazard. Mater.* **2014**, *271*, 178–184.
16. Shah IK, Pre P., Alappat BJ., *Chem. Sci. Trans.* **2013**, 2
17. Wang S, Li H, Xie S, Liu S, Xu L., *Chemosphere.* **2006**, *65*, 82–87.
18. Saifuddin M, Bae J, Kim KS., *Water Res.* **2019**, *158*, 246–256.
19. Wang C., Li J., Sun X., Wang L., Sun X., *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2009**, *21*, 127–136.
20. Li L., Li L., Chen M., et al., *Water Air Soil Pollut.* **2007**, *180*, 11–27.
21. Chen M, Nong S, Zhao Y, et al., *Sci. Total Environ.* **2020**, 726

22. Budianta W, Andriyani ND, Ardiana A, Warmada IW., *Environ. Earth Sci.* **2020**, 79
23. Küntzel J, Ham R, Melin T., *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22, 991–994.
24. Meier M, Turner M, Vallee S, Conner WC, Lee KH, Yngvesson KS., *AIChE J.* **2009**, 55, 1906–1913.
25. Han R, Wang Y, Sun Q, et al., *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 1056–1061.
26. Pinchukova NA, Voloshko AY, Baumer VN, Shishkin OV, Chebanov VA., *Chem. Eng. Process.* **2015**, 95, 151–158.
27. Brião GV, Jahn SL, Foletto EL, Dotto GL., *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* **2018**, 556, 43–50.
28. Zhang Y, Jin F, Shen Z, Wang F, Lynch R, Al-Tabbaa, *Chemosphere.* **2019**, 220, 422–431.
29. Petrov L., *ChemInform.* **2003**, 34
30. Argyle M, Bartholomew C., *Catalysts*, **2015**, 5, 145–269.
31. Trimm DL., *Appl. Catal. A. Gen.* **2001**, 212, 153–160.
32. Gerzeliev I., Temnikova V., Maksimov A., Khadzhiev S., *Pet Chem.* **2018**, 58, 827–832.
33. Wang Q., Wang L., Chen J., Wu Y., Mi Z., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 273, 73–80.
34. Klingmann R, Josl R, Traa Y, Gläser R, Weitkamp J., *Appl. Catal. A. Gen.* **2005**, 281, 215–223.
35. Chen Z, Gao F, Ren K, et al., *RSC Adv.* **2018**, 8, 3392–3398.
36. Gayubo AG, Alonso A, Valle B, Aguayo AT, Bilbao J., *Appl. Catal. B.* **2010**, 97, 299–306.
37. Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, Gallo MG., *Fuel.* **2001**, 80, 17–26.