



**Adsorptiomekanismit terästeollisuuden
sivuvirroista valmistetuilla materiaaleilla**

Pilvi Pikivirta
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

ESIPUHE

Pro gradu -tutkielmassa perehdyttiin adsorptiomekanismeihin sekä erilaisiin teollisuuden sivuvirroista valmistettuihin adsorbentteihin. Tutkielman päätarkoituksena oli selvittää erityisesti terästeollisuuden sivuvirroista valmistettujen adsorbenttien ominaisuuksia sekä niiden adsorptiomekanismeja. Tutkielma on tarkoitettu täyttämään aukkoa, joka yleensä kohdistuu adsorptiomekanismeihin ja niiden yksityiskohtaisempaan tarkasteluun. Haluaisin kiittää ohjaajiani Hanna Runttia, Minja Korhosta sekä Teija Kangasta erinomaisesta työn ohjaamisesta sekä tuesta.

Oulussa 28.4.2023

Pilvi Pikivirta

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	7
2. TEORIA	8
2.1. Adsorptio	8
2.2. Adsorbenttien ominaisuudet	11
2.3. Pinnan modifiointi, aktivointi ja funktionaalisuus	12
2.4. Regenerointi	13
3. ADSORPTIOISOTERMIT JA KINETIIKKA	15
3.1. Adsorptioisotermi	15
3.1.1. Langmuirin isotermi	16
3.1.2. Freundlichin isotermi	17
3.1.3. Dubin-Raduschkevichin isotermi	18
3.1.4. Temkin isotermi.....	18
3.1.5. Bi-Langmuirin isotermi.....	19
3.1.6. Sipsin isotermi.....	19
3.2. Kinetiikka	21
3.2.1. Pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktio.....	21
3.2.2. Pseudo-toisen kertaluvun reaktio	22
3.2.3. Elovichin yhtälö	22
3.2.4. Weber-Morris malli	23
4. ADSORPTIOMEKANISMIT	25
4.1. Fysikaalinen adsorptio	25
4.1.1. Pinta-adsorptio	25
4.1.2. Sähköstaattinen adsorptio.....	26
4.2. Kemiallinen adsorptio	27
4.2.1. Ioninvaihto.....	27

4.2.2.	Pintakoordinaatio	28
4.2.3.	Pelkistyminen	29
4.2.4.	Saostuminen	30
5.	TERÄSTEOLLISUUDEN SIVUVIRROISTA VALMISTETUT ADSORBENTIT	32
5.1.	Terästeollisuuden sivuvirrat	32
5.2.	Adsorbenttien esikäsittely	34
5.3.	Adsorptiokokeet	35
6.	YHTEENVETO	39
7.	KIRJALLISUUSVIITTEET	40

LYHENNELUETTELO

PPCP	lääkeaineet (<i>engl.</i> pharmaceuticals and personal care product)
q_e	adsorbaatin määrä suhteessa adsorbentin määrään (mg/g)
b_L	adsorptiokapasiteetti, kun adsorptiokerros on täysi (l/mg)
q_m	yksikerroksisen adsorption maksimi adsorptiokapasiteetti (mg/g)
C_e	adsorberiliuoksen adsorbaatin tasapainokonsentraatio (mg/l)
k_F	Freundlichin isotermivakio
n	Freundlichin isotermivakio
β	Dubin-Raduschkevichin isotermivakio (mol^2/J^2)
ε	Polanyi potentiaali
R	kaasuvakio (J/mol K)
T	lämpötila (K)
b_T	Temkin isotermivakio
A_T	Temkin isotermin tasapainon isotermivakio
K_1, K_2	kahden adsorptiokohdan adsorptioenergiat
a	Sipsin isotermivakio
b	Sipsin isotermivakio
q_t	tasapainossa adsorboituneiden ionien määrä suhteessa adsorbentin määrään (mg/g)
k_1	pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktion vakio
t	aika (min)
k_2	pseudo-toisen kertaluvun reaktion vakio
α	alkuperäinen adsorptionopeus (mg/g min)
b_e	desorptiovakio (g/min)
k_{id}	sisäisen diffuusion nopeusvakio ($\text{mg/g min}^{0.5}$)
B	alkuperäinen adsorptio
BF	masuunikuona (<i>engl.</i> the blast furnace iron slag)
BOF	happiunikuona (<i>engl.</i> the basic oxygen furnace slag)
EAF	valokaariunikuona (<i>engl.</i> the electric arc furnace steel slag)
LF	jatkuvavalukuona (<i>engl.</i> the ladle furnace basic slag)

KUVALUETTELO

Kuva 1. Adsorptio ja desorptio	9
Kuva 2. Adsorption massansiirto vaiheet	10
Kuva 3. Adsorptioisotermit IUPAC 2015 luokittelun mukaan	16
Kuva 4. Fluori-ionin adsorptiomekanismi aktivoituun teräskuonaan	27
Kuva 5. Fosfaatin adsorptioprosessi saostumisena	30
Kuva 6. Terästeollisuudesta valmistettujen adsorbenttien adsorptiomekanismit .	31

TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. Vertailu yleisimpien käytössä olevien adsorbenttien ominaisuuksien välillä	11
Taulukko 2. Vertailu erilaisten regenerointimenetelmien välillä	14
Taulukko 3. Lista adsorptioisotermeistä	20
Taulukko 4. Kinetiikkamallit ja niiden lineaariset yhtälöt	24
Taulukko 5. Kemisorptio vs. fysisorptio	25
Taulukko 6. Erilaisten kuonien kemiallisia koostumuksia	33
Taulukko 7. Erilaisten kuonien fysikaalisia ominaisuuksia	34
Taulukko 8. Erilaisten epäpuhtauksien adsorptioprosesseja	37

1. JOHDANTO

Yhteiskunnan nopea kehitys on kiihdyttänyt luonnonvarojen kulutusta sekä lisännyt syntyvän jätteen määrää. Teräskuona on terästeollisuuden sivuvirtana syntyvää kiinteää jätettä, jota syntyy vuosittain 190–290 miljoonaa tonnia ja josta suurin osa päätyy jätteeksi kaatopaikoille. Teollisuus hyödyntää teräskuonaa rakennusmateriaalina ja nykytutkimus pyrkii löytämään teräskuonalle myös muita hyötykäyttökohteita.

Yhteiskunnan nopea kehitys ja kasvava väestö ovat heikentäneet vesien laatua. Adsorptio on yleinen vedenpuhdistusmenetelmä, jossa kiinteään materiaaliin eli adsorbenttiin kiinnittyy erilaisia epäpuhtauksia, adsorbaatteja. Adsorbenttimateriaalina käytetään yleisesti aktiivihieiltä, alumiinioksidia, silikageeliä ja zeoliitteja. Myös erilaisista luonnonmateriaaleista voidaan valmistaa biosorbenteiksi kutsuttuja adsorbentteja. Nykytutkimus on pyrkinyt löytämään terästeollisuuden sivuvirroille sovelluksia myös adsorbenttimateriaaliksi.

Tämän pro gradu -tutkielman aiheena on terästeollisuuden sivuvirroista valmistetut adsorbentit ja niiden adsorptiomekanismit. Tutkielmassa perehdytään adsorptioon ja erilaisiin adsorbentin ominaisuuksiin, kuten pinnan funktionaalisuuteen. Tutkielmassa syvennytään tarkemmin teräskuonasta valmistettuihin adsorbentteihin ja niiden ominaisuuksiin. Lopuksi tutkielmassa esitellään erilaiset adsorptiomekanismit, jotka voidaan karkeasti jakaa fysikaaliseen ja kemialliseen adsorptioon, mutta tarkemmin tarkasteltuna mekanismeja on useampia. Teräskuonan soveltuvuutta adsorbenttimateriaaliksi on tutkittu, mutta tutkimuksissa harvoin otetaan yksityiskohtaisesti kantaa siihen, millä mekanismilla adsorptio tapahtuu. Usein mekanismi tapahtuu usean mekanismin kombinaationa ja on vaikea määrittää spesifisti.

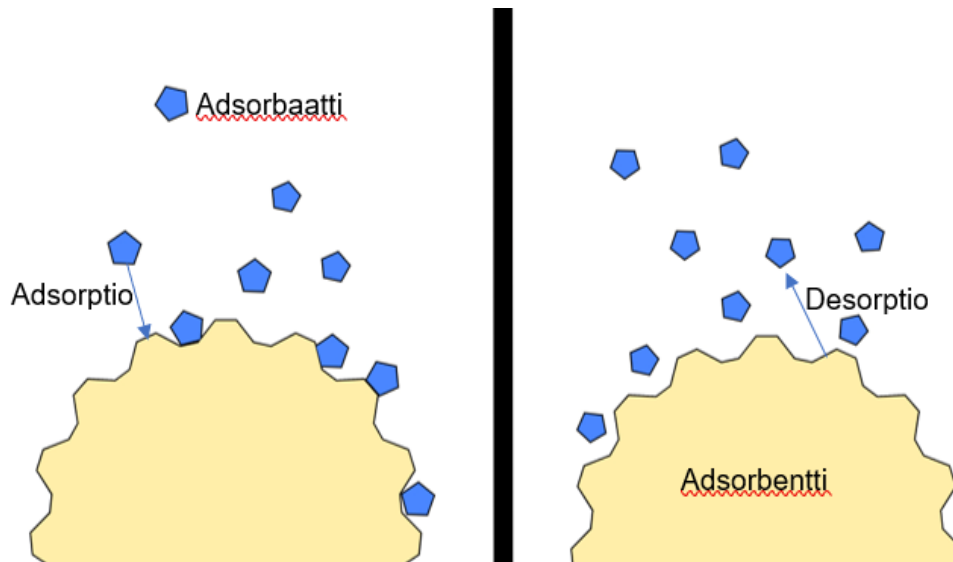
2. TEORIA

Adsorptio on yksi yleisimmistä käytössä olevista erotusmenetelmistä, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi vesien puhdistukseen. Teoriakappaleessa perehdytään adsorptioon ja sen sanastoon yleisellä tasolla, sekä erilaisiin adsorbentteihin, niiden ominaisuuksiin ja regenerointiin.

2.1. Adsorptio

Adsorptio tapahtuu kahden faasin rajapinnassa (neste-kaasu, kiinteä-kaasu, neste-neste, kiinteä-neste) pintaprosessina. Yleisimmin teollisuusmittakaavassa käytössä oleva adsorptiomenetelmä tapahtuu kiinteä-neste tai kiinteä-kaasu faasien välillä. (Dabrowski, 2001)

Adsorptiossa kiinteän aineen pintaan kiinnittynyttä partikkelia kutsutaan adsorbaatiksi ja itse ilmiötä adsorboitumiseksi. Kiinteää ainetta, johon epäpuhtaus kiinnittyy, kutsutaan adsorbentiksi. Eräiden lähteiden mukaan veden epäpuhtaudet voidaan jakaa kuuteen ryhmään: (I) raskasmetallit, (II) fenolit, (III) väriaineet, (IV) torjunta-aineet, (V) PPCPs (lääkeaineet) ja (VI) muut, kuten epäorgaaniset anionit ja hiilivedyt. (Tan & Hameed, 2017) Adsorption käänteistä prosessia, jossa adsorbaatti irtoaa adsorbentin rajapinnasta kutsutaan desorptioksi. Regenerointia tarkastellaan tarkemmin kappaleessa 2.4. (Noble & Terry, 2004) Tapahtuvia ilmiöitä on mallinnettu kuvassa 1.



Kuva 1. Adsorptio ja desorptio.

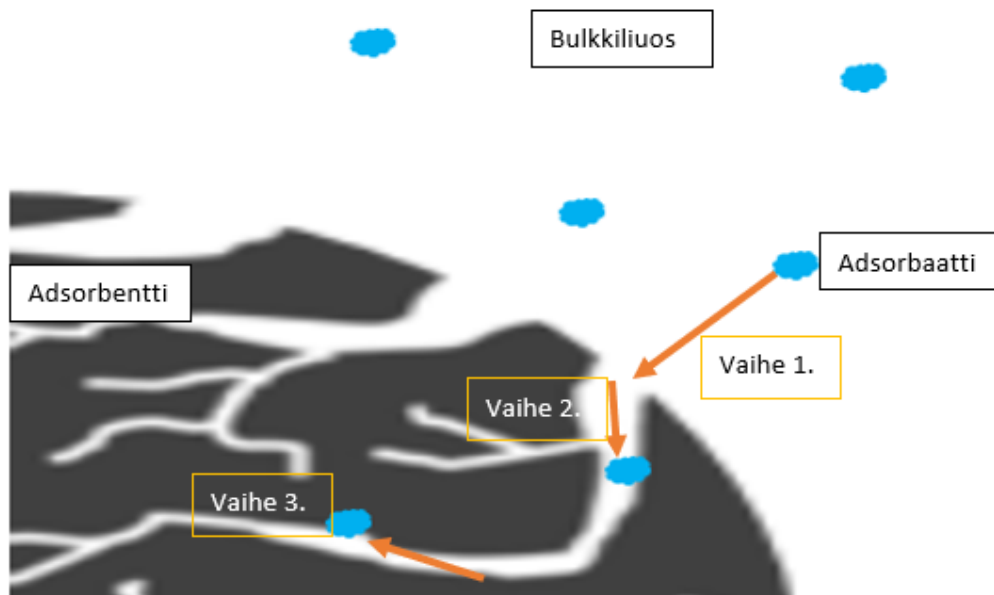
Adsorptio voidaan karkeasti jakaa fysi- ja kemisorptioon. Fysikaalinen adsorptio (fysisorptio) tapahtuu heikkojen molekyylien välisten sidosten, van der Waalsin voimien, tai sähköstaattisten voimien johdosta. Sähköstaattiset voimat sisältävät sähkökentän gradientin-kvadrupolin vuorovaikutuksia, sähkökenttä dipoli vuorovaikutuksia sekä polarisaatiovoimia. Van der Waalsin voimien sidosten voimakkuus riippuu käytetyn adsorbenttien polarisoituvuudesta sekä koosta. Fysisorption etuina ovat sen reversiibeliys, nopea kinetiikka sekä sen herkkyys lämpötilan vaihteluun. Kemiallinen adsorptio (kemisorptio) tapahtuu adsorbenttien ja adsorbaatin reagoitessa kemiallisesti keskenään tai adsorbenttien ja adsorbaatin muodostaessa kovalenttisen sidoksen. Kemisorptio on yleensä irreversiibeli sekä kineettisesti hitaampi kuin fysisorptio. (Noble & Terry, 2004)

Tan & Hameed (2017) määrittelevät adsorption massansiirron tapahtuvan kolmessa vaiheessa:

Vaihe 1: Kalvodiffuusio (ulkoinen diffuusio, engl. *film diffusion (external diffusion)*), joka on adsorbaatin siirtyminen bulkkiliuoksesta adsorbenttien ulkopinnalle.

Vaihe 2: Huokosdiffuusio (sisäinen diffuusio, engl. *pore diffusion (intraparticle diffusion)*) joka on adsorbaatin kulkeutuminen ulkopinnalta huokosiin.

Vaihe 3: Pintareaktio (engl. *surface reaction*), jolla tarkoitetaan adsorbaatin kiinnittymistä adsorbenttien sisäpinoille. Vaiheet ovat havainnollistettuna kuvassa 2.



Kuva 2. Adsorption massansiirtovaiheet.

Jokainen adsorption vaihe kuvaa adsorption resistanssia. Näiden kolmen vaiheen yhteisresistanssi määrittelee adsorption kokonaisresistanssin, joka kuvaa toisin sanoen adsorption nopeutta. Adsorption nopeuteen vaikuttavat käytetyn adsorbenttien ominaisuudet, joita esitellään tarkemmin kappaleessa 2.3. (Tan & Hameed, 2017)

On olemassa useita erilaisia adsorbentteja, joista neljä yleisintä ovat aktiivihiili, aktivoitu alumiinioksidi (Al_2O_3), molekyyliseula zeoliitti (zms) ja silikageeli. Muita adsorbentteja ovat esimerkiksi erilaiset adsorbenttipolymeerit ja biosorbentit. Tässä pro gradu -tutkielmassa perehdytään tarkemmin terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuihin alkaliaktivoituihin materiaaleihin ja niiden ominaisuuksiin adsorbenttina kappaleessa 4. (Noble & Terry, 2004)

2.2. Adsorbenttien ominaisuudet

Adsorbenteilla on erilaisia ominaisuuksia, joiden mukaan niitä voidaan tarkastella. Adsorbenttien erilaiset ominaisuudet vaikuttavat myös niiden adsorptiokykyyn ja -tehokkuuteen.

Erilaisia ominaisuuksia ovat adsorbenttien koko, tiheys ja huokoisuus. Adsorbenttien koko voidaan määrittää esimerkiksi seulonnan avulla. Adsorbenttien partikkelikoko vaikuttaa adsorptiokykyyn, sillä pienentämällä adsorbenttien partikkelikoko adsorptioprosessin adsorptionopeus kasvaa. (Tsai ym., 2003) Adsorptioon vaikuttaa myös adsorbenttien huokoskoko sekä huokoskokojakauma. Adsorptiokapasiteettia määritettäessä huokosominaisuudet sekä adsorbenttien pinta-ala ovat merkittävässä roolissa. Adsorbenttien pinta-ala kuvaa tehollista pinta-alaa massayksikköä kohti. Adsorbenttien huokoisuus kuvaa adsorbenttien rakennetta. (Tien, 2019) Erilaisia yleisimmin käytössä olevia adsorbentteja ja niiden ominaisuuksia on vertailtu taulukossa 1.

Taulukko 1. Yleisimpien käytössä olevien adsorbenttien ominaisuudet.^a

	Adsorbenttien koko (mm)	Tiheys (kg/m ³)	Huokoisuus	Tehollinen pinta-ala (m ² /g)	Huokoskoko (nm)
Aktiivihiili	1–4	500–900	0,4–0,7	200–2000	2–4
Silikageeli	0,1–3	700–1000	0,5–0,65	700–900	1–40
Aktivoitu alumiini	1–8	650–1000	0,7–0,77	200–300	1–8
Zeoliitti	3,0×10 ⁻⁵ –0,001	1100	0,2–0,5	200–600	0,2–1

^a(Tien, 2009, Do, 1998, Noble & Terry, 2004)

2.3. Pinnan modifiointi, aktivointi ja funktionaalisuus

Adsorbentin pintaa voidaan muokata eli modifioida vaikuttamalla sen kemialliseen, fysikaaliseen tai biologiseen luonteeseen, ja pyrkimyksenä on parantaa adsorbentin adsorptio-ominaisuuksia. Modifiointi tarkoittaa menetelmää, jolla pinnan fyysiset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat. Modifiointi yleensä suoritetaan kiinteälle aineelle, jolloin voidaan muuttaa aineen pintaenergiaa, -alaa, -varausta, hydrofobisuutta, reaktiivisuutta sekä pinnan sisältämiä funktionaalisia ryhmiä. Pinnan modifioiminen voi tapahtua mekaanisesti, termisesti tai kemiallisesti tai näitä yhdistelemällä termo- tai mekanokemiallisesti. Kemiallinen modifiointi yleensä suoritetaan käyttäen happoja, emäksiä tai suoloja. (Abegunde ym., 2020) Fysikaalisessa modifioinnissa voidaan hyödyntää esimerkiksi muhveli- tai mikroaaltouunia. (Shi ym., 2018)

Adsorbentin aktivoinnilla tarkoitetaan prosessia, jolla tehostetaan adsorbentin tehokkuutta. Aktivointi voi tapahtua erilaisten prosessien, kuten kemiallisen aktivoinnin ja lämmön avulla. Aktiivihiltä valmistettaessa hiilen aktivointi voidaan tehdä käyttämällä esimerkiksi fosforihappoa (H_3PO_4), joka edistää pinnan funktionaalisten ryhmien sidosten katkeamista ja suojaaa adsorbentin rakennetta. Lisäksi aktiivihiltä voidaan aktivoida käyttäen pyrolyysinesteitä, jotka fosforihapon tapaan aktivoivat hiiltä tunkeutumalla raakamateriaalin huokosiin, rikkomalla kemiallisia sidoksia ja näin ollen lisäämällä hiilen huokoisuutta. (Feng ym., 2020) Ademiluyi ja David-West saivat parhaat tulokset kokeistaan aktivoimalla hiiltä käyttäen typpihappoa (HNO_3). Vertailu suoritettiin käyttämällä aktivointiin typpihapon lisäksi rikkihappoa (H_2SO_4), vetykloridia (HCl), fosforihappoa (H_3PO_4), natriumhydroksidia (NaOH) ja sinkkikloridia ($ZnCl_2$). Aktivointi sai aikaan korkean huokoisuuden ja lisäsi adsorbentin aktiivisia sitoutumiskohtia. (Ademiluyi and David-West, 2012)

Bhuyan ym. käytti tutkimuksissaan masuunikuonapohjaista adsorbenttia, jonka he aktivoivat käyttäen alkalista liuosta. Alkaliaktivointiliuos sisälsi natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsilikaattia ($NaSiO_3$). (Bhuyan ym., 2022) Alkaliaktivointi lisäsi pinnan hydroksyyliyhmiä, joka paransi adsorptiokapasiteettia. (Cashin ym., 2018)

Adsorbentin kapasiteettia ja selektiivisyyttä voidaan parantaa käyttämällä menetelmiä, jotka vaikuttavat adsorbentin pinnan funktionaalisuuteen. Vaikuttamalla adsorbentin pintakemiaan, saadaan selektiivisesti halutut epäpuhtaudet sitoutumaan adsorbenttiin. Funktionaalisuutta lisätään esimerkiksi nostamalla pinnan hydroksyyli- tai karboksyyli-ryhmien määrää. Tämä tapahtuu aktivoimalla adsorbenttimateriaalia happo- tai emäsluoksilla kuten rikkihapolla, natriumhydroksidilla ja sukkiinihapolla.

Adsorbentin pintaan voidaan muodostaa myös amiiniryhmiä altistamalla pintaa typpi- tai ammoniakompeksilla. Amiiniryhmät lisäävät erityisesti kationien sitoutumista adsorbenttien kanssa. (Cashin ym., 2018)

2.4. Regenerointi

Adsorbentin regeneroimisella tarkoitetaan pinnalla tapahtuvaa desorptiota eli adsorbaattien puhdistamista adsorbentin pinnalta. Regeneroinnin jälkeen adsorbenttia voidaan käyttää uudelleen. Regenerointi pidentää adsorbentin käyttöikä ja näin ollen voidaan laskea prosessikustannuksia. Regenerointimenetelmiä on useita erilaisia, kuten termisen-, sähkökemiallinen-, mikrobi- ja kemiallinen käsittelymenetelmä. Kemiallinen käsittely voi tapahtua esimerkiksi hapettamalla adsorbentti termisesti tai katalyyttisesti. Käytetty menetelmä valitaan käytetyn adsorbentin, regenerointiajan, kustannusten sekä prosessin ympäristövaikutusten perusteella. Erilaisia regenerointimenetelmiä on vertailtu taulukossa 2. (Martins ym., 2016)

Taulukko 2. Vertailu erilaisen regenerointimenetelmien välillä.

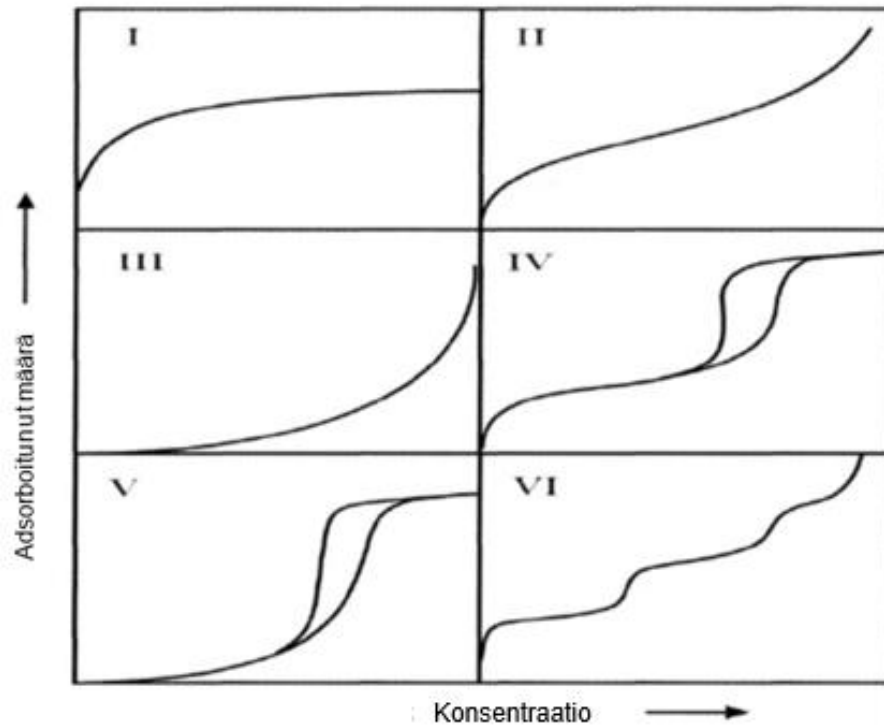
Menetelmä	Prosessi	Muuttujat	Edut	Haitat	Lähteet
Terminen regenerointi	Adsorbenttia lämmitetään tiettyyn lämpötilaan, jolloin adsorbentti ja adsorbaatin väliset sidokset katkeavat	- Käytetty adsorbentti ja adsorbaatti - Lämpötila - Aika	- Saadaan puhdistettua useita adsorbaatteja samanaikaisesti	- Kallis - Adsorbentti massahäviö suuri	Drake ym. 2009 Momina ym., 2018
Sähkökemiallinen regenerointi	Desorptio saadaan aikaan asettamalla puhdistettava adsorbentti sähkökennoon, jossa tapahtuvat katodianodireaktiot.	- Sähkövirta ja sähkövirran tiheys - Aika - Käytetty elektrolyyttiliuos - Adsorbenttipatjan paksuus.	- Tehokas myös vähähuokoisilla adsorbenteilla.	- Pitkä regenerointiaika - Elektrodin tehokkuuden heikentyminen ajan myötä	Brown ym., 2004. Narbaitz ym., 2008.
Kemiallinen regenerointi	Adsorbaattien desorboituminen tapahtuu käyttämällä hapettavia reagensseja sisältävää regenerointiliuosta	- Liuottimen pH - Käytetty adsorbentti ja adsorbaatti ja niiden pitoisuus - Adsorbaattien liukoisuus	- Nopea, yhdistettävissä muihin prosesseihin - Kustannustehokas	- Adsorbentti reaktio liuenneiden aineiden kanssa.	Alvarez ym., 2004
Mikrobiavusteinen regenerointi	Desorptio tapahtuu mikro-organismien avulla.	- Käytetty adsorbentti ja käytetyt mikrobit - Adsorbaatin konsentraatio	- Myrkyllisten orgaanisten epäpuhtauksien hajottaminen pienemmiksi epäpuhtauksiksi, jolloin regenerointi on tehokkaampaa.	- Hidas - Sovellettavissa vain biologisesti hajoaville adsorbaateille.	Martins ym., 2016 Nath ym., 2011

3. ADSORPTIOISOTERMIT JA KINETIIKKA

Adsorptioisotermit ja -tasapainon matemaattinen mallintaminen ovat merkittävässä roolissa ilmiön teorian ymmärtämiseksi. Adsorption matemaattiseen mallintamiseen on kehitetty useita isotermejä sekä kinetiikkamalleja, joita käsitellään tulevassa kappaleessa. On olemassa myös muita isotermejä ja kinetiikkamalleja, mutta tutkielman aiheen rajaamisen vuoksi on keskitytty yleisimpiin isotermeihin ja malleihin. Näistä kuitenkin mainittakoon esimerkiksi modifioidut ja laajennetut Langmuirin ja Freundlichin isotermit.

3.1. Adsorptioisotermit

Adsorbaatti/adsorbentti-suhteen ymmärtäminen on merkittävässä roolissa, kun valitaan sopivaa adsorbenttia tai suunnitellaan koetta. Adsorptiotasapaino riippuu adsorbentin ja adsorbaatin vuorovaikutuksista, joihin vaikuttaa käytettyjen materiaalien lisäksi liuoksen ominaisuudet, kuten lämpötila ja pH-arvo. Jokainen adsorptiotasapaino määritellään erikseen adsorbentin määrän, adsorbaatin konsentraation ja lämpötilan suhteen. Adsorptioisotermit kuvaavat graafisesti adsorptiotasapainoa ja ne ovat esitettynä kuvassa 3. (Worch, 2012)



Kuva 3. Adsorptioisotermit IUPAC 2015 luokittelun mukaan. (muokattu lähteestä Alothman, 2012)

Tyypin I ja II isotermit ovat yleisimmät. Tyypin I isotermi kuvastaa mikrohuokoista adsorbenttia, jolla on suhteellisen pieni tehollinen pinta-ala, mikä johtaa usein yksimolekyyliseen adsorptioon eli toisin sanoen monomolekulaarisen kerroksen syntymiseen. Tyypin II ja III isotermeille on mahdollista monikerroksisen adsorptio, kun adsorbenttien huokoskoko on jakautunut. Näistä tyypin III isotermi on harvinaisempi. Tyypin IV ja V isotermien luonnetta kuvataan hystereesisilmukan avulla ja helposti kondensoituville kaasuille nämä isotermit ovat tyypillisimpiä. (Noble & Terry, 2004) Hystereesisilmukan oletetaan syntyvän kapillaarikondensaatioilmiöstä, jota tapahtuu adsorbenttien huokosissa. Tyypin VI isotermi kuvaa homogeenisiä ei-huokoisia adsorbentteja, joille on mahdollista asteittainen monikerroksinen adsorptio. (Thommes ym., 2015)

3.1.1. Langmuirin isotermi

Yksi yleisimmin käytössä olevista isotermeistä on Langmuirin isotermi. Langmuirin isotermi perustuu kolmeen oletukseen: (Noble & Terry, 2004)

1. Adsorbentin pinta on joka puolelta samanlainen ja kaikki adsorbaatin sitoutumiskohdat ovat yhdenmukaisia.
2. Adsorptio tapahtuu vain yhteen kerrokseen eli syntyy monomolekulaarinen kerros.
3. Vallitsee reversiibeli tasapaino eli desorptio ja adsorptio tapahtuu toisistaan riippumatta.

Langmuirin isotermiä (Langmuir, 1918) voidaan kuvata yhtälön 1 avulla.

$$q_e = \frac{b_L q_m C_e}{1 + b_L C_e}, \quad (1)$$

missä q_e (mg/g) on adsorbaatin määrä tasapainokonsentraatiossa
 b_L (l/mg) on adsorptiokapasiteetti, kun adsorptiokerros on täysi
 q_m (mg/g) on yksikerroksisen adsorption maksimi adsorptiokapasiteetti
 C_e (mg/l) on adsorberiliuoksen adsorbaatin tasapainokonsentraatio.

3.1.2. Freundlichin isotermi

Toinen yleisesti käytössä oleva adsorptioisotermi on Freundlichin isotermi, joka ei oleta adsorptioenergian olevan sama kaikilla pinnoilla, eikä adsorptiotasojen määrää ole rajoitettu. (Aksu, 2005) Freundlichin isotermiä käytetään erityisesti kuvaamaan adsorptiota liuoksissa, joissa adsorbenttina toimii aktiivihiili. (Worch, 2012) Freundlichin isotermiä kuvataan yhtälön 2 avulla.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

missä K_F ja n ovat Freundlichin vakioita, jotka voidaan määrittää adsorptiokapasiteetin ja -intensiteetin avulla. (Freundlich, 1906)

3.1.3. Dubin-Raduschkevichin isotermi

Freundlichin isotermin lisäksi myös Dubin-Raduschkevichin isotermiä käytetään kuvaamaan liuoksessa tapahtuvaa adsorptiota. Isotermi perustuu teoriaan, joka on alun perin kehitetty mikrohuokoisten adsorbenttien höyryadsorboitumiseen, ja joka kuvaa mikrohuokoisten tilavuuden täyttymistä. (Worch, 2012) Dubin-Raduschkevichin isotermiä kuvaa yhtälö 3.

$$q_e = q_m^{-\beta \varepsilon^2}, \quad (3)$$

missä q_e (mg/g) on adsorptiokapasiteetti tasapainossa
 q_m (mg/g) on teoreettinen saturaatiokapasiteetti
 β (mol²/J²) on vakio, joka saadaan adsorption vapaasta energiasta suhteessa ionin mooliin
 ε on Polanyi potentiaali. (Dubin & Raduschkevich, 1947)

3.1.4. Temkin isotermi

Temkin isotermiä käytetään kuvaamaan adsorbentin ja adsorbaatin vuorovaikutusta ja sitä voidaan hyödyntää erityisesti kuvaamaan kaasumaisen faasin tasapainoa. Temkin isotermi olettaa, että kaikkien kerroksessa olevien molekyylien adsorption lämpö laskee lineaarisesti peittävyuden kanssa. (Foo & Hameed, 2010) Temkin isotermiä kuvataan yhtälön 4 avulla.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e, \quad (4)$$

missä q_e (mg/g) on adsorptiokapasiteetti tasapainossa
 R (J/mol K) on kaasuvakio
 T (K) on lämpötila
 b_T on Temkin isoterminivakio
 A_T (l/g) on Temkin isotermin tasapainon sitoutumisvakio
 C_e (mg/l) on adsorbaatin tasapainokonsentraatio. (Temkin & Pyzhev, 1940)

3.1.5. Bi-Langmuirin isotermi

Bi-Langmuirin isotermi perustuu kahteen Langmuirin yhtälöön ja se olettaa, että yksikerroksisessa adsorptiossa on kaksi aktiivista sitoutumiskohtaa ($q_{m,1}$ ja $q_{m,2}$). Sitoutumiskohdat käyttäytyvät itsenäisesti muodostaen toisistaan riippumattomat kompleksit sitoutumiskohdan ja metalli-ionien (K_1 ja K_2) välille. (Graham, 1953) Bi-Langmuirin yhtälöä kuvaa yhtälö 5.

$$q_e = \frac{q_{m,1}K_1C_e}{1 + K_1C_e} + \frac{q_{m,2}K_2C_e}{1 + K_2C_e}, \quad (5)$$

missä q_e (mg/g) on adsorptiokapasiteetti tasapainossa
 $q_{m,1}$ ja $q_{m,2}$ ovat kahden adsorptiokohdan maksimi adsorptiokapasiteetit
 K_1 ja K_2 ovat kohdan 1 ja 2 adsorption energiat.

3.1.6. Sipsin isotermi

Sipsin adsorptioisotermi on yhdistetty Langmuirin ja Freundlichin isotermeistä ja se kuvaa heterogeenisiä adsorptiosysteemejä. Alhaisessa adsorbaattipitoisuudessa se sieventyy Freundlichin isotermitseksi ja korkeissa pitoisuuksissa Sipsin isotermi käyttäytyy Langmuirin isotermin tavoin. Yhtälöparametrejä säätelevät olosuhteet, kuten konsentraatio, pH ja lämpötila. (Foo & Hameed, 2010) Sipsin isotermiä kuvataan yhtälön 6 avulla.

$$q_e = a \cdot \frac{bC_e}{1 + bC_e}, \quad (6)$$

missä a ja b ovat Sipsin isotermitvakioita. (Sips, 1948)

Isotermi ja niiden ei-lineaariset yhtälöt ovat koottuna taulukossa 3.

Taulukko 3. Adsorptioisotermit.

Isotermi	Ei-lineaarinen yhtälö	Lähde
Langmuir	$q_e = \frac{b_L q_m C_e}{1 + b_L C_e}$	Langmuir, 1918
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	Freundlich, 1906
Dubin-Raduschkevich	$q_e = q_m^{-\beta \varepsilon^2}$	Dubin & Raduchkevich, 1947
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	Temkin & Pyzhev, 1940
Bi-Langmuir	$q_e = \frac{q_{m,1} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{m,2} K_2 C_e}{1 + K_2 C_e}$	Graham, 1953
Sips	$q_e = a \cdot \frac{b C_e}{1 + b C_e}$	Sips, 1948

3.2. Kinetiikka

Adsorptiosysteemin suunnittelu edellyttää kinetiikan tuntemusta. Adsorptiokinetiikalla tarkoitetaan adsorptioprosessin ajallista etenemistä, eli massansiirron nopeutta. Adsorptiokinetiikkaa tarvitaan, jotta voidaan saada informaatiota adsorption nopeutta rajoittavasta massan siirron mekanismista, eli ulkoisen diffuusion (kalvodiffuusion) vaiheesta. (Worch 2012)

Adsorptiokinetiikka riippuu käytetystä adsorbentista ja adsorbaatista sekä olosuhteista, kuten lämpötilasta ja pH:sta. Tyypillisesti suoritetaan ensin panoskokeet, joiden avulla pystytään keräämään informaatiota adsorption kinetiikasta. Pseudo-ensimmäisen ja pseudo-toisen kertaluvun reaktiot ovat käytetyimmät kinetiikkamallit adsorptiotutkimuksissa. (Tan & Hameed, 2017)

3.2.1. Pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktio

Pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktion määritteli Sten Lagergren vuonna 1898 ja sitä käytetään kuvaamaan erityisesti nestemäisen adsorptio-olosuhteiden reaktioita sekä sen on todettu pätevän käytettäessä pitkää adsorptioaikaa sekä reaktion ollessa lähellä tasapainoa. (Tan & Hameed, 2017) Pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktiota voidaan kuvata yhtälön 7 avulla.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t, \quad (7)$$

missä q_e (mg/g) ja q_t (mg/g) ovat tasapainossa adsorboituneiden ionien määrä
 k_1 (l/min) on pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktion vakio
 t (min) on aika. (Lagergren, 1898)

Asettamalla $\log(q_e - q_t)$ vs. t kuvaajaksi, saadaan origon kautta kulkeva suora viiva, jonka kulmakertoimenä on k_1 . Kulmakerroin k_1 kuvaa prosessin olosuhteita. (Tan & Hameed, 2017)

3.2.2. Pseudo-toisen kertaluvun reaktio

Pseudo-toisen kertaluvun reaktiota kuvataan yhtälön 8 avulla.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (8)$$

missä k_2 (g/min mg) on pseudo-toisen kertaluvun reaktion vakio. (Ho & McKay, 1999)

Asettamalla t/q_t vs. t kuvaajaksi, saadaan suora viiva, jonka kulmakertoimena on $1/q_e$. (Tan & Hameed, 2017)

3.2.3. Elovichin yhtälö

Elovichin yhtälön esitteli Roginsky ja Zeldovich vuonna 1934 ja sitä käytetään kuvaamaan erityisesti kemisorptiota. Elovichin yhtälö sopii kinetiikan kuvaamiseen, joka on kaukana tasapainotilanteesta ja sitä kuvataan yhtälön 9 avulla.

$$q = \frac{1}{b_e} \ln(\alpha b_e) + \frac{1}{b_e} \ln t, \quad (9)$$

missä α (mg/ g min) on alkuperäinen adsorptionopeus
 b_e (g/min) on desorptiovakio
 t (min) on aika. (Zeldowitsch, 1934)

Asettamalla q vs. t kuvaajaksi, tulisi saada suora viiva, jonka kulmakertoimena on $1/\beta$. (Tan & Hameed, 2017)

3.2.4. Weber-Morris malli

Weber ja Morris esittelivät kinetiikkamallin, jolla voidaan mallintaa adsorptiota, jota rajoittaa sisäinen diffuusio (huokosdiffuusio) Weber-Morrisin mallia kuvataan yhtälön 10 avulla.

$$q = k_{id}\sqrt{t} + B, \quad (10)$$

missä k_{id} (mg/g min^{0,5}) on sisäisen diffuusion nopeusvakio
 B (mg/g) on alkuperäinen adsorptio. (Weber & Morris, 1963)

Asettamalla q vs. \sqrt{t} kuvaajaksi tulee saavuttaa suora viiva kulmakertoimen ollessa k_{id} ja B , kun adsorptio tapahtuu vain sisäisen diffuusion kautta.

Kun adsorptio tapahtuu usean mekanismin johdosta, on seurauksena multilineaarisuus (engl. *multilinearity*), jossa jokainen suora osoittaa hallitsevaa mekanismia kyseisellä aikaperiodilla. (Tan & Hameed, 2017) Kinetiikkamallit ja niiden lineaariset yhtälöt ovat koottuna taulukossa 4.

Taulukko 4. Kinetiikkamallit ja niiden lineaariset yhtälöt.

Kinetiikka	Lineaarinen yhtälö	Lähde
Pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktio	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	Lagergren, 1898
Pseudo-toisen kertaluvun reaktio	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Ho & McKay, 1999
Elovichin yhtälö	$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	Zeldowitsch, 1934
Weber-Morrisin malli	$q = k_{id} \sqrt{t} + B$	Weber & Morris, 1963

4. ADSORPTIOMEKANISMIT

Adsorptiomekanismeilla tarkoitetaan tapaa, jolla epäpuhtaus eli adsorbaatti tarttuu adsorbentin pinnalle. Adsorptiomekanismit voidaan jakaa fysikaalisiin eli fysisorptioon ja kemiallisiin eli kemisorptioon. Usein vedenpuhdistuksessa puhdistaminen ei tapahdu vain fysikaalisena adsorptiona vaan edellyttää myös kemiallista adsorptiota. (Shi ym., 2022) Fysisorptiota ja kemisorptiota on verrattu taulukossa 5.

Taulukko 5. Kemisorptio vs. fysisorptio^a.

Kemisorptio	Fysisorptio
Korkea adsorptiolämpö (20–400 kJ/mol)	Matala adsorptiolämpö (10–40 kJ/mol)
Irreversiibeli	Reversiibeli
Spesifinen	Ei-spesifinen
Yksikerroksinen adsorptio	Yksi- tai monikerroksinen adsorptio
Matala aktivaatioenergia	Korkea aktivaatioenergia
Sisältää elektroninsiirtoa	Ei sisällä elektroninsiirtoa

^a (Králik, 2014, Ruthven, 1984)

4.1. Fysikaalinen adsorptio

Fysisorptio eli fysikaalinen adsorptio voidaan jakaa pinta-adsorptioon ja sähköstaattiseen adsorptioon. Fysikaalisen adsorption alaluokkiin perehdytään tarkemmin seuraavissa kappaleissa sekä havainnollistetaan ilmiöitä kuvin ja reaktioyhtälöin.

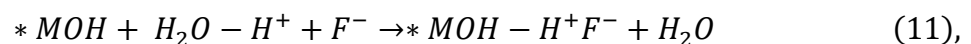
4.1.1. Pinta-adsorptio

Pinta-adsorptio tapahtuu heikkojen molekyylien välisten sidosten eli van der Waalsin voimien seurauksena. Pinta-adsorptio määritellään teräskuonan tehollisen pinta-alan ja huokoisuuden avulla. Fysikaalisen adsorption vaikutus on sitä voimakkaampi, mitä suurempi on adsorbentin tehollinen pinta-ala. Kasvattamalla

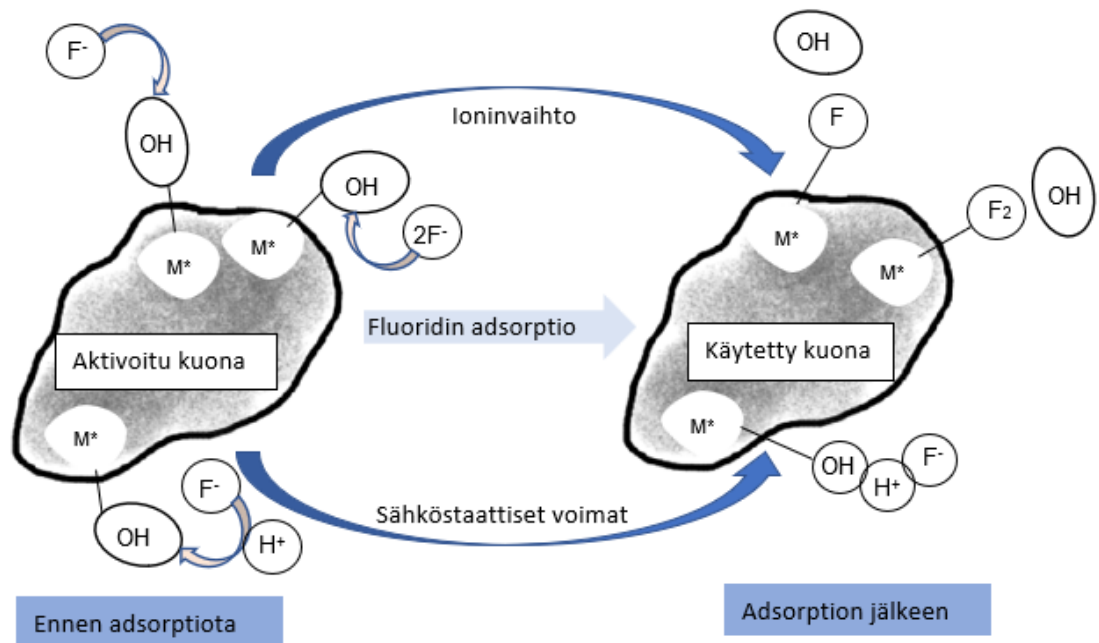
adsorbentin pinta-alaa, kasvaa myös aktiivisten sitoutumiskohtien määrä. Aktiivisten sitoutumiskohtien määrää pystytään myös kasvattamaan pienentämällä teräskuonan partikkelikokoa ja kasvattamalla sen huokoisuutta. Näihin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa teräskuonaa modifioimalla tai jauhamalla ja seulomalla teräskuonaa sopivaan partikkelikokoon. Vu ym. (2021) osoittivat julkaisussaan partikkelikoon vaikutuksen adsorptiokapasiteettiin Langmuirin ja Freundlichin isotermin avulla. (Vu ym., 2021)

4.1.2. Sähköstaattinen adsorptio

Sähköstaattinen adsorptio tapahtuu, kun adsorbentin pintaan muodostuu varautuneita yhdisteitä esimerkiksi hydroksyyliiryhmiä (OH⁻), jotka vuorovaikuttavat sähköisesti varautuneiden epäpuhtauksien kuten kationien kanssa. (Wang ym., 2017) Sähköstaattiseen vuorovaikutukseen vaikuttaa liuoksen pH-arvo. Kun adsorberiliuos on hapan eli liuoksen pH on matala, se sisältää paljon vetyioneja (H⁺), jotka protonoivat adsorbentin pinnassa olevia hydroksyyliiryhmiä tehden pinnasta elektropositiivisen. Tämä saa aikaan negatiivisesti varautuneiden anionien, kuten fluoridi-ionien (F⁻) adsorboitumisen teräskuonan pintaan. (Kumari ym., 2020) Adsorptiomekanismia havainnollistetaan kuvassa 4. Sitoutuminen tapahtuu reaktioyhtälön 11 mukaisesti.



*M tarkoittaa aktivoitua teräskuonaa aktiivista sitoutumiskohtaa. (Kumari ym., 2020)



Kuva 4. Fluori-ionin adsorptiomekanismi aktivoituun teräskuonaan. (muokattu kohteesta Kumari ym., 2020)

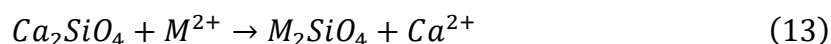
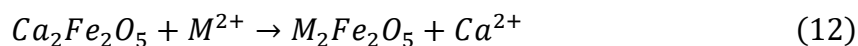
4.2. Kemiallinen adsorptio

Kemisorptio eli kemiallinen adsorptio voi tapahtua pelkistymisenä, pintakoordinaationa, ionin vaihtona tai saostumisena. Kemiallisen adsorption alaluokkiin perehdytään tarkemmin seuraavissa kappaleissa, sekä tapahtuvia ilmiöitä havainnollistetaan reaktioyhtälöiden ja kuvien avulla.

4.2.1. Ioninvaihto

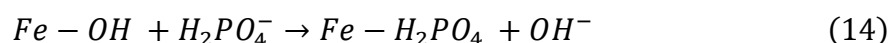
Ioninvaihto perustuu pääasiassa adsorbaatin ja adsorbentin väliseen sähköstaattiseen vuorovaikutukseen. Yang ym. (2019) osoittivat julkaisussaan adsorptio tapahtuvan ioninvaihtona kemisorptiota hyödyntämällä pseudo-toisen kertaluvun reaktiomallia. Teräskuonan pinnalla on useita negatiivisia varauksia, jotka hylkivät toisiaan, mikä mahdollistaa metallikationien kuten kalsiumin ($\text{Ca}(\text{II})$) kiinnittymisen adsorbentin pintaan. Teräskuonalla on mahdollista poistaa lyijyä (Pb^{2+}), kuparia (Cu^{2+}) ja kadmiumia (Cd^{2+}) ioninvaihdon ja saostumisen avulla. Lisäksi happamissa olosuhteissa ioninvaihdossa muodostuneet yhdisteet ovat

erittäin stabiileja ja kuonan pinnalle adsorboituneet raskasmetallit eivät vapaudu helposti takaisin liuokseen. Tärkeimmät ioninvaihtomekanismit noudattavat reaktioyhtälöitä 12 ja 13.



Reaktioyhtälöissä M kuvaa raskasmetalleja kuten kupari, lyijy, kadmium ja nikkeli. (Yang ym., 2019)

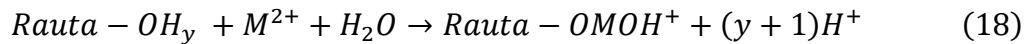
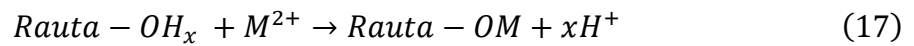
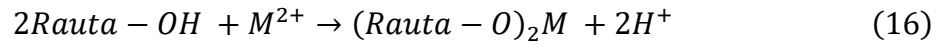
Ioninvaihