

Katalyyttien valmistus teollisuuden rautapitoisista sivuvirroista

Miia Kokkonen

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2022

TIIVISTELMÄ

Katalyytti on aine, joka nopeuttaa kemiallisen tasapainon saavuttamista systeemissä ilman, että se itse kuluu prosessissa. Nykyään katalyyttien raaka-aineet saadaan pääosin kaivoksista louhimalla. Jos katalyyttejä valmistettaisiin sen sijaan teollisuuden sivuvirroista, ratkaistaisiin teollisuuden sivuvirtojen jätteenkäsittelyongelma ja vähennettäisiin hupenevien primääristen raaka-aineiden louhintaa. Vedenpuhdistuksessa katalyyttejä käytetään katalysoimaan kehittyneitä hapetusmenetelmiä. Ne puhdistavat jätevetä orgaanisesta materiaasta hapettamalla niitä joko hydroksyyli- tai sulfidi-ionien avulla.

Tämän kirjallisuustutkielman tarkoitus on kerätä yhteen teollisuuden rautapitoisista sivuvirroista valmistettuja vedenpuhdistuskatalyyttejä. Erityisesti keskitytään katalyyttien valmistusprosesseihin sekä siihen, toimivatko vedenpuhdistusreaktiot niiden avulla.

Sivuvirtoja, joista on erityisesti valmistettu vedenpuhdistuskatalyyttejä, ovat lentotuhka sekä teräs-, kupari- kaivos- sekä vedenpuhdistusteollisuuden sivuvirrat. Ne sisältävät erilaisia rautaspesieksiä ja lisäksi esimerkiksi muita metalleja tai orgaanisia aineita. Osaa sivuvirroista käytetään katalyyttinä suoraan käsittelemättä, toiset taas käsitellään hyvin yksinkertaisesti, kuten jauhamalla tai kuivaamalla. Useat sivuvirrat käsitellään myös kalsinoimalla, tai happo- tai emäskäsittelyllä.

Sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä käytetään enimmäkseen Fenton-reaktioissa, hapettamaan väri- ja lääkeaineita niiden vesiliuoksista. Valmistetut katalyytit ovat yleisesti hyvin tehokkaita ja ne saavuttavat korkeita poistoprosentteja sekä värinpoistolle että orgaanisten yhdisteiden hajotukselle. Sivuvirroista valmistetut katalyytit ovat myös stabiileja, ja niitä voidaan käyttää uudelleen useiden katalyysikierrosten ajan. Katalyyttien aktiivisuuteen vaikuttaa useimmiten niiden korkea rautapitoisuus ja erityisesti magnetiitti tai Fe^0 -muotoinen rauta, sillä toimivat katalyytin aktiivisina kohtina.

ESIPUHE

Työn tarkoituksena oli kerätä yhteen erityisesti rautaa sisältäviä kirjallisuudesta löytyviä teollisuuden sivuvirtoja, joista on valmistettu katalyyttejä vedenpuhdistuksen hapetusreaktioita varten. Kiitos ohjaajilleni Anne Heponiemelle ja Hanna Runtille.

Oulussa, 14.12.2022

Miia Kokkonen

LYHENTEET

AOP	Kehittyneet hapetusmenetelmät (engl. advanced oxidation process)
ASR	Autosilppurijäännös (engl. automobile shredder residue)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (engl. chemical oxygen demand)
CWAO	Katalyyttinen märkähapetus (engl. catalytic wet air oxidation)
CWPO	Katalyyttinen märkäperoksidihapetus (engl. catalytic wet peroxide oxidation)
DOC	Liennut orgaaninen hiili (engl. dissolved organic carbon)
PAH	Polysyklinen aromaattinen hiilivety (engl. polycyclic aromatic hydrocarbon)
PAM	Polyakryyliamidi (engl. polyacrylamide)
SCS	Rautakonvertterin kuona (engl. steel converter slag)
SMZ	Sulfametatsiini (engl. sulfamethazine)
STZ	Sulfatiatsoli (engl. sulfathiazole)
TBZ	Tiabendatsoli (engl. thiabendazole)
TIC	Epäorgaaninen kokonaishiili (engl. total inorganic carbon)
TOC	Orgaaninen kokonaishiili (engl. total organic carbon)

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE.....	3
LYHENTEET	4
1. JOHDANTO.....	6
2. KATALYYTIT.....	7
2.1 Katalyyttien tärkeimmät ominaisuudet	8
2.2 Katalyyttinen vedenpuhdistus kehittyneillä hapetusmenetelmillä.....	9
3. TEOLLISUUDEN RAUTASIVUVIRRAT VEDENPUHDISTUSKATALYTTIEN RAAKA-AINEINA	10
3.1 Terästeollisuuden kuonista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton- ja valokatalyysireaktiossa	11
3.2 Vedenpuhdistuksessa syntyvien rautapitoisten lietteiden käyttö vedenpuhdistuksen katalyytteinä peroksidihapetus- ja Fenton-reaktioissa.....	20
3.3 Kaivosteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioissa	24
3.4 Kupariteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioissa	28
3.5 Lentotuhka Fenton-reaktioiden katalyytteinä vedenpuhdistuksessa.....	31
3.6 Katalyyttien uudelleenkäyttö	37
4 YHTEENVETO	38
5 VIITTEET	40

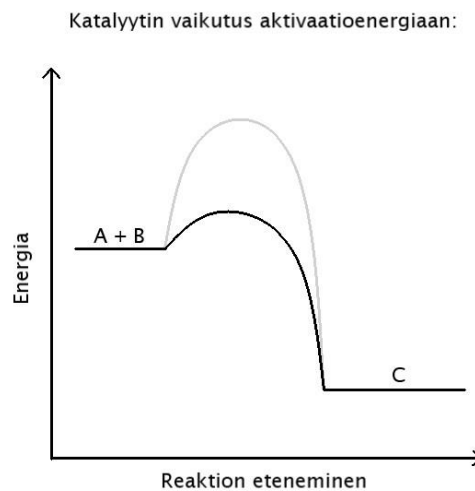
1. JOHDANTO

Teollisuuden sivutuotteita syntyy valtavia määriä joka päivä ympäri maailmaa. Näille myös ympäristölle vaarallisille sivuvirroille ei ole usein tiedossa jatkokäyttöä, vaan ne päätyvät kaatopaikoille saastuttamaan ympäristöä. Samaan aikaan yli 90 % kemiallisista prosesseista hyödyntää katalyysiä, koska sen avulla saadaan nopeammin ja energiatehokkaammin suurempi määrä puhtaampia lopputuotteita. Nykyään katalyyttien raaka-aineet saadaan pääosin kaivoksista louhimalla. Jos katalyyttejä valmistettaisiin sen sijaan teollisuuden sivuvirroista, ratkaistaisiin näiden jätteiden käsittelyongelma ja vähennettäisiin hupenevien primääristen raaka-aineiden louhintaa. Sen lisäksi hyödyttäisiin myös taloudellisesti, sillä sivuvirrat ovat louhittuja raaka-aineita paljon halvempia.

Koska teollisuudessa syntyy todella paljon erilaisia sivuvirtoja, tässä pro gradu - tutkimuksessa keskitytään sellaisiin sivuvirtoihin, joista saadaan rautaa aktiivisiksi ainesosiksi katalyytteihin. Lisäksi käsiteltävät katalyytit on rajattu sellaisiin, joita sovelletaan orgaanisten aineiden hapettamiseen jätevedestä. Vedenpuhdistusta katalyyttien avulla tarvitaan usein lääke- ja väriaineiden poistoon, sillä vaikka niitä on vedessä usein vain pieninä määrinä, ne ovat ympäristölle vaarallisia, eikä niitä välttämättä voida poistaa helposti muilla vedenkäsittelymenetelmillä. Katalyyttien valmistusprosessin lisäksi tutkimuksessa tarkastellaan myös niiden katalysoimia reaktioita sekä sitä, toimiko katalyytti ja mistä tulokset katalyyttireaktiolle johtuivat.

2. KATALYYTIT

Katalyytti on aine, joka nopeuttaa kemiallisen tasapainon saavuttamista systeemissä ilman, että se itse kuluu prosessissa. Nopeutuminen johtuu katalyytin kyvystä laskea reaktion aktivaatioenergiaa, sillä reaktio etenee uuden reaktiotien mukaisesti. Kuvassa 1 on esitetty katalyytin vaikutus reaktioon, jossa lähtöaineet A ja B reagoivat muodostaen lopputuotteen C. Jos reaktiossa ei ole mukana katalyyttiä, reaktio tapahtuu harmaalla viivalla kuvattua reaktiotietä pitkin, jolla on korkeampi aktivaatioenergia. Jos taas mukana on katalyytti, reaktio kulkee alemmaa, mustaa viivaa pitkin. Katalyyttiin sitoutuessaan lopputuote muodostuu sitä reaktiotietä pitkin, jonka välituotteiden muodostumisreaktioilla on alempi aktivaatioenergia.¹



Kuva 1. Katalyytin vaikutus reaktion aktivaatioenergiaan lähtöaineiden A ja B reagoidessa lopputuotteeksi C. Ylempi vaaleanharmaa viiva kuvaa aktivaatioenergiaa ilman katalyyttiä, ja alempi musta viiva katalyytin kanssa.

Katalyytit jaetaan homogeenisiin ja heterogeenisiin katalyytteihin. Homogeeniset katalyytit ovat samassa, esimerkiksi nestemäisessä faasissa, kuin reagenssit. Heterogeeninen katalyytti on eri faasissa, yleensä kiinteässä, kun reagenssit ovat nestemäisessä tai kaasumaisessa faasissa. Homogeeniset katalyytit ovat usein selektiivisimpiä ja niissä on enemmän pinta-alaa ja aktiivisia kohtia, joihin lähtöaineet voivat adsorboitua. Heterogeenisten katalyyttien etuna on niiden helppo erottaminen reaktioliemestä. Kiinteät katalyytit kestävät myös paremmin korkeita lämpötiloja ja paineita, jolloin lopputuotetta syntyy enemmän. Teollisuudessa käytetään enemmän heterogeenisiä katalyyttejä.¹

Katalyyttejä käytetään paljon sekä teollisuudessa, että laboratoriossa. Noin 90 % kemiallisista prosesseista sisältää ainakin yhden katalysoidun vaiheen.² Katalyyttien käyttö on ympäristöystävällistä, sillä niiden avulla reaktioiden tarvitsemaa energiaa sekä sivutuotteiden määrää voidaan laskea ja halutun tuotteen määrää nostaa. Katalyyttejä käytetään myös usein ympäristöä puhdistavissa sovelluksissa, kuten auton katalysoittoreissa tai vedenpuhdistuksessa.¹

2.1 Katalyyttien tärkeimmät ominaisuudet

Tärkein ominaisuus katalyytille on selektiivisyys eli se, että katalyytti edistää vain tiettyjä reaktioita, joiden halutaan tapahtuvan. Toinen tärkeä ominaisuus on aktiivisuus, eli katalyytin kyky nopeuttaa reaktiota. Kolmas on stabiilisuus, jotta katalyytti kykenee ylläpitämään sen selektiivisuuden ja aktiivisuuden pitkienkin prosessien aikana, eikä deaktivoitu (likaantuminen, myrkyttyminen, sintrautuminen jne.). Vaikka katalyytti ei teoriassa kulu reaktiossa, todellisuudessa katalyytin selektiivisyys, aktiivisuus ja rakenne muuttuvat reaktion edetessä.²

Kestävällä katalyytillä on alhainen liukoisuus (engl. leaching), korkea stabiilisuus laajalla pH-välillä sekä korkea katalyyttinen aktiivisuus. Näiden lisäksi katalyytin valmistuskustannukset tulisivat olla alhaiset. On tärkeää kehittää katalyyttejä uudelleenkäytettävistä materiaaleista, jotta vältytään malmien jatkuvalta louhimiselta ja yhden käytön jälkeen hävittämiseltä. Näin siirrytään lineaarisesta taloudesta kohti kestävämpää kiertotaloutta. Katalyyttien valmistuksessa on otettava huomioon valmistusmateriaali, käyttöikä sekä käytetyn katalyytin uusiokäyttö/kierrätys.³

Katalyytin valmistuksessa on tärkeää sen aktiivisen pinta-alan ja huokoisuuden lisäys, sillä mitä suurempi pinta-ala, sitä enemmän tuotemolekyylejä voidaan tuottaa tietyssä aikayksikössä. Esimerkiksi hiilidioksidin hydrausta katalysoiva nikkelikatalyytti valmistetaan kiinnittämällä nikkeli korkeamman pinta-alan alumiini- ja titaanioksidipinnalle. Rauta sen sijaan voidaan valmistaa korkean pinta-alan katalyytiksi myös ilman tukiainetta. Esimerkiksi ammoniakki-synteesiä katalysoiva rautakatalyytti valmistetaan pelkistämällä hematiittia. Sen toimintaa edistää myös pienen määrän alumiini-, kalsium-, magnesium- ja piioksidin lisäys, sillä ne stabiloivat katalyytin huokoista rakennetta. Myös kaliumoksidin lisäys edistää katalyytin toimintaa, vaikka se pienentääkin raudan pinta-alaa.⁴

2.2 Katalyyttinen vedenpuhdistus kehittyneillä hapetusmenetelmillä

Vedenpuhdistus katalyyttien avulla tarkoittaa usein hapetusreaktion katalysointia. Hapettimena voi toimia esimerkiksi vetyperoksidi, josta muodostuu hydroksyyli- ja sulfidi-ioneja katalyytin kanssa reagoidessaan, jotka taas hapettavat epäpuhtaudet tehokkaasti reaktiivisuutensa takia. Fenton-reaktiossa hapettimena on vetyperoksidi ja katalyyttinä ovat nesteessä olevat rautaionit (Fe^{2+}) eli kyseessä on homogeeninen katalyysireaktio. Usein puhutaan myös heterogeenisestä Fenton-reaktiosta, jossa hapettimena on myös vetyperoksidi, mutta katalyytti, eli rauta on kiinteässä muodossa. Pimeä-Fenton (engl. dark fenton) tarkoittaa nimensä mukaisesti Fenton-reaktiota, joka tapahtuu pimeässä. Fenton-reaktiota voidaan edistää myös yhdistämällä siihen esimerkiksi näkyvää valoa, UV-valoa, mikroaalloja tai ultraääntä.⁵⁻⁸

Kehittyneet hapetusmenetelmät (engl. advanced oxidation process, AOP) käyttävät hydroksyyli- tai sulfidi-ioneja joko jäteveden puhdistamiseksi orgaanisesta materiasta tai tietyistä epäorgaanisista epäpuhtauksista. Menetelmiä, jossa radikaaleja syntyy, voidaan vaihtoehtoisesti hyödyntää myös jäteveden esikäsittelyssä. Tämä tehdään lisäämällä jäteveden orgaanisten aineiden biohajoavuutta ennen biologista käsittelyä. AOP:t sisältävät esimerkiksi katalyyttisen märkähapetuksen (engl. catalytic wet air oxidation) ja katalyyttisen märkäperoksidihapetuksen (engl. catalytic wet peroxide oxidation).⁹

3. TEOLLISUUDEN RAUTASIVUVIRRAT VEDENPUHDISTUSKATALYTTIEN RAAKA-AINEINA

Teollisuudessa syntyy monenlaisia sivuvirtoja, joita voidaan käyttää rautapohjaisten katalyyttien valmistukseen. Tässä tutkielmassa keskitytään materiaaleihin, jotka sisältävät aktiivisena metallina rautaa ja mahdollisesti lisäksi muita katalyyysin kannalta hyödyllisiä metalleja, kuten kuparia ja titaania.

Terästeollisuudessa syntyviä sivuvirtoja ovat erimerkiksi valssihilse (engl. mill scale), teräskuona (engl. steel slag), masuunipöly (engl. blast furnace dust waste), konvertterikuona (engl. converter slag), kangassuodattimen pöly (engl. fabric filter dust) ja Waelz-kuona (engl. Waelz slag). Valssihilsettä muodostuu, kun metallin hapettunut pinta altistuu lämmölle tai metallin käsittelyprosessi pitkittyy. Se sisältää lähinnä rauta(II)oksidia eli wüstiittia, rauta(III)oksidia eli hematiittia sekä rauta(II,III)oksidia eli magnetiittia. Valssihilse sopii katalyyttiksi, sillä se on kemiallisesti stabiilia ja sisältää vain vähän epäpuhtauksia.¹⁰ Teräskuona on ylijäänyttä materiaalia teräksen ja takkiraudan tuotosta. Se ei ole yhtä puhdasta kuin valssihilse, vaan sisältää raskasmetalleja, jonka vuoksi se on vaikeampi kierrättää. Sillä on kuitenkin korkea rautapitoisuus, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää katalyyttinä.¹¹ Masuunipölyä syntyy masuuniuunin yläosassa ja se koostuu rautaoksideista, koksista sekä pienestä määrästä muita oksideja, jotka ovat ympäristölle vaarallisia.¹² Konvertterikuona on teräksenvalmistusprosessin viimeinen jätemateriaali ja se sisältää paljon rautaoksideja.¹³ Kangassuodattimen pöly on kiinteää jätettä, jota kerätään masuunista kangassuodattimen avulla raudantuotannossa. Se sisältää pääosassa rautaa ja lisäksi titaania, alumiinia, piitä, kalsiumia ja magnesiumia.¹⁴ Waelz-kuona on vaarallista jätettä, joka sisältää enimmäkseen rautaa, mutta myös muita arvokkaita alkuaineita, kuten alumiinia, sinkkiä, kuparia ja mangaania. Sitä muodostuu sivutuotteena, kun metallurgisesta jätteestä otetaan talteen sinkkiä pyörivällä uunilla eli Waelz-prosessilla.^{15,16}

Myös talousveden valmistuksessa syntyy rautapitoista sivuvirtaa eli rautalietettä. Rautaliete on vaaratonta ja se koostuu enimmäkseen rauta(III)hydroksidista, kiinteistä epäpuhtauksista, luonnollisesta orgaanisesta aineksestä sekä muista aineista. Sen rautapitoisuus johtuu rautatrikloridista, jota käytetään koagulanttina vedenpuhdistusprosessissa.¹⁷

Kaivosteollisuudessa syntyy suuria määriä jätelietettä, joka sisältää paljon rautaoksideja sekä muita mineraaleja. Lietteet säilötään useissa maissa isoihin rikastushiekka-altaisiin,

joka ei ole ympäristöystävällistä.¹⁸ Rikastushiekkamalmi on kiinteää kaivosteollisuuden sivutuotetta, jota syntyy myös paljon. Sillä on kuitenkin alhainen rautapitoisuus, ja se sisältää paljon epäpuhtauksia, joten se vaatii käsittelyä ennen katalyyttinä toimimista.¹⁹

Vaaralliseksi aineeksi luokiteltua kuparikuonaa syntyy kuparin liuottamisprosessin sivuvirtana kymmeniä megatonneja vuodessa. Se sisältää rautaa, piitä, alumiinia ja kalsiumia sekä hieman magnesiumia, kuparia, nikkeliä, arseenia ja lyijyä. Sen rautapitoisuus on korkea, mutta kuparipitoisuus on alhainen, koska kupari on otettu materiaalista jo talteen.⁶

Lentotuhkaa syntyy kivihiltä polttavien lämpölaitosten ja terästehtaiden sivutuotteena maailmalaajuisesti vuodessa noin 750 miljoonaa tonnia (2015). Lentotuhka on kiinteä jäte, joka sisältää siirtymämetallioksiedeja ja myrkyllisiä hivenaineita. Osa lentotuhkasta käytetään muun muassa betonin valmistuksessa ja loput hävitetään kaatopaikkoihin, joka ei myöskään ole ympäristöystävällistä.²⁰

3.1 Terästeollisuuden kuonista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton- ja valokatalyysireaktiossa

Terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä on listattuna taulukossa 1. Costa tutkimusryhmineen käytti terästehtaan valssihilsettä katalyyttinä. Tutkimuksen valssihilseen rautapitoisuus oli 74 m-% ja se sisälsi lähinnä wüstiittia (FeO), hematiittia (Fe₃O₄) ja magnetiittia (Fe₂O₃). Valssihilseen tehokkuutta katalyyttinä testattiin atso-väriaineen (Reactive Red 120) poistoon malliliuoksesta Fenton-tyylisessä reaktiossa. Reaktiot tehtiin malliliuoksille sekä erlenmeyerkolveissa että kolonneissa. Lisäksi katalyytin toimivuutta kolonnissa testattiin brasilialaisen tekstiilitehtaan, jo biologisesti hapetetun jäteveden värinpoistoon. pH säädettiin kolmeen, jolloin enemmän rautaa (Fe²⁺) liukeni reaktioliuokseen eli heterogeenisen katalyysin lisäksi tapahtui homogeenista katalyysia. Raudan liukenemismäärä riippui vahvasti vetyperoksidin konsentraatiosta ja se taas vaikutti väriaineen hapettumisasteeseen. Reaktio eteni ensin heterogeenisen katalyysin vuoksi tasaisesti ja sitten hyvin nopeasti, kun rautaa liukeni ja homogeeninen katalyysi alkoi. Katalyytin värinpoistoteho laski erlenmeyerkolveissa tehdyissä testeissä kymmenen syklin myötä 90 %:sta 38 %:iin johtuen raudan liukenemisestä reaktioliuokseen.¹⁰

Heidari tutkimusryhmineen käsitteli teräskuonan vain murskaamalla sen rullamurskaimella sekä vasaramyllyllä ja seulomalla alle 1 mm partikkelikokoon.

Tutkimuksen teräskuona kerättiin iranilaisen terästehtaan sähkökaariuunista ja sen rautapitoisuus oli 24 m-%. Kuona sisälsi valmiiksi rauta(II)oksidia eli wüstiittia ja rauta(III)oksidia eli hematitiittia, joiden oletettiin toimivan katalyytin aktiivisina yhdisteinä. Kuona sisälsi myös raskasmetalleja eli nikkeliä, kromia, sinkkiä, lyijyä, kobolttia ja kuparia. Teräskuonasta valmistettua katalyyttiä käytettiin Isfahan öljynjalostamon jäteveden kemiallisen hapenkulutuksen (engl. chemical oxygen demand, COD) vähentämiseen heterogeenisen Fenton-reaktion avulla. Veden COD laski optimiolosuhteissa 64 % kahdessa tunnissa. Mikroaltojen käyttö laski reaktioajan 25 minuuttiin, mutta kulutti paljon energiaa.¹¹

Van tutkimusryhmineen käytti rautakuonaa Fenton-katalyyttinä parasetamolin hapatukseen malliliuoksesta. Myös homogeenisen Fenton-reaktion toimivuutta testattiin vertailun vuoksi käyttäen rautasulfaattia. Rautakuona sisälsi FeO, Fe₃(SO₄)₂(OH)₆, ZnO ja SiO₂, joten se käsiteltiin pelkästään kuivaamalla uunissa, jauhamalla sekä seulomalla alle 250 µm partikkelikokoon. Optimi-olosuhteissa pH:ssa 3, heterogeeninen Fenton-reaktio hapetti 81 % ja homogeeninen reaktio 70 % parasetamolista 40 minuutissa. Katalyytin sisältämän rautaoksidin ohella myös sinkki- ja piioksidi osallistuivat ·OH-radikaalien tuottamiseen. Heterogeenisen Fenton-reaktion lisäksi katalyytti myös adsorboi parasetamolia.²¹

Nasuha tutkimusryhmineen happoaktivoi terästehtaan sähkökaariuunin teräskuonaa. Rikkihapolla aktivoimisen lisäksi materiaali seulottiin ja kalsinoitiin 400 °C lämpötilassa. Katalyytin toimivuutta testattiin väriaineiden (metyleenisininen ja Acid Blue 29) poistamiseen malliliuoksesta pimeä-Fenton-prosessilla. Optimiolosuhteissa 30 °C-lämpötilassa poistoprosentit olivat 95 % Acid Blue:lle käytettäessä 0,04 g/l katalyyttiä sekä 6 nM vetyperoksidia ja 82 % metyleenisiniselle käytettäessä 0,02 g/l katalyyttiä sekä 8 nM vetyperoksidia. Katalyytin aktiivisuuteen vaikuttivat sen korkea rautapitoisuus, alumiinipiioksiditukirakenteiden aiheuttama tukeva rakenne ja suuri pinta-ala sekä kalsinoinnin nostama huokoisuus. Nasuhan tutkimusryhmän edellisessä tutkimuksessa käsiteltiin samaa teräskuonaa muuten täysin samoin, mutta hapon sijaan materiaalin aktivoimiseksi käytettiin natriumhydroksidia. Kuonan aktivointi nosti sen magnetiittipitoisuutta ja kuonan luonnostaan sisältämä titaanioksidin ja sinkin tiedetään toimivan hyvin valokatalyyttinä. Tämän vuoksi katalyyttiä käytettiin pimeä-Fentonin sijaan Fenton-tyylisenä katalyyttinä valohajotusreaktiossa, jossa titaani- ja sinkkioksidi toimivat valokatalyyysin avulla ja rautaoksidit Fenton-reaktion avulla. Katalyytin toimivuutta testattiin

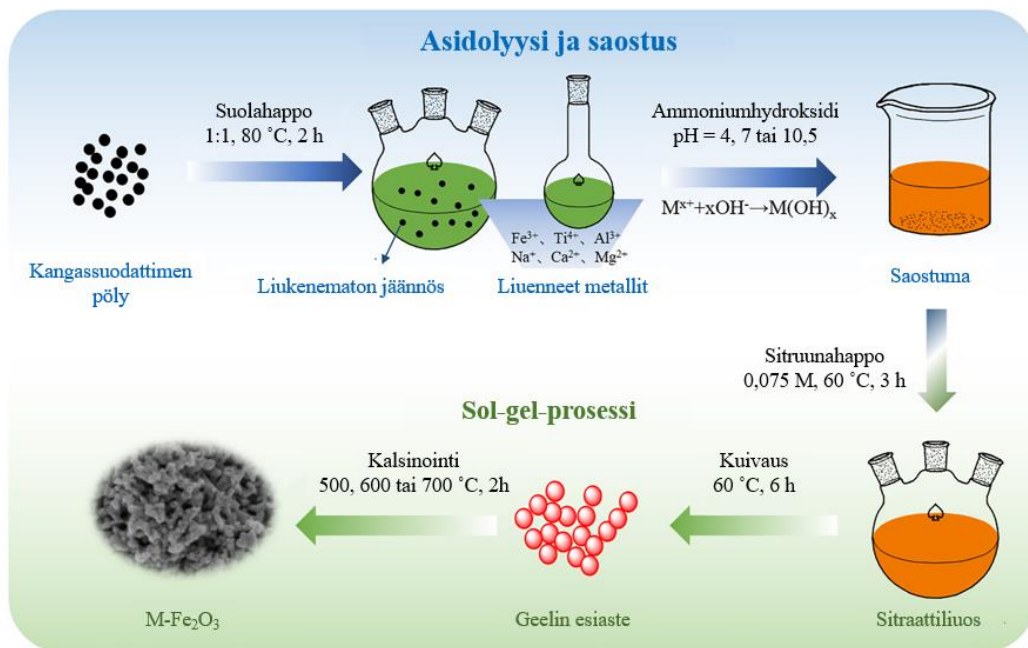
samojen väriaineiden (metyleenisininen ja Acid Blue 29) poistoon malliliuoksesta kuin toisessakin tutkimuksessa. Optimiolosuhteissa poistoprosentti oli 98 % Acid Blue -väriaineelle käytettäessä 0,1 g/l katalyyttiä sekä 4 nM vetyperoksidia ja 94 % metyleenisiniselle väriaineelle käytettäessä 1 g/l katalyyttiä sekä 20 nM vetyperoksidia. Kummankin tutkimuksen katalyytit pysyivät stabiileina seitsemän katalyyssisyklin ajan, ja ne voitiin erottaa reaktioliuoksesta magneettisesti. Emäskäsitellyllä katalyytillä saatiin hieman korkeampia poistoprosentteja, mutta vertailu on hankalaa, sillä reaktioiden olosuhteet ovat erilaiset.^{22,23}

Amorim tutkimusryhmineen pelkisti vetykaasulla masuunikuonapölyä lämpötiloissa 400, 600 ja 800 °C. Katalyytit nimettiin käsittelylämpötilojen perusteella BFD_400, BFD_600 ja BFD_800. Masuunipöly sisälsi valmiiksi Fe₂O₃- ja Fe₃O₄-rautaspesieksiä. Katalyytillä testattiin väriaineen (Reactive Red 195) poistoa malliliuoksista heterogeenisellä Fenton-reaktiolla. Väriinpoisto tapahtui kahdessa vaiheessa; ensimmäisessä vaiheessa väriä poistui ilman hapettimen lisäystä pelkistysreaktiolla ja toisessa vaiheessa hapettimen lisäyksen myötä Fenton-reaktiolla. Parhaiten ensimmäisessä vaiheessa värjäytymistä poisti BFD_800, sillä se sisälsi puhdasta metallimuotoista (Fe⁰) rautaa, joka pelkisti väriainetta. Sen sijaan toisessa vaiheessa magnetiittia sisältävät BFD_400 ja BFD_600 toimivat paremmin ja laskivat orgaanista kokonaishiilipitoisuutta (engl. total organic carbon, TOC) 32 % ja 21 %. BFD_800:n TOC poistoprosentti oli taas vain 5 %. Kaikkien kolmen katalyytin väriinpoisto oli kuitenkin yli 90 % kahdessa tunnissa. Katalyytit olivat stabiileja siten, että niistä ei liennut huomattavasti rautaa reaktioliuokseen. BFD_400 deaktivoitui katalyyssisykliä myötä, mutta sen aktiivisuus palasi vetykaasulla uudelleen käsittelemällä.¹²

Liu tutkimusryhmineen tutki rhamdolipideillä stabilisoidun heksadekaanin poistoa vedestä Fenton-tyylisellä hapetusreaktiolla sekä adsorptiolla. Heksadekaani stabiloitiin miselleiksi, sillä se ei ole itsestään kovin vesiliukoista. Katalyyttimateriaalina käytettiin rautakonvertterin kuonaa (engl. steel converter slag, SCS) ja sen käsittely nosti kuonan rautaoksidipitoisuutta ja laski kalsiumsilikaattipitoisuutta. SCS esikäsiteltiin ensin jauhamalla (<0,15 mm), vesipesulla ja kuivaamalla, jonka jälkeen SCS muokattiin ravistelemalla salisyylihappo-metanoli-asetoni-liuoksessa. Muokattu SCS toimi muokkaamatonta selvästi paremmin suuremmasta huokoisuudesta aiheutuvan adsorptiokapasiteetin ansiosta ja se poisti vuorokaudessa 81 % heksadekaanista. Tutkimuksessa todettiin myös, että rhamdolipidien poistoprosentti oli vain 36 % ja ne

vaikuttivat negatiivisesti heksadekaanin hajoamiseen. Katalyytin deaktivaatio neljän käyttökerran jälkeen oli toisaalta alle 5 % ja reaktio toimi hyvin neutraalissa pH:ssa.¹³

Li tutkimusryhmineen valmisti M-Fe₂O₃ (M= Ti, Al) rakenteisen katalyytin terästehtaan kangassuodattimen pölystä. Pöly sisälsi 43 m-% rautaa. Kaavio katalyytin käsittelystä on kuvassa 2. Rauta liuotettiin HCl:lla (asidolyysi) ja muutettiin M-Fe₂O₃:ksi sol-gel-tekniologialla. Eli ensin pöly jauhettiin ja kuivattiin, jonka jälkeen siinä olevat metallit liuotettiin suolahappoon 80 °C:ssa kahden tunnin ajan. Sitten kiintoaine, joka ei liennut erotettiin seoksesta ja liuokseen lisättiin vetyperoksidia, jotta rauta muuttui varmasti rauta(II)-muotoon. Seuraavaksi kiintoaineen pH nostettiin emäksiseksi ammoniumhydroksidilla, jotta Fe³⁺, Ti⁴⁺ ja Al³⁺ reagoivat oksidimuotoihinsa ja saostuivat. Saostuneet oksidit pestiin ja liuotettiin sitten sitruunahappoon 60 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Lopuksi liuos kuivattiin ja kalsinoitiin. Katalyytin valmistuksessa testattiin useita eri olosuhteita, joista raudan saostuksen paras pH oli 4 ja kalsinoinnin lämpötila 500 °C. Siten valmistettu katalyytti oli raekooltaan tasaista sekä hienojakoista ja se sisälsi Al³⁺- ja Ti⁴⁺-ioneja, jotka lisäävät hematitiin valokatalyyttistä aktiivisuutta. Optimiolosuhteissa valmistetulla katalyytillä poistettiin metyylioranssia malliliuoksesta valokatalysoidulla hajotusreaktiolla ilman hapetinta. Optimiolosuhteessa käytettiin 10 mg/l katalyyttiä, 10 mg /l metyylioranssia ja 300 W xenonlamppua, jolloin katalyytti poisti 83 % väriaineesta 120 minuutissa.¹⁴



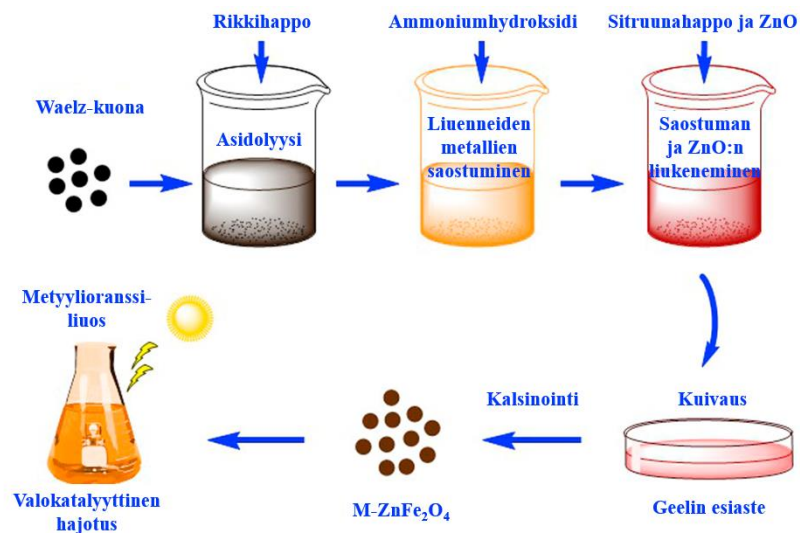
Kuva 2. Rautakatalyytin valmistus terästehtaan kangassuodattimen pölystä.¹⁴

de Andrade tutkimusryhmineen valmisti katalyytin metallurgisen tehtaan jätteestä. Jäte seulottiin ensin alle 500 µm partikkelikokoon ja pestiin suolahapolla kahden minuutin ajan. Sitten metallurginen jäte erotettiin suolahappoliuoksesta magneettisesti, huuhdeltiin vedellä, suodatettiin ja kuivattiin lopuksi huoneenlämmössä. Katalyytillä katalysoitiin kosmetiikkateollisuuden jäteveden puhdistusta valo-Fenton tyyllisellä reaktiolla. Ennen katalyyttireaktiota jätevesi oli suodatettu puuvillakankaan läpi ja laimennettu 1:4 deionisoidulla vedellä, sillä reaktio tehtiin panosreaktorissa. Isommassa mittakaavassa reaktio voitaisiin kuitenkin tehdä suoraan käsittelemättömälle jätevedelle. Optimiolosuhteissa reaktiossa saatiin poistettua kosmetiikkateollisuuden jätevedestä 75 % TOC-pitoisuudesta ja 99 % COD-pitoisuudesta. Katalyytin korkean rautaoksidipitoisuuden lisäksi sen huokoisuus vaikutti luultavasti positiivisesti sen valokatalyyttiseen aktiivisuuteen, sillä huokoisuus auttoi reagenssien pääsyä katalyytin pinnan aktiivisiin kohtiin.⁵

Nguyen tutkimusryhmineen valmisti magneettisen komposiittikatalyytin eri rautapitoisten tuotteiden yhtiöstä saadusta ylijääneestä kiinteästä rautakuonasta. Ennen muuta käsittelyä kuona kuivattiin uunissa, jauhettiin ja seulottiin alle 250 µm partikkelikokoon. Kuonan rauta(II)ionien pitoisuutta lisättiin sekoittamalla siihen FeCl₃ ja rauta(III)ionien pitoisuutta lisättiin sekoittamalla siihen (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O. Muokkaukseen käytettiin neljää eri konsentraatiota (5, 10, 15 ja 20 m-%) yhdisteitä, joissa kuonaa sekoitettiin pH:ssa 11 kuuden tunnin ajan. Lopuksi kuona vielä suodatettiin erilleen liuoksesta, vesipestiin, kuivattiin ja jauhettiin alle 0,5 µm partikkelikokoon. Katalyytillä katalysoitiin heterogeeninen Fenton-tyylinen hapetusreaktio rodamiini B väriaineen poistamiseksi. Reaktiossa adsorptio vaikutti väriaineen poistoon ja liuennut rauta edesauttoi homogeenistä Fenton-reaktiota. Kuonan alkuperäinen rautapitoisuus nousi 10 m-%:n käsittelyllä 27 %:sta 51 %:iin asti, joka paransi katalyytin aktiivisuutta. Yllättäen 15 ja 20 m-% rautakäsittely ei nostanut katalyytin rautapitoisuutta yhtä korkeaksi kuin 10 m-%, sillä rauta liukeni tällöin liuokseen. Tämä 51 % rautaa sisältävä katalyytti toimi tehokkaimmin ja poisti väristä 98 % ja COD-pitoisuudesta 83 % 120 minuutissa.²⁴

Jiang tutkimusryhmineen valmisti M-ZnFe₂O₄ (M= Al, Zn, Cu, Mn) rakenteisen valokatalyytin sinkkitehtaan Waelz-kuonasta. Kuona sisälsi seuraavia spesieksiä: C, Fe₃O₄, FeOOH, SiO₂ ja CaSi₂O₅·2H₂O. Kuonan käsittely muistutti Lin tutkimusryhmineen terästehtaan kangassuodattimen pölystä tehdyn M-Fe₂O₃-rakenteisen katalyytin valmistusprosessia (käsiteltiin sivulla 14). Kuvassa 3 esitellään M-ZnFe₂O₄-katalyytin

valmistusprosessi. Ensin kuona jauhettiin alle 74 μm partikkelikokoon ja kuivattiin uunissa. Sitten hyötymetallit (Fe, Al, Zn, Cu, and Mn) liuotettiin kuonasta rikkihapolla 80 °C:ssa kolmen tunnin ajan, jonka jälkeen jäljelle jäänyt kiintoaines suodatettiin liuoksesta erilleen. Liuoksessa olevat rauta(II)ionit muutettiin rauta(III)-muotoon vetyperoksidia lisäämällä. Liuokseen lisättiin sitten ammoniumhydroksidia, jotta metallit reagoivat oksidimuotoihinsa, ja muodostunut saostuma suodatettiin liuoksesta erilleen ja pestiin vedellä. Seuraavaksi saostumaan sekoitettiin sinkkioksidia, jonka jälkeen seos liuotettiin sitruunahappoon. Lopuksi liuos kuivattiin geelin esiasteeksi ja kalsinoitiin 600 °C:ssa, jolloin se päätyi muotoon $\text{M-ZnFe}_2\text{O}_4$. Sinkki ja rauta ovat katalyytin pääainesosat ja alumiini, kupari ja magnesium sivuosana edistävät sen toimintaa promoottorina (engl. dopant). Muokatulla katalyytillä oli myös korkeampi huokoisuus ja pienempi raekoko, joiden oletettiin avustavan valokatalyyssissä. Valmistetulla katalyytillä tehtiin valokatalysoitu vedenpuhdistus metyylioranssin malliliuokselle, jolloin 82 % väristä poistui 420 minuutissa. Optimiolosuhteisiin tarvittiin 500 mg/l katalyyttiä ja vain 6 mg/l metyylioranssia. Jos verrataan poistoprosentteja ja tarvittavaa katalyyttimäärää sen saavuttamiseksi, Lin tutkimusryhmineen valmistama $\text{M-Fe}_2\text{O}_3$ katalyytti toimi paljon tehokkaammin metyylioranssin poistossa.^{14, 15}



Kuva 3. $\text{M-ZnFe}_2\text{O}_4$ -katalyytin valmistus Waelz-kuonasta.¹⁵

Taulukko 1. Terästeollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistukseen Fenton-reaktioilla ja valokatalyyysillä.

Katalyytti	Sivuvirta	Sivuvirran pääkoostumus	Sivuvirran käsittely	Katalyytin käyttökohde	Lähde
Rautapohjainen hetero- ja homogeeninen katalyytti	Valssihilse brasilialaisesta terästehtaasta	49 % FeO, 47 % Fe ₃ O ₄ ja <4 % Fe ₂ O ₃	Ei käsittelyä	Fenton reaktio Reactive Red 120 -väriaineen poistamiseksi malliliuoksesta sekä värinpoisto tekstiiliteollisuuden jätevedestä	10
Teräskuonakatalyytti	Teräskuona iranilaisen terästehtaan sähkökaariuunista	FeO, Fe ₂ O ₃ , CaMg ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₁₇ Cr ₉	Murskattiin ja seulottiin <1 mm partikkelikokoon	Heterogeeninen (mikroaaltoavustettu) Fenton-reaktio COD:n vähentämiseksi öljynjalostamon jätevedestä	11
Teräskuonakatalyytti	Teräskuona vietnamilaisen raudattomien metallien yhtiöstä	62 m-% O, 23 % Fe, 6 m-% S, 6 m-% Si ja 3 m-% Zn,	Kuivattiin, jauhettiin ja seulottiin <250 µm partikkelikokoon	Heterogeeninen Fenton-reaktio parasetamolien hapettamiseksi malliliuoksesta (ja yhtäaikainen homogeeninen katalyyssi FeSO ₄ :llä)	21
Happoaktivoitu teräskuonakatalyytti	Sähkökaariuunin teräskuona malesialaisesta terästehtaasta	33 m-% Fe ₂ O ₃ , 28 m-% CaO, 22 m-% SiO ₂ , 6 m-% Al ₂ O ₃ ja 4 m-% MnO	Jauhettiin partikkelikokoon 40–50 µm, aktivointiin 20 m-% rikkihapossa, pestiin vedellä, kunnes kuonalla oli neutraali pH, kuivattiin ja kalsinoitiin 400 °C:ssa	Pimeä-Fenton prosessilla väriaineiden (metyleenisininen ja Acid Blue 29) poisto malliliuoksesta, T=30 °C	22
Emäsaktivoitu teräskuonakatalyytti	Sähkökaariuunin teräskuona malesialaisesta terästehtaasta	33 m-% Fe ₂ O ₃ , 28 m-% CaO, 22 m-% SiO ₂ , 6 m-% Al ₂ O ₃ ja 4 m-% MnO	Jauhettiin partikkelikokoon 40–50 µm, annettiin liuota 20 m-% natriumhydroksidissa kuonan aktivoitumiseksi, pestiin vedellä, kunnes kuonalla oli neutraali pH, kuivattiin ja kalsinoitiin 400 °C:ssa	Fenton-katalysoitu valohajotusreaktio väriaineiden (metyleenisininen ja Acid Blue 29) poistamiseksi malliliuoksesta	23

Pelkistetty masuunipölykatalyytti	Masuunipöly brasilialaisesta terästehtaasta	54 % Fe, 22 m-% O/H ₂ O/yms., 14 % C, 4 m-% SiO ₂ , 2 m-% CaO ja 1 m-% Al ₂ O ₃	Pelkistys H ₂ -kaasulla lämpötilassa 400, 600 ja 800 °C	Väriaineinen Reactive Red 195 poisto malliliuoksesta pelkistämällä ensin pelkällä masuunipölyllä 2 h ajan, jonka jälkeen H ₂ O ₂ lisäys eli hapetus heterogeenisellä Fenton-reaktiolla	12
Salisyylihappo-metanoli-asetoni-muokattu rauta konvertterin kuona (SMA-SCS)	Rauta konvertterin kuona terästehtaasta	32 m-% C, 36 m-% O, 18 m-% Ca, 7 m-% Fe, 3 m-% Si, 1 m-% Mg ja 1 m-% Mn	Jauhettiin (<0,15 mm), pestiin vedellä, kuivattiin ja muokattiin ravistelemalla SMA-liuoksessa	Fenton-tyylisellä hapetusreaktiolla heksadekaanin poisto vesiliuoksesta	13
M-Fe ₂ O ₃ nanopartikkelikatalyytti (M= Ti, Al)	Kangassuodattimen pöly terästehtaasta	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , KNaFe(Si ₄ O ₁₀), CaMg(CO ₃) ₂ , (K, Ca, Mg) ₃ Al ₅ -Si ₁₃ O ₃₆ ·14 H ₂ O ja CaSiO ₃	Rauta saostettiin HCl:lla ja muutettiin M-Fe ₂ O ₃ :ksi sol-gel-tekniikalla	Valokatalysoidulla hajotusreaktiolla metyylioranssin poisto malliliuoksesta (ei hapetinta)	14
Metallurginen jätekatalyytti	Metallurginen jäte brasilialaiselta metallurgiselta tehtaalta.	54 % Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , FeO	Suodatus < 500 µm, pesu HCl:lla ja huuhtelu vedellä	Valo-Fenton tyylisellä reaktiolla kosmetiikkateollisuuden jäteveden puhdistus (kemiallinen hapenkulutuksen ja fenolikonsentraation mittausta)	5
Muokattu magneettinen/ rautakuonakatalyytti	Ylijäänyt kiinteä rautakuona vietnamilaisesta ei rautapitoisten tuotteiden yhtiöstä	O 54 m-%, Fe 27 m-%, S 15 m-% ja Si 3 m-%	Nostettiin Fe ³⁺ ja Fe ²⁺ määrää katalyytissä lisäämällä FeCl ₃ ja (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6 H ₂ O, jolloin saatiin eri m-% rautaa (0, 5, 10, 15 ja 20), suodatus, pesu, kuivaus uunissa ja jauhaminen partikkelikokoon <0,5 µm	Fenton-tyylinen hapetusreaktio rodamiini B:n (väriaine) poistamiseksi	24

M-ZeFe ₂ O ₄ (M= Al, Zn, Cu, Mn)	Waelz-kuona kiinalaisesta sinkkitehtaasta	32 % Fe, 22 m-% O, 18 m-% C, 8 m-% Si, 5 m-% S, 4 m-% Ca, 3 m-% Zn, 3 m-% Al ja 1 m-% Cu	Jauhettiin <74 µm partikkelikokoon ja kuivattiin, metallit liotettiin H ₂ SO ₄ :lla (ja suodatettiin, vesipestiin ja kuivattiin) ja saostettiin M-ZeFe ₂ O ₄ :ksi ZnO lisäämällä, sol-gel- teknologialla	Valokatalysoitu vedenpuhdistus malliaineelle (metyylioranssi), hapettimena H ₂ O ₂	15
---	--	--	--	---	----

3.2 Vedenpuhdistuksessa syntyvien rautapitoisten lietteiden käyttö vedenpuhdistuksen katalyytteinä peroksidihapetus- ja Fenton-reaktioissa

Vedenpuhdistuksen sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä on listattuna taulukossa 2. Zhu tutkimusryhmineen valmisti magneettisen bimetallisen Co-Fe/SiO₂ -katalyytin käyttäen vedenpuhdistamon rautalietettä tukiaineena. Co-Fe-komposiitit toimivat hyvin katalyytteinä, ne on helppo erottaa magneetilla ja niiden rakenne estää metallien liukenemistä. Katalyytin valmistusprosessi ja toiminta on esitetty kuvassa 4. Liete käsiteltiin ensiksi lisäämällä se etyleeniglykoliin (liuotin), jonka jälkeen liuokseen lisättiin kobolttikloridia sekä natriumasetaattia ligandiksi ja sekoitettiin ultraäänellä 90 min. Sitten se lämpökäsiteltiin yhden vaiheen solvotermisellä (engl. Solvothermal) menetelmällä 200 °C:ssa 10 h ajan. Lopuksi materiaali kerättiin talteen magneetilla, pestiin vedellä ja etanolilla sekä kuivattiin vakuumissa yön yli. Katalyytin toimivuutta testattiin hajottamalla sillä siprofloksasiini-antibioottia peroksidimonosulfaattihapetuksella malliliuoksesta. Peroksidimonosulfaattihapetuksessa peroksidista muodostuu ·OH-radikaalin lisäksi SO₄^{·-}-radikaaleja, jotka hajottavat yhdessä enemmän antibioottia. Reaktiossa 98 % antibiootista hajosi 10 minuutissa. Katalyytti oli hyvin stabiili ja tehokas synergisten Co/Fe-Si vuorovaikutuksien ja kerroksittaisen rakenteen aiheuttaman korkean ominaispinta-alan (engl. specific surface area) ansiosta. Se oli myös hyvin uudelleenkäytettävä ainakin neljän katalyytisyklin ajan sekä toimi myös muiden epäpuhtauksien, kuten fenolin ja metyleenisinisen poistossa.¹⁷



Kuva 4. Vedenpuhdistuksessa syntyneen rautalietteen muokkaamisprosessi katalyytiksi sekä sen toiminta peroksidimonosulfaattihapetusreaktiossa siprofloksasiinin hajottamiseksi.¹⁷

Zhu tutkimusryhmineen valmisti myös magneettisen rautahiilikatalyytin ($\text{Fe}_0/\text{Fe}_3\text{C}$) vedenpuhdistuslaitoksen rautalietteestä, jossa saostajana käytettiin FeCl_3 :a. Liete sisälsi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -, SiO_2 -, montmorilloniitti-, CaCO_3 - ja $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -spesieksiä. Liete käsiteltiin ensin kuivaamalla ja jauhamalla ja sitten yhden vaiheen pyrolyysillä eli kaksi tuntia argonilmakehässä eri lämpötiloissa välillä 400–900 °C. Paras pyrolyysilämpötila oli 900 °C, jolloin siprofloksasiini-antibiootin hajotus peroksimonosulfaattihapetuksella 20 min ajan poisti 99 % antibiootista malliliuoksesta. Katalyysireaktio tapahtui Fe_0 ja grafiittimuotoisen hiilen yhteisvaikutuksesta. Katalyytin erottaminen käytön jälkeen onnistui helposti magneettikentän avulla. Kuvassa 5 nähdään rautalietteen muokkaamisprosessi ja sen toiminta peroksidimonosulfaattihapetusreaktiossa siprofloksasiinin hajottamiseksi. Jos verrataan tämän artikkelin katalyyttiä Zhu:n toisen artikkelin Co-Fe/ SiO_2 -katalyyttiin, huomataan, että katalyytit toimivat hieman eri tavoilla, tuottaen eri radikaaleja. Kuten Co-Fe/ SiO_2 -katalyytti, myös $\text{Fe}_0/\text{Fe}_3\text{C}$ -katalyytti oli hyvin uudelleenkäytettävä sekä toimi myös muiden epäpuhtauksien poistossa.²⁵



Kuva 5. Rautalietteen muokkaamisprosessi $\text{Fe}_0/\text{Fe}_3\text{C}$ -katalyytiksi ja sen toiminta peroksidimonosulfaattihapetusreaktiossa siprofloksasiinin hajottamiseksi.²⁵

Kong tutkimusryhmineen valmisti rautakatalyytin väriainejätevedenkäsittelylaitoksen rautapitoisesta lietteestä, josta oli poistettu vesi. Ensin liete kuivattiin sekä jauhettiin, ja käsiteltiin sitten hiilestämällä hapettomissa olosuhteissa 500–900 °C:ssa. Lopuksi materiaali vielä vesipestiin, kuivattiin ja seulottiin partikkelikokoon 105–149 μm . Katalyytin toimivuutta testattiin väriaineen (Acid Orange II) poistolla malliliuoksesta Fenton-tyylisellä reaktiolla. Parhaiten toimi 800 °C:ssa käsitelty katalyytti, koska se koostui Fe^0 - ja Fe_3O_4 -

spesieksistä, jolloin sillä oli nanohiutalemainen rakenne. Väriaineen poisto kyseiselle katalyytille oli 98 % 30 minuutissa neutraalissa pH:ssa. Katalyytistä ei myöskään liuennut rautaa ja katalyytti voitiin käyttää uudelleen ainakin kolmen katalyyssisyklin ajan yli 95 % poistoilla 40 minuutin kestoisilla sykleillä.²⁶

Grassi tutkimusryhmineen valmisti rautapitoisesta vedenpuhdistuslaitoksen lietteestä kalsinoidun valokatalyytin. Liette kuivattiin, kalsinoitiin 600 °C orgaanisen materiaalin poistamiseksi, murskattiin ja seulottiin alle 150 µm partikkelikokoon. Katalyytillä katalysoitiin heterogeenistä valo-Fenton reaktiota amaranttiväriaineen poistamiseksi vesiliuoksesta. Optimiolosuhteissa katalyytti poisti 97 % väriaineesta 30 minuutissa. Lisäksi 98 % TOC-pitoisuudesta laski 420 minuutissa. Katalyytti pysyi myös stabiilina ja tehokkaana kolmen katalyyssisyklin ajan.²⁷

Taulukko 2. Vedenpuhdistuksen sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa peroksidihapetuksella ja Fenton-reaktioilla.

Katalyytti	Sivuvirta	Sivuvirran pääkoostumus	Sivuvirran käsittely	Katalyytin käyttökohde	Lähde
Magneettinen Co-Fe/SiO ₂ -kerrostettu katalyytti	Rautaliete kiinalaisesta vedenpuhdistuslaitoksesta	29 m-% O, 19 m-% Fe, 18 m-% C, 14 m-% N, 11 m-% Si, 6 m-% Ca ja 3 m-% Al	Muokattu CoCl ₂ lisäämällä solvotermisesti, pesu ja kuivaus	Peroksidihapetuksella siprofloksasiinin-antibiootin hajotus malliliuoksesta	17
Magneettinen Fe ₀ /Fe ₃ C rautahiilikatalyytti	Rautaliete kiinalaisesta vedenpuhdistuslaitoksesta	29 m-% O, 19 m-% Fe, 18 m-% C, 14 m-% N, 11 m-% Si, 6 m-% Ca ja 3 m-% Al	Kuivaus, jauhaminen ja seulominen 75 µm seulan läpi sekä pyrolyysi 2 h, Ar ilmakehässä eri lämpötiloissa (400–900 °C)	Peroksidiaktivaatio hapetuksella siprofloksasiini-antibiootin hajottamiseksi malliliuoksesta	25
Nanohiutale rautahiilikatalyytti	Rautapitoinen liete, josta oli poistettu vesi, saatiin väriainejäteveden käsittelylaitoksesta Kiinasta.	Orgaanisia spesieksiä, rautaspesieksiä, raskasmetallispesieksiä	Kuivattiin, jauhettiin ja hiilestettiin hapettomissa olosuhteissa 500–900 °C, pestiin, kuivattiin ja seulottiin partikkelikokoon 105–150 µm	Fenton-tyylisellä reaktiolla väriaineen (Acid Orange II) poisto malliliuoksesta, T=30 °C	26
Heterogeeninen valo-Fenton katalyytti	Brasilialaisen vedenpuhdistuslaitoksen liete	30 m-% SiO ₂ , 24 m-% Al ₂ O ₃ , 8 m-% Fe ₂ O ₃ ja 34 m-% orgaanista materiaa	Kuivattiin, kalsinoitiin 600 °C, murskattiin ja seulottiin <150 µm	Heterogeenisellä valo-Fenton reaktiolla amaranttiväriaineen poisto vesiliuoksesta	27

3.3 Kaivosteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioissa

Kaivosteollisuuden sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä on listattuna taulukossa 3. Ayala-Durán tutkimusryhmineen testasi rautakaivoksen ylijäämää kahden eri sulfonamidiantibiootin; sulfametatsiinin (engl. sulfamethazine, SMZ) ja sulfatiatsolin (engl. sulfathiazole, STZ) hajottamiseen malliliuoksesta sekä heterogeenisellä Fenton-tyylisellä reaktiolla että valo-Fenton reaktiolla. Rautakaivoksen ylijäämä käsiteltiin ennen kokeita vain kuivaamalla se. Optimiolosuhteissa SMZ:n pitoisuus laski alle havaintorajan valo-Fentonilla 30 ja pimeässä 45 minuutissa. Myös STZ:n pitoisuus laski alle havaintorajan valo-Fentonilla 45 minuutissa, mutta pelkällä Fentonilla sitä jäi jäljelle samassa ajassa 20 %. Reaktion pH oli tärkeä katalyytin toiminnan kannalta ja kun pH oli 2 hajoamisreaktio tapahtui parhaiten. Katalyytti oli hyvin stabiili, eikä siitä irronnut juurikaan rautaa reaktioseokseen. Lisäksi katalyytin aktiivisuus pysyi yllä ainakin viiden katalyysisyklin ajan. Rautaoksidien lisäksi katalyytin sisältämän ceriumin ajateltiin olevan tärkeä katalyytin toiminnan kannalta, sillä sen on todettu pystyvän muodostamaan ·OH-radikaaleja Fenton-tyylisessä reaktiossa.¹⁸

Cechinel tutkimusryhmineen käytti kivihiiliesiintymän pyriittijätettä sekä käsittelemättömänä että puhdistettuna Reactive Blue 21 -väriaineen poistoon Fenton-reaktiolla. Pyriittijätteen puhdistusprosessi koostui sen liuotuksesta epäpuhtauksien poistamiseksi ensin vedessä ja sitten asetonissa, etanolissa, dikloorimetaanissa sekä bromoformissa. Liuotuksien jälkeen katalyytti pestiin vielä etanolilla. Puhdistusprosessi nosti katalyytin pyriitin (FeS_2) pitoisuutta ja laski piioksidin pitoisuutta. Sekä puhdistamaton että puhdistettu katalyytti toimivat enimmäkseen niistä liunneen raudan katalysoiman homogeenisen katalyysin avulla. Koska puhdistetulla katalyytillä oli puhdistusprosessin vuoksi puhdistamatonta katalyyttiä korkeampi rautapitoisuus, siitä liukeni nopeammin suurempi määrä rautaa, joten se myös toimi hieman puhdistamatonta katalyyttiä nopeammin. Puhdistamaton katalyytti poisti 93 % väristä 90 minuutissa, jolloin siitä liukeni 5 mg/ rautaa, kun taas puhdistettu poisti 92 % väristä 40 minuutissa, jolloin siitä liukeni 16 mg/l rautaa. Tehokkuus ei kuitenkaan puhdistetulla katalyytillä kasvanut, sillä rautaa liukeni yli Fenton-reaktion tarpeen ja raudan nopean liukenemisen takia myös katalyytin uudelleenkäyttö seuraavissa katalyysisykleissä vaikeutui. Puhdistamaton katalyytti oli siis parempi vaihtoehto, sillä se oli paljon ekologisempi ja halvempi valmistaa, mutta toimii silti todella tehokkaasti (98 % väripoisto 3,5 h:ssa). Katalyytin toiminta Fenton-reaktiossa on esitetty kuvassa 6.^{28,29}



Kuva 6. Pyriittijätekatalyytin toiminta Reactive Blue 21 -väriaineen poistossa Fenton-reaktiolla.²⁸

Mashayekh-Salehi tutkimusryhmineen valmisti pyriittipohjaisen nanokatalyytin rautakaivoksen jätepyriitistä. Pyriitti käsiteltiin ensin jauhamalla ja seulomalla se alle 50 µm partikkelikokoon. Sitten se puhdistettiin epäpuhtauksista ultraäänellä ja hapettuneesta pinnasta 0,5 M typpihapolla. Lopuksi pyriitti jauhettiin pienemmäksi, huuhdeltiin vedellä ja etanolilla loppujen epäpuhtauksien poistamiseksi ja kuivattiin. Myös tätä katalyyttiä käytettiin hajottamaan antibioottia malliliuoksesta Fenton-tyylisellä reaktiolla, tällä kertaa tetrasykliiniä. Optimiolosuhteissa pH oli 4, käytettiin 50 mg/l tetrasykliiniliuosta, 5 mmol/l vetyperoksidia ja 1 g/l pyriittiä. Tällöin 85 % antibiootista mineralisoitui 60 minuutissa ja 96 % 120 minuutissa. Katalyytti toimi hyvin eli poisti yli 90 % antibiootista neljän katalyysisyklin ajan 120 minuutin reaktioajoilla, vaikka rautaa liukenikin liuokseen hieman joka kierroksella. Katalyytti toimi yhtä hyvin myös yleisten hanaveden epäpuhtauksien eli kloorin, nitraatin ja sulfidin läsnä ollessa malliliuoksessa. Mashayekh-Salehi tutkimusryhmineen päätteli, että katalyytin teho aiheutui korkeasta puhtaan pyriitin pitoisuudesta.³⁰

Nguyen tutkimusryhmineen valmisti Fe³⁺-muokatun rikastushiekkamalmikatalyytin. Valmiiksi 27 m-% rautaa sisältävä rikastushiekkamalmi saatiin tutkimukseen kaivosjätteenä. Ensinnäkin malmi murskattiin ja jauhettiin, ja sitten muokattiin 0, 5, 10, 15 tai 20 m-% FeCl₃-liuoksessa liuottamalla. Lopuksi katalyytit kuivattiin, murskattiin ja seulottiin alle 0,5 µm partikkelikokoon. Katalyytillä poistettiin orgaanisia väriaineita eli metyleenisinistä ja rodamiini b:tä malliliuoksista. Väriaineiden hajoaminen johtui pääasiassa heterogeenisestä Fenton-reaktiosta, mutta myös adsorptiota ja homogeenistä Fenton-reaktiota tapahtui.

Katalyytin muokkaus lisäsi sen huokoisuutta ja mahdollisti siten epäpuhtauksien adsorboitumisen katalyytin pinnalle, mikä paransi käsiteltävien yhdisteiden hajoamista. Katalyytti sisälsi hematitiittiä ja magnetiittiä, jonka vuoksi se oli myös magneettinen. Optimiolosuhteissa 100 % metyleenisinisestä ja rodamiini b:stä poistui liuksesta 60 minuutissa, kun käytettiin katalyyttiä, johon oli lisätty 15 % rautaa. Katalyytti oli stabiili kolmen peräkkäisen katalyysisyklin ajan, eikä siitä liennut liian paljon rautaioneja käsiteltävään liukseen.¹⁹

Taulukko 3. Kaivosteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioilla.

Katalyytti	Sivuvirta	Sivuvirran pääkoostumus	Sivuvirran käsittely	Katalyytin käyttökohde	Lähde
Kaivosylijäämäkatalyytti	Rautakaivoksen sylijäämä Brasilialaisesta kaivosyrityksestä	25 % Fe ₂ O ₃ , 8 % CeO ₂ , hieman P ₂ O ₅ , SiO ₂ ja TiO ₂	Kuivaus	(Valo-)Fenton-reaktiolla STZ ja SMZ antibioottien hajotus vesiliuoksessa	18
Puhdistamaton ja puhdistettu pyriittikatalyytti	Pyriittijäte brasilialaisesta kivihiiliesiintymästä	42 % S, 36 % Fe, 8 % SiO ₂ ja 3 % Al ₂ O ₃	Puhdistamattomalle ei käsittelyä Puhdistetulle erotus tiheyden perusteella bromoformissa, liuotus vedessä ja orgaanisissa liuottimissa sekä pesu etanolilla	(Homogeenisellä) Fenton-reaktiolla Reactive Blue 21-väriaineen poisto malliliuoksesta	28
Pyriittipohjainen nanokatalyytti (FeS ₂)	Ylijäämä iranilaisesta rautakaivoksesta	67 % SO ₃ , 29 % Fe ₂ O ₃ ja 3 % SiO ₂	Jauhettiin, puhdistettiin käsittelemällä ultraäänellä ja typpihapolla, jauhettiin pienemmäksi, huuhdeltiin vedellä ja etanolilla ja kuivattiin	Fenton-tyylisellä reaktiolla, tetrasykliinin antibiootin hajotus malliliuoksessa	30
Fe ³⁺ muokattu rikastushiekkamalmin katalyytti.	Rautapitoinen rikastushiekkamalmin kiinteästä kaivosjätteestä Vietnamista	54 m-% C, 27 m-% Fe, 15 m-% S ja 3 m-% Si	Murskattiin, jauhettiin partikkelikokoon <0,25 mm ja muokattiin 0, 5, 10, 15 tai 20 % FeCl ₃ -liuoksessa liuottamalla, kuivattiin, murskattiin ja seulottiin partikkelikokoon <0,5 µm	Heterogeenisellä Fenton-reaktiolla orgaanisten väriaineiden (metyleenisininen ja rodamiini b) poisto malliliuoksista	19

3.4 Kupariteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioissa

Kupariteollisuuden sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä on listattuna taulukossa 4. Arzate-Salgado tutkimusryhmineen arvioi kupariteollisuuden kuonan toimivuutta Fenton-tyylisenä valokatalyyttinä diklofenaakkinimisen lääkeaineen poistoon malliliuoksesta. Tutkimuksessa arvioitiin kuparikuonan lisäksi myös teräskuonan toimivuutta katalyyttinä, mutta sen arviointi keskeytettiin, sillä rautakuonasta valmistettu katalyytti ei toiminut tarpeeksi tehokkaasti verrattuna kuparikuonasta valmistettuun katalyyttiin. Tämä johtui siitä, että rautakuona sisälsi kuparikuonaa vähemmän rautaa ja rautakuonalla oli kuparikuonaa suurempi kielletty energiavyö (engl. band gap). Mitä suurempi puolijohdevalokatalyyttien kielletty energiavyö on, sitä vaikeampi fotonien on virittyä valenssivyöltä johtamisvyölle eli katalyytin toimia. Koska kuparikuona sisälsi valmiiksi aktiivisia metallioksideja, sen käsittely katalyytiksi oli myös yksinkertainen. Aluksi kuona jauhettiin ja seulottiin alle 37 µm partikkelikokoon. Sitten kuona pestiin vedellä ja epäpuhtaudet eli pöly ja muu hienomateria eroteltiin sentrifugoimalla, sillä ne jäivät vesifaasiin. Käsittely toistettiin, kunnes vesi oli kirkasta. Lopuksi katalyytti kuivattiin 100 °C:ssa. Diklofenaakin poiston valokatalyyttikokeet suoritettiin Xenonlampun alla, ravistuksessa ja keskilämpötilassa 35 °C, jolloin kaikki diklofenaakki poistui 90 minuutissa ja 57 % siitä mineralisoitui TOC-mittauksen perusteella. Reaktioliemen toksisuus lisääntyi kuitenkin 65 %, sillä diklofenaakin hajoamistuotteet olivat sitä myrkyllisempiä. Jos reaktioaikaa kuitenkin jatkettiin kestävämpään 300 min, mineralisaatio nousi 87 %:iin ja toksisuus laski 70 %.^{31,32}

García-Estrada tutkimusryhmineen käytti kuparisulattamon kuonaa tiabendatsoli (engl. thiabendazole, TBZ) nimisen torjunta-aineen hajotukseen jätevedestä. Kuona käsiteltiin vain jauhamalla ja seulomalla se alle 37 µm partikkelikokoon. TBZ:n hajotus tehtiin heterogeenisellä UV-Fenton reaktiolla käyttäen aitoa auringonvaloa. Koe tehtiin kolmelle eri liuokselle. Ensimmäisenä pelkälle TBZ:n malliliuokselle. Toiseksi jäteveden malliliuokselle, jonka liuenneen orgaanisen hiilen -pitoisuus (engl. dissolved organic carbon, DOC) oli 20 mg/l ja joka valmistettiin sekoittamalla 7 mg/l NaCl, 60 mg/l CaSO₄·2H₂O, 60 mg/l MgSO₄, 4 mg/l KCl, 4 mg/l CaCl₂·H₂O 6 mg/l ureaa, 32 mg/l peptonia ja 22 mg/l kaupallista lihauutetta. Kolmanneksi UV-Fenton hajotus suoritettiin espanjalaisen jätevedenpuhdistamon todelliselle jätevedelle, jonka alkuperäinen epäorgaaninen kokonaishiilipitoisuus (engl. total inorganic carbon, TIC) oli laskettu ensin rikkihapolla jäteveden yleiselle tasolle eli noin 50 mg/l. Optimi-olosuhteissa malliliuoksista voitiin

poistaa kaikki TBZ viidessä minuutissa ja todellisestakin jätevedestä saatiin poistettua 90 % TBZ:sta 120 minuutissa. Optimi-olosuhteissa TBZ:n poisto pysyi myös yli 80 % viiden peräkkäisen katalyysisyklin ajan. Katalyytin teho aiheutui sen korkeasta rautaoksidipitoisuudesta.⁶

Solís-López tutkimusryhmineen tutki kuparitehtaan liekkisulatusuuniprosessista saadun kuparikuonan toimivuutta valokatalyyttinä Fenton-tyyppisessä vedenpuhdistusreaktiossa. Kuona sisälsi valmiiksi 90 % Fe_2SiO_4 -kristallirakennetta, joten sillä oli tarvittavat fysikaaliskemialliset, optiset sekä valokatalyyttiset ominaisuudet valokatalyytiksi. Kuparikuona käsiteltiin lyhyesti vain jauhamalla ja seulomalla se 40–150 μm partikkelikokoon sekä pesemällä se vedellä, kunnes huuhteluveden pH oli neutraali. Lopuksi kuona kuivattiin vielä 100 °C:ssa. Katalyytillä katalysoitiin synteettisen jäteveden desinfiointia käyttäen Ascaris suum -nimisen siassa asuvan madon munia sisältävää suolaliuosta. Xenonlamppua apuna käyttäen saatiin inaktivoitua vain 58 % munista. Jotta poistoprosentti saataisiin korkeammaksi, pitäisi prosessille selvittää seuraavaksi sen optimiolosuhteet.³³

Huanosta-Gutiérrez tutkimusryhmineen valmisti kuparitehtaan kuparikuonasta katalyytin vain jauhamalla ja seulomalla sen partikkelikokoon 44–149 μm . Kuona sisälsi 36 m-% Fe ja 1 m-% Cu. Katalyytillä testattiin fenolin poistoa malliliuoksesta AOP-reaktiolla, käyttäen vetyperoksidia hapettimena. Fenolin poisto kokonaan kesti UV-valolla 30 min ja ilman sitä 90 min. Ensimmäisen 30 min aikana katalyytistä ei vielä liennut yhtään rautaioneita reaktioluokseen, eikä systeemin toksisuustaso myöskään noussut korkeammaksi. Sen sijaan 30 min aikana liukeni hieman kuparia eli reaktio oli heterogeenisen katalyyysin lisäksi myös osittain homogeeninen. Jos taas reaktioaikaa jatkettiin 30 minuuttia pidemmäksi, myös puolet TOC-pitoisuudesta saatiin poistettua. Tällöin fenolin hajoamistuotteet kuitenkin nostivat liuoksen toksisuustason lähtötasoa korkeammaksi. Katalyytin tehokkuuteen vaikutti liunneen kuparin lisäksi todennäköisesti myös sen sisältämä MgFe_2O_4 .³⁴

Kaikki edellä käsitellyt kupariteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit voitiin käsitellä vain minimaalisesti ennen käyttöä. Ne toimivat silti hyvin ja saavuttivat korkeita poistoprosentteja sisältämiensä rautayhdisteiden vuoksi.

Taulukko 4. Kupariteollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioilla.

Katalyytti	Sivuvirta	Sivuvirran pääkoostumus	Sivuvirran käsittely	Katalyytin käyttökohde	Lähde
Kuparikuona valokatalyytti	Kupariteollisuuden metallurgiset jätteet	61 m-% Fe ₂ O ₃ , 26 m-% SiO ₂ , 4 m-% Al ₂ O ₃ , 2 m-% Zn ja 2 m-% Cu	Jauhettiin ja seulottiin partikkelikokoon <37 µm, sentrifugoitiin vesiliuoksessa pölyn poistamiseksi ja kuivattiin	Fenton-tyylisellä valokatalyytti reaktiolla diklofenaakki-lääkeaineen poisto malliliuoksesta	31
Heterogeeninen Fenton-tyylinen katalyytti	Meksikolaisen kuparisulattamon kuona	59 m-% Fe ₂ O ₃ , 26 m-% SiO ₂ , 4 m-% Al ₂ O ₃ , 1 m-% SO ₃ ja 1 m-% K ₂ O	Jauhettiin ja seulottiin <37 µm partikkelikokoon	UV-Fenton-reaktiolla torjunta-aineen TBZ hajotus malliliuoksesta, mallijätevedestä ja oikeasta jätevedestä	6
Fenton-tyylinen valokatalyytti	Kuparikuona meksikolaisen kuparitehtaan liekkisulatusuuni-prosessista kuonanpoistokentältä	56 m-% Fe ₂ O ₃ 26 m-% SiO ₂ ja 5 m-% Al ₂ O ₃	Jauhettiin, seulottiin partikkelikokoon 40–150 µm, pestiin neutraaliin pH:een vedellä ja kuivattiin	Heterogeenisen Fenton -prosessin avulla synteettisen <i>Ascaris suum</i> -munia sisältävän jäteveden desinfiointi	33
Kuparikuonakatalyytti	Kuparikuona metallurgisesta kuparitehtaasta Meksikosta	Fe ₂ SiO ₄ , MgFe ₂ O ₄ ja SiO ₂	Jauhettiin ja seulottiin partikkelikokoon 44–149 µm	(Valo)Fenton reaktiolla Fenolin poisto malliliuoksesta	34

3.5 Lentotuhka Fenton-reaktioiden katalyytteinä vedenpuhdistuksessa

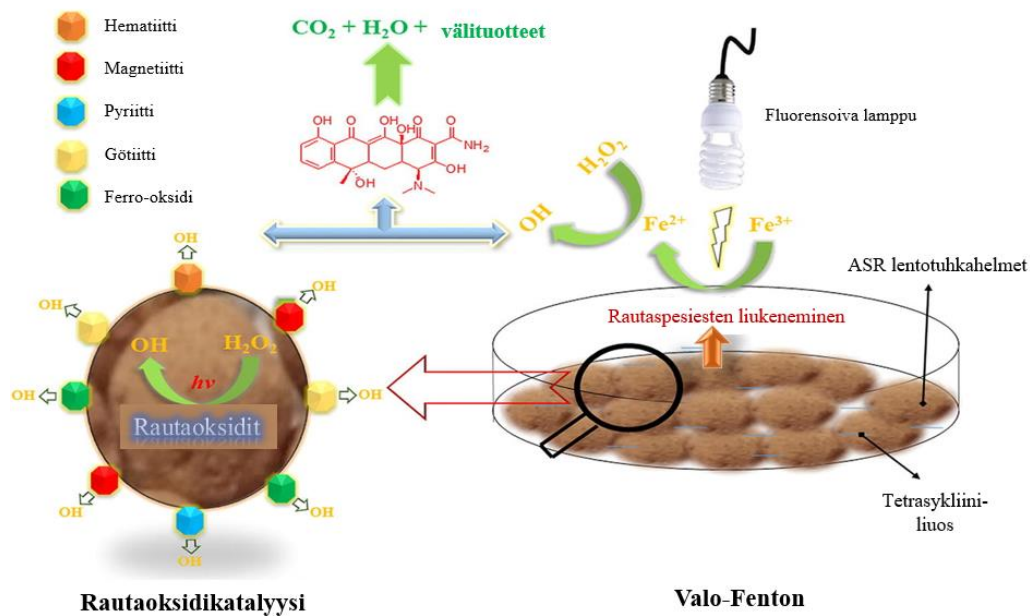
Lentotuhkasta valmistettuja katalyyttejä on listattuna taulukossa 5. Grassi tutkimusryhmineen valmisti valokatalyytin lämpövoimalan lentotuhkasta. Lentotuhka kuivattiin ja seulottiin alle 105 µm partikkelikokoon. Se sisälsi noin 4 m-% hematiittia, joka oli tarpeeksi Fenton-reaktion katalysoimiseksi. Rauta oli katalyytissä myös homogeenisesti jakautunutta. Katalyyttiä käytettiin Procion red HE7B -nimisen väriaineen poistoon malliliuoksesta valo-Fenton-reaktiolla, fluoresoivan lampun avulla. Reaktiossa saatiin poistettua 94 % väristä 60 minuutissa ja 85 % TOC-pitoisuudesta 240 minuutissa. Katalyytti pysyi myös stabiilina ja aktiivisena viiden katalyysisyklin ajan.³⁵

Zhang tutkimusryhmineen valmisti lämpövoimalan lentotuhkasta happokäsitellyn katalyytin. Lentotuhka seulottiin ensin alle 150 µm partikkelikokoon ja käsiteltiin sitten sekoittamalla 1 M typpihapossa neljän tunnin ajan. Lopuksi materiaali suodatettiin ja kuivattiin. Happokäsittely liuotti alkalimetallioksideja lentotuhkan pinnalta, joka nosti katalyytin kokonaishuokostilavuutta, pienensi yksittäisten huokosten halkaisijaa ja laski sen pH-tasoa alemmaksi, tehden siitä tehokkaamman Fenton-katalyytin. Katalyyttiä käytettiin katalysoimaan heterogeeninen Fenton-tyylinen reaktio p-nitrofenolin poistamiseksi malliliuoksesta. Optimiolosuhteissa 98 % p-nitrofenolista poistui liuoksesta 40 minuutissa pH-arvossa 2. pH-taso voitiin pitää lähempänä neutraalia eli pH-arvoa 5, jos reaktioaika nostettiin 14 tuntiin. Alhaisessa pH:ssa rautaa liukeni enemmän, mutta se ei juurikaan osallistunut homogeeniseen katalyysiin. Suuri raudan liukenemisen määrä laski katalyytin uudelleenkäytön mahdollisuutta. Tämä ongelma voitaisiin ratkaista käyttämällä korkeampaa katalyysimäärää ja lyhyempää reaktioaikaa.³⁶

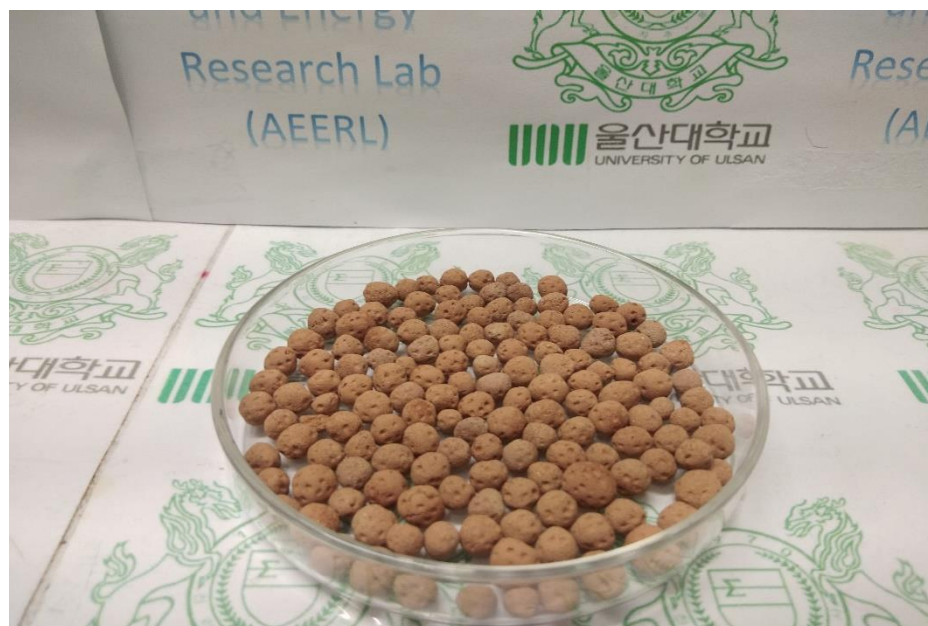
Rajput tutkimusryhmineen käytti lämpölaitokselta saatua lentotuhkaa, valimohiekkaa (engl. Foundry Sand) sekä niiden yhdistelmää heterogeenisen auringonvalo-Fenton reaktion katalyyttinä. Niillä katalysoitiin Reactive Black 5 -väriaineen hajottamista malliliuoksesta. Lentotuhka sisälsi paljon alumiinia ja valimohiekka sisälsi paljon rautaa, mitkä voivat kummatikin toimia valo-Fenton katalyysissä. Kumpikaan materiaaleista ei myöskään sisältänyt raskasmetalleja, joten materiaaleja ei käsitelty mitenkään ennen niiden käyttöä. Pelkkä lentotuhka poisti 93 % väristä 15 minuutissa ja hajotti 90 % väriaineesta 30 minuutissa. Pelkkä valimohiekka poisti taas 90 % väristä 45 minuutissa ja hajotti 90 % väriaineesta 70 minuutissa. Optimiolosuhteissa, materiaaleja yhdistämällä suhteessa 10:1 valimohiekka:lentotuhka, jopa 99 % väriaineesta hajosi ja tapahtui myös 99 % värinpoisto.³⁷

Wang tutkimusryhmineen valmisti kivihiilipolttoisen lämpölaitoksen hiililentotuhkasta katalyytin. Lentotuhkan pintaa muokattiin neljällä eri tavalla: rikkihappokyllästyksellä, natriumhydroksidikyllästyksellä, lämpökäsittelyllä ja ultraäänikäsitteilyllä. Näistä paras muokkaustapa oli rikkihappokäsittely, sillä siten käsitelty katalyytti poisti p-nitrofenolia parhaiten eli 98 % malliliuoksesta mikroaaltoavustetussa Fenton-reaktiossa. Happokäsittelyssä lentotuhka pidettiin 1 h ajan 0,5 M rikkihapossa, 35 °C lämpöisessä vesihauteessa ja sekoituksessa. Sen jälkeen katalyytti erotettiin liuoksesta sentrifuugin avulla ja pestiin vedellä, kunnes huuhteluvesi oli neutraalia sekä lopuksi kuivattiin. Katalyytti poisti myös yli 90 % p-nitrofenolista kolmen katalyysisyklin ajan. Happokäsittely paljasti katalyytin pinnan aktiiviset kohdat ja poisti pinnan emäksisiä metallioksideja (mutta myös rautaoksidipitoisuus laski 8 %:sta 7 %:iin). Happokäsiteltyä katalyyttiä käytettiin myös mikroaaltoavustetussa Fenton reaktiossa todelliselle orgaaniselle koksausjätevedelle. Jätevesi oli kemiallisesta hiiliyrityksestä, se oli esikäsitelty biokemiallisesti ja sen COD-pitoisuus oli 178 mg/l. Maksimi COD poistoprosentti oli 61 %, eli alhaisempi kuin pelkän p-nitrofenolin, mutta se oli kuitenkin tarpeeksi korkea täyttääkseen koksauksen kemianteollisuuden epäpuhtauksien päästöstandardin (GB16171–2012).⁷

Bansal tutkimusryhmineen valmisti katalyyttihelmiä polttolaitoksen autosilppurijäännöksen (engl. automobile shredder residue, ASR) lentotuhkasta. Katalyytin koostumus ja toiminta näkyy kuvassa 7. Katalyyttihelmet valmistettiin lisäämällä sidosmateriaaliksi savea suhteessa 1:1, jonka jälkeen se kalsinoitiin 700 °C:ssa kaksi tuntia ja lopuksi jäädytettiin vesihauteessa yön yli. Kalsinointi 700 °C:ssa lisäsi metallioksidien määrää materiaalissa. Katalyytillä tehtiin valo-Fenton tyylinen prosessi tetrasykliinin hajottamiseksi malliliuoksesta. Reaktioon osallistui katalyytin lukuisten rautaoksidien lisäksi myös liuenneet rautaspesieokset. Yleensä Fenton-reaktion teho laskee, kun pH on yli kolme, sillä liuenneutta rautaa saostuu epäaktiiviseksi hydratoituiksi oksihydroksideiksi ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Tutkimuksessa reaktio toimi kuitenkin parhaiten neutraalissa pH:ssa. Optimioloissa maksimipoistoprosentti eli 86 % saavutettiin viidessä tunnissa. Helmet pysyivät stabiilina kymmenen katalyysisyklin ajan. Helmet näkyvät kuvassa 8.³⁸



Kuva 7. Rautaa sisältävien katalyyttihelmien toiminta p-nitrofenolin hapettamisessa Fenton-reaktiolla.³⁸

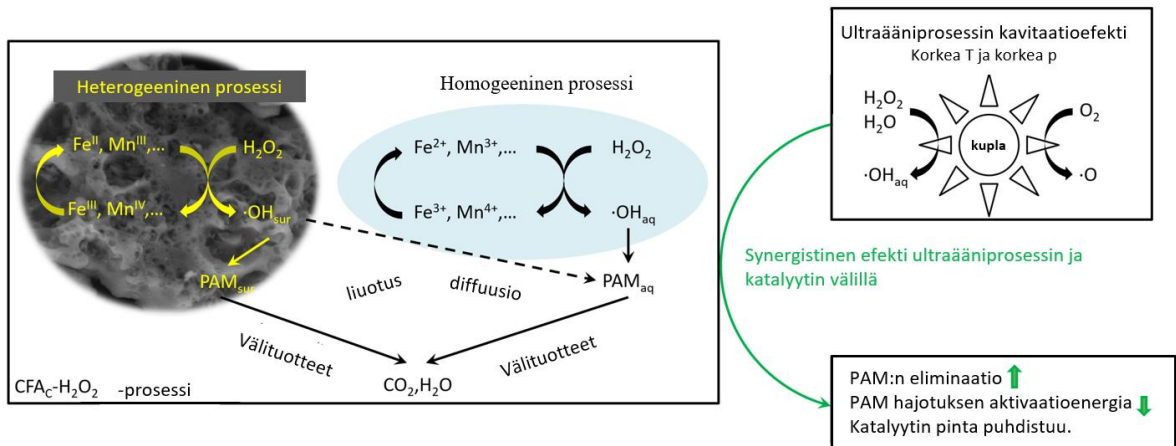


Kuva 8. Savesta ja lentotuhkasta valmistettuja katalyyttihelmiä.³⁸

Ramírez-Franco tutkimusryhmineen käytti termosähköiseltä yhtiöltä hiilenpoltosta ylijäänyttä lentotuhkaa valokatalyyttinä. Lentotuhkaa ei käsitelty ennen käyttöä millään tavalla. Valo-Fenton reaktio amoksisilliinin (antibiootti) poistamiseksi malliliuoksesta

tehtiin neutraalissa pH:ssa. Korkein poistoprosentti oli vain 36 %, joka on alhainen verrattuna muihin kirjallisuuden poistoprosentteihin amoksisilliinille sekä muihin tämän pro gradu -tutkielman poistoprosentteihin antibiooteille. Toisaalta reaktion olosuhteita ei vielä optimoitu tutkimuksessa. Katalyytti oli stabiili, sillä siitä ei liuennut rautaa liuokseen.²⁰

Wang tutkimusryhmineen valmisti happomuokatun lentotuhkakatalyytin. Lentotuhka saatiin lämpölaitokselta. Happokäsittely tehtiin sekoittamalla lentotuhkaa 2 M rikkihappoliuoksessa 24 h ajan, jonka jälkeen se vakuumsuodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin. Katalyytillä tehtiin ultraääniavustettu Fenton-tyylinen reaktio polyakryyliamidin (engl. polyacrylamide, PAM) poistamiseksi. Optimiolosuhteissa 96 % PAM:sta poistui 80 minuutissa. Ultraääniavustuksen käyttö nosti sekä PAM:n poistoprosenttia että reaktioliuokseen liukenevan raudan määrää. Raudan liukeneminen edesauttoi homogeenistä katalyysia sekä katalyytin uudelleenkäytössä laskee hieman sen tehokkuutta. PAM:N poistoprosentti pysyi kuitenkin yli 92 %:ssa kuuden katalyysisyklin ajan. Katalyytin ehdotettu toimintamekanismi näkyy kuvassa 9. Katalyytin rauta ja mangaani toimivat hapetuspelkistysykyissä sekä katalyytin pinnalla että liuoksessa ja muodostivat siten $\cdot\text{OH}$ -radikaaleja. Nämä radikaalit hapettivat PAM:n. Ultraäänen aiheuttama kavitaatioefekti taas puhdisti katalyytin pinnan ja laskee sen hajottamisreaktion aktivaatioenergiaa.⁸



Kuva 9. Happomuokatun lentotuhkakatalyytin ehdotettu toimintamekanismi ultraääniavustetussa Fenton-reaktiossa PAM:n poistamiseksi.⁸

Taulukko 5. Lentotuhkasta valmistetut katalyytit ja niiden käyttö vedenpuhdistuksessa Fenton-reaktioilla.

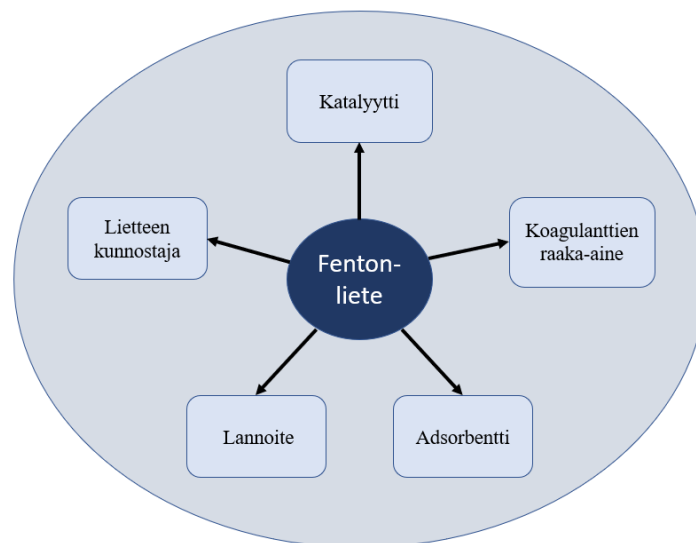
Katalyytti	Sivuvirta	Sivuvirran pääkoostumus	Sivuvirran käsittely	Katalyytin käyttökohde	Lähde
Lentotuhkakatalyytti	Lentotuhka brasilialaisesta lämpövoimalasta.	65 m-% SiO ₂ , 24 m-% Al ₂ O ₃ , 4,1 m-% Fe ₂ O ₃ 2 m-% CaO, 2 m-% K ₂ O ja 1 m-% MgO	Kuivattiin ja seulottiin <150 µm partikkelikokoon	Valo-Fenton-reaktiolla Procion red HE7B -väriaineen poisto malliliuoksesta	35
Happoaktivoitu lentotuhkakatalyytti	Lentotuhka kiinalaisesta lämpövoimalasta	57 m-% SiO ₂ , 10 m-% CaO, 10 m-% Al ₂ O ₃ ja 5 m-% Fe ₂ O ₃	Seulottiin <150 µm partikkelikokoon, käsiteltiin typpihapolla, suodatettiin ja kuivattiin	Heterogeeninen Fenton-tyylinen reaktio <i>p</i> -nitrofenolin poistamiseksi malliliuoksesta	36
Lentotuhka- ja valimohiekkakatalyytit	Lentotuhka ja valimohiekka intialaisesta lämpölaitoksesta	Lentotuhka: 56 m-% O, 22 m-% Si, 18 m-% Al, 1 m-% Ti ja 1 m-% Fe Valimohiekka: 59 m-% Si, 23 m-% Fe, 8 m-% Al, 3 m-% Cu, 2 m-% Na, 1 m-% Ca, 1 m-% Ti ja 1 m-% Mg	Ei käsitelty	Heterogeeninen valo-Fenton reaktio Reactive Black 5 -väriaineen hajottamiseksi malliliuoksesta	37
Hiililentotuhkakatalyytti	Hiililentotuhka kiinalaisesta kivihiihpoltoiselta lämpölaitoksesta	46 m-% SiO ₂ , 31 m-% Al ₂ O ₃ , 8 m-% Fe ₂ O ₃ , 5 m-% K ₂ O, 3 m-% TiO ₂ ja 2 m-% CaO	Käsiteltiin 1 h 0,5 M rikkihapossa, erotettiin sentrifuugilla, pestiin vedellä, kunnes neutraali ja kuivattiin	Mikroaaltoavustettu Fenton reaktio oikealle orgaaniselle jätevedelle	7
Lentotuhkahelmet	Autosilppurijäänöksen lentotuhka korealaiselta polttolaitoksesta	58 m-% O, 18 m-% Si, 11 m-% C, 5 m-% Al ja 4 m-% Fe	Valmistettiin helmet lisäämällä sidosmateriaaliksi savea 1:1 suhteessa sekä kuumennettiin 700 °C 2 h, jäädytys vesihauteessa yön yli	Valo-Fenton tyylinen prosessi tetrasykliinin hajottamiseksi malliliuoksesta	38
Valo-Fenton katalyytti	Hiilenpolttoylijäämä lentotuhka termosähköiseltä yhtiöltä Kolumbiasta	52 m-% SiO ₂ , 26 m-% Al ₂ O ₃ , 9 m-% Fe ₂ O ₃ ,	Ei käsitelty	Valo-Fenton reaktio amoksisilliinin (antibiootin) poistamiseksi malliliuoksesta	20

		1 m-% TiO ₂ ja 1 m-% K ₂ O			
Happomuokattu lentotuhkakatalyytti	Lentotuhka kiinalaiselta lämpölaitokselta	51 m-% SiO ₂ , 25 m-% Al ₂ O ₃ , 8 m-% Fe ₂ O ₃ , 5 m-% CaO, 3 m-% K ₂ O ja 2 m-% TiO ₂	Sekoitettiin 2 M rikkihappoliuoksessa 24 h, vakuumisuodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin	Ultraääni Fenton-tyylinen reaktio polyakryyliamidin poistamiseksi	8

3.6 Katalyyttien uudelleenkäyttö

Fenton-katalyyttejä voidaan käyttää uudelleen katalyytteinä, kunhan ne voidaan erottaa reaktioseoksesta ja niiden aktiivisuus ja stabiilisuus pysyvät hyvänä. Erottaminen heterogeenisille katalyyteille onnistuu helposti suodattamalla, tai paljon rautaa sisältäville magneettisille katalyyteille myös magneettisella erotuksella. Katalyytti voidaan myös huuhdella ja kuivata tai jopa kalsinoida ennen sen uudelleenkäyttöä seuraavassa katalyyttisyklissä.³ Suurin osa aiemmissa kappaleissa käsitellyistä katalyyteista oli heterogeenisiä ja ne voitiin käyttää uudelleen useassa katalyyttisyklissä. Artikkeleissa ei kuitenkaan pohdittu, mitä katalyytille tehdään, kun se ei enää toimi tehokkaana katalyyttinä.

Homogeenisestä Fenton-prosessista jälkeenjäävä Fenton-liete (engl. Fenton Sludge) luokitellaan vaaralliseksi jätteeksi, ja se sisältää suuria määriä rautaa ja orgaanisia epäpuhtauksia. Esimerkiksi Wang tutkimusryhmineen selvitti Fenton-lietteen mädätystä (engl. anaerobic digestion) ja lietteen sisältämien humushappojen roolia siinä. Mädätysprosessi muunsi 90 % rauta(III) muotoon rauta(II) ja poisti 39 % polysyklisistä aromaattisista hiilivedyistä (engl. polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH). Fenton-lietteen koostumus on monimutkainen; se sisältää $\text{Fe}(\text{OH})_3$, orgaanisia aineita, raskasmetalleja, mikro-organismeja, sakan epäpuhtauksia ja vettä. Sen uudelleenkäyttö keskittyy kuitenkin rautapitoisuuden hyödyntämiseen. Yksi vaihtoehto lietteen käsittelylle on kuivata se, ja muuttaa se korkean lämpötilan avulla magnetiitiksi. Kuvassa 12 näkyy muita mahdollisia jatkokäyttökohteita eli käyttö adsorbenttina, katalyyttinä, lietteen kunnostajana, lannoitteena tai koagulanttien raaka-aineena.^{11,39}



Kuva 10. Fenton-lietteen mahdollisia uudelleenkäyttökohteita.³⁹

4 YHTEENVETO

Tässä työssä oli tarkoitus tutkia teollisuuden rautapitoisista sivuvirroista valmistettuja katalyyttejä; niiden valmistusprosessia, niiden katalysoimia reaktioita sekä sitä, toimiko katalyytti ja mistä tulokset katalyysireaktiolle johtuivat. Katalyyttejä valmistettiin muun muassa lentotuhkasta sekä teräs-, kupari- kaivos- sekä itse vedenpuhdistusteollisuuden sivuvirroista. Sivuvirtojen käsittely riippui luonnollisesti kyseisen sivuvirran koostumuksesta, mutta useimmat sivuvirrat sisälsivät jo valmiiksi katalyysireaktiossa aktiivisesti toimivia rautaoksideja, kuten hematiittia ja magnetiittia. Teollisuuden sivuvirtojen käsittely oli tämän vuoksi useissa tutkimuksissa hyvin yksinkertaista, kuten jauhamista ja seulomista tai vesipesua ja kuivausta. Aika usein sivuvirtojen ylimääräiset orgaaniset aineet lisäksi poistettiin kalsinoimalla. Kalsinointi hapetti myös rautaspesieksiä aktiiviseen muotoon, jos ne eivät vielä siinä valmiiksi olleet. Myös happo- ja emäspesua hyödynnettiin epäpuhtauksien poistamiseksi. Joihinkin materiaaleihin lisättiin lisäaineiksi esimerkiksi rautaa tai kobolttia. Muutama muokkausprosessi oli myös monivaiheisempi.

Katalyyteillä katalysoitiin enimmäkseen väriaineiden ja lääkeaineiden hapetusreaktiota, mutta myös muutamien muiden orgaanisten aineiden sekä todellisten orgaanisen jätevesien puhdistusta. Hapetusreaktioista useimmiten käytettyjä olivat Fenton-reaktio sekä valo-Fenton-reaktio. Tutkimuksissa katalyytin toimivuutta testattiin useimmiten malliliuokseen, eikä todelliseen jätevesiliuokseen. Osasyynä voi olla Fenton-reaktion toimivuus hyvin vain happamassa ympäristössä (pH=3), kun taas jätevesi ei yleensä ole luonnollisesti tarpeeksi hapanta. Yleisesti valmistetun katalyytin toimivuutta testataan myös aluksi malliliuoksella, ennen todellisia jätevesiliuoksia, jotta epäpuhtaudet eivät häiritse katalyytin toimivuuden testausta ja tuloksia voidaan helpommin vertailla toisiinsa.

Suurin osa tutkimuksissa katalyyteista toimi erinomaisesti ja niiden optimiolosuhteet olivat suhteellisen mietoja. Vedenpuhdistuksen sivuvirroista valmistettujen katalyyttien katalysoimien reaktioiden poistoprosentit olivat hyvin korkeita sekä väriaineille että antibiooteille. Myös niiden reaktioajat olivat lyhyitä. Kaikista korkeimmat poistoprosentit eli 100 % saavutti Ayala-Duránin Ceriumia ja rautaoksidia sisältävän kaivosteollisuuden ylijäämä katalyytin antibioottien poistolla. Saman tuloksen sai Nguyenin Fe³⁺-muokatulla rikastushiekkamalmikatalyytillä väriaineiden poistolle. Myös Arzate-Salgadon aktiivisia rautaoksideja sisältävä kupariteollisuuden kuonasta valmistettu katalyytti sai saman tuloksen

lääkeaineen poistolle. Viimeisimpänä 100 % poiston saavutti myös Huanosta-Gutiérrezin kuparikuonakatalyytti fenolin poistolla.

Teollisuuden sivuvirroista valmistetut katalyytit olivat yleisesti hyvin tehokkaita sekä myös kestäviä, ja niitä voitiin käyttää uudelleen useiden katalyysikierrosten ajan. Katalyyttien toimivuuteen vaikutti useimmiten niiden korkea rautapitoisuus ja erityisesti magnetiitti tai Fe^0 -muotoinen rauta, sillä toimivat katalyytin aktiivisina kohtina. Lisäksi usealla katalyytillä oli huokoinen koostumus, korkea pinta-ala ja hieno raerakenne, jotka lisäsivät sen toimivuutta. Myös muut metallit, kuten cerium ja titaani lisäsivät muutaman katalyytin aktiivisuutta.

Useista teollisuuden sivuvirroista voidaan siis valmistaa yksinkertaisin menetelmin tehokkaita ja kestäviä katalyyttejä vedenpuhdistuksen hapetusreaktioihin. Tulevaisuudessa tutkimus voi keskittyä näiden katalyysiprosessien optimoimiseen teollisuusmittakaavaan, jotta näitä katalyyttejä voidaan saada käyttöön vedenpuhdistuslaitoksilla.

5 VIITTEET

- (1) Peter, A.; Tina, O.; Jonathan, R.; Mark, W.; Fraser, A. *Shiver & Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th Edition.; Oxford University Press: Italy, 2010.
- (2) Korotchenkov, G. S.; Védrine, J. C. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*; Metal Oxides Series; Elsevier: Amsterdam, Netherland ; Oxford, England ; Cambridge, Massachusetts, 2018.
- (3) Ribeiro, J. P.; Nunes, M. I. Recent Trends and Developments in Fenton Processes for Industrial Wastewater Treatment – A Critical Review. *Environ Res* **2021**, *197*, 110957. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.110957>.
- (4) Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; Wiley: New York, 1994; Vol. 1. edition.
- (5) de Andrade, P. M.; Dufrayer, C. R.; Ionashiro, E. Y.; de Brito, N. N. The Use of Metallurgical Waste for Heterogeneous Photo Fenton-Like Treatment of Cosmetic Effluent. *J Environ Chem Eng* **2020**, *8* (5), 104148. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104148>.
- (6) García-Estrada, R.; Esteban García, B.; Ramírez-Zamora, R. M.; Sánchez Pérez, J. A. Micropollutant Degradation by the Heterogeneous Solar Photo-Fenton Process at Circumneutral PH Using Copper Slag. *Journal of Water Process Engineering* **2020**, *38*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101562>.
- (7) Wang, N.; Jin, L.; Li, C.; Liang, Y.; Wang, P. Preparation of Coal Fly Ash-Based Fenton-like Catalyst and Its Application for the Treatment of Organic Wastewater under Microwave Assistance. *J Clean Prod* **2022**, *342*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130926>.
- (8) Wang, N.; Zhao, Q.; Li, Q.; Zhang, G.; Huang, Y. Degradation of Polyacrylamide in an Ultrasonic-Fenton-like Process Using an Acid-Modified Coal Fly Ash Catalyst. *Powder Technol* **2020**, *369*. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.052>.
- (9) Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*. 2015. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- (10) Costa, T. C.; Soares, P. A.; Campos, C. E. M.; Souza, A. A. U.; Đolić, M. B.; Vilar, V. J. P.; Souza, S. M. A. G. U. Industrial Steel Waste as an Iron Source to Promote Heterogeneous and Homogeneous Oxidation/Reduction Reactions. *J Clean Prod* **2019**, *211*, 804–817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.201>.
- (11) Heidari, B.; Soleimani, M.; Mirghaffari, N. The Use of Steel Slags in the Heterogeneous Fenton Process for Decreasing the Chemical Oxygen Demand of Oil Refinery Wastewater. *Water Science and Technology* **2018**, *78* (5), 1159–1167. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.347>.
- (12) Amorim, C. C.; Dutra, P. R.; Leão, M. M. D.; Pereira, M. C.; Henriques, A. B.; Fabris, J. D.; Lago, R. M. Controlled Reduction of Steel Waste to Produce Active

- Iron Phases for Environmental Applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 645–651. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.08.023>.
- (13) Liu, Y.; Cheng, M.; Liu, Z.; Zeng, G.; Zhong, H.; Chen, M.; Zhou, C.; Xiong, W.; Shao, B.; Song, B. Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Treatment of Rhamnolipid-Solubilized Hexadecane Wastewater. *Chemosphere* **2019**, *236*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124387>.
- (14) Li, N.; Jiang, Y.; He, Y. long; Gao, L.; Yi, Z. zhou; Zhai, F. rui; Chattopadhyay, K. Sustainable Synthesis of Multiple-Metal-Doped Fe₂O₃ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Performance from Fe-Bearing Dust. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *15*, 810–820. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.08.047>.
- (15) Jiang, Y.; Sun, L. da; Li, N.; Gao, L.; Chattopadhyay, K. Metal-Doped ZnFe₂O₄ Nanoparticles Derived from Fe-Bearing Slag with Enhanced Visible-Light Photoactivity. *Ceram Int* **2020**, *46* (18), 28828–28834. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.08.048>.
- (16) Li, N.; He, Y. long; Yi, Z. zhou; Gao, L.; Zhai, F. rui; Chattopadhyay, K. Multiple-Metal-Doped Fe₃O₄@Fe₂O₃ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Performance for Methyl Orange Degradation under UV/Solar Light Irradiation. *Ceram Int* **2020**, *46* (11). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.234>.
- (17) Zhu, S.; Xu, Y.; Zhu, Z.; Liu, Z.; Wang, W. Activation of Peroxymonosulfate by Magnetic Co-Fe/SiO₂ Layered Catalyst Derived from Iron Sludge for Ciprofloxacin Degradation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *384*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123298>.
- (18) Ayala-Durán, S. C.; Hammer, P.; Pupo Nogueira, R. F. Surface Composition and Catalytic Activity of an Iron Mining Residue for Simultaneous Degradation of Sulfonamide Antibiotics. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27* (2), 1710–1720. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06662-1>.
- (19) Nguyen, L. H.; Ngo, Q. N.; Van, H. T.; Thai, V. N.; Nguyen, T. P.; Phan Thi, K. O. Reutilization of Fe-Containing Tailings Ore Enriched by Iron(II) Chloride as a Heterogeneous Fenton Catalyst for Decolorization of Organic Dyes. *RSC Adv* **2021**, *11* (26), 15871–15884. <https://doi.org/10.1039/d1ra02939h>.
- (20) Ramírez-Franco, J. H.; Galeano, L. A.; Vicente, M. A. Fly Ash as Photo-Fenton Catalyst for the Degradation of Amoxicillin. *J Environ Chem Eng* **2019**, *7* (5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103274>.
- (21) Van, H. T.; Nguyen, L. H.; Hoang, T. K.; Nguyen, T. T.; Tran, T. N. H.; Nguyen, T. B. H.; Vu, X. H.; Pham, M. T.; Tran, T. P.; Pham, T. T.; Nguyen, H. D.; Chao, H. P.; Lin, C. C.; Nguyen, X. C. Heterogeneous Fenton Oxidation of Paracetamol in Aqueous Solution Using Iron Slag as a Catalyst: Degradation Mechanisms and Kinetics. *Environ Technol Innov* **2020**, *18*, 100670. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100670>.

- (22) Nasuha, N.; Hameed, B. H.; Okoye, P. U. Dark-Fenton Oxidative Degradation of Methylene Blue and Acid Blue 29 Dyes Using Sulfuric Acid-Activated Slag of the Steel-Making Process. *J Environ Chem Eng* **2021**, *9* (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104831>.
- (23) Nasuha, N.; Ismail, S.; Hameed, B. H. Activated Electric Arc Furnace Slag as an Effective and Reusable Fenton-like Catalyst for the Photodegradation of Methylene Blue and Acid Blue 29. *J Environ Manage* **2017**, *196*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.070>.
- (24) Nguyen, L. H.; Van, H. T.; Ngo, Q. N.; Thai, V. N.; Hoang, V. H.; Hai, N. T. T. Improving Fenton-like Oxidation of Rhodamin B Using a New Catalyst Based on Magnetic/Iron-Containing Waste Slag Composite. *Environ Technol Innov* **2021**, *23*, 101582. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101582>.
- (25) Zhu, S.; Wang, W.; Xu, Y.; Zhu, Z.; Liu, Z.; Cui, F. Iron Sludge-Derived Magnetic Fe₀/Fe₃C Catalyst for Oxidation of Ciprofloxacin via Peroxymonosulfate Activation. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *365*, 99–110. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.02.011>.
- (26) Kong, L.; Zhu, Y.; Liu, M.; Chang, X.; Xiong, Y.; Chen, D. Conversion of Fe-Rich Waste Sludge into Nano-Flake Fe-SC Hybrid Fenton-like Catalyst for Degradation of AOII. *Environmental Pollution* **2016**, *216*, 568–574. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.06.012>.
- (27) Grassi, P.; Drumm, F. C.; Georgin, J.; Franco, D. S. P.; Foletto, E. L.; Dotto, G. L.; Jahn, S. L. Water Treatment Plant Sludge as Iron Source to Catalyze a Heterogeneous Photo-Fenton Reaction. *Environ Technol Innov* **2020**, *17*. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100544>.
- (28) Cechinel, M. A. P.; de Oliveira Guidolin, T.; da Silveira, A. R.; dos Santos Tasca, J.; Montedo, O. R. K.; Arcaro, S. Coal Mining Pyritic Waste in Fenton-like Processes: Raw and Purified Catalysts in Reactive Blue 21 Dye Discoloration. *Science of the Total Environment* **2022**, *807*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150823>.
- (29) Oliveira, C. M.; Machado, C. M.; Duarte, G. W.; Peterson, M. Beneficiation of Pyrite from Coal Mining. *J Clean Prod* **2016**, *139*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.124>.
- (30) Mashayekh-Salehi, A.; Akbarmojeni, K.; Roudbari, A.; Peter van der Hoek, J.; Nabizadeh, R.; Dehghani, M. H.; Yaghmaeian, K. Use of Mine Waste for H₂O₂-Assisted Heterogeneous Fenton-like Degradation of Tetracycline by Natural Pyrite Nanoparticles: Catalyst Characterization, Degradation Mechanism, Operational Parameters and Cytotoxicity Assessment. *J Clean Prod* **2021**, *291*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125235>.
- (31) Arzate-Salgado, S. Y.; Morales-Pérez, A. A.; Solís-López, M.; Ramírez-Zamora, R. M. Evaluation of Metallurgical Slag as a Fenton-Type Photocatalyst for the Degradation of an Emerging Pollutant: Diclofenac. *Catal Today* **2016**, *266*, 126–135. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.09.026>.

- (32) Ayyub, M. M.; Rao, C. N. R. Design of Efficient Photocatalysts through Band Gap Engineering. In *Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation*; 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817836-2.00001-6>.
- (33) Solís-López, M.; Durán-Moreno, A.; Rigas, F.; Morales, A. A.; Navarrete, M.; Ramírez-Zamora, R. M. Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. *Water Reclamation and Sustainability* **2014**, 199–227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>.
- (34) Huanosta-Gutiérrez, T.; Dantas, R. F.; Ramírez-Zamora, R. M.; Esplugas, S. Evaluation of Copper Slag to Catalyze Advanced Oxidation Processes for the Removal of Phenol in Water. *J Hazard Mater* **2012**, 213–214, 325–330. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.02.004>.
- (35) Grassi, P.; Fernanda, ; Drumm, C.; Da, J.; Salla, S.; Silvestri, S.; Katia Da Boit Martinello, ; Guilherme, ; Dotto, L.; Luiz Foletto, · Edson; Sérgio, ; Jahn, L. Investigation of the Reaction Pathway for Degradation of Emerging Contaminant in Water by Photo-Fenton Oxidation Using Fly Ash as Low-Cost Raw Catalyst. *Int J Environ Res* **2020**, 14 (3), 427–438. <https://doi.org/10.1007/s41742-020-00266-1>.
- (36) Zhang, A.; Wang, N.; Zhou, J.; Jiang, P.; Liu, G. Heterogeneous Fenton-like Catalytic Removal of p-Nitrophenol in Water Using Acid-Activated Fly Ash. *J Hazard Mater* **2012**, 201–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.033>.
- (37) Rajput, H.; Verma, A.; Kaur, M.; Kaur, T.; Toor, A. P. Heterogeneous Solar Photo-Fenton Degradation of Reactive Black 5 Using Foundry Sand and Fly Ash: Value Addition to Waste. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* **2016**, 24 (2). <https://doi.org/10.3846/16486897.2015.1109517>.
- (38) Bansal, P.; Bui, T. S.; Lee, B. K. Potential Applications of ASR Fly Ash in Photo-Fenton like Process for the Degradation of Tetracycline at Neutral PH: Fixed-Bed Approach. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123509>.
- (39) Gao, L.; Cao, Y.; Wang, L.; Li, S. A Review on Sustainable Reuse Applications of Fenton Sludge during Wastewater Treatment. *Front Environ Sci Eng* **2021**. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1511-6>.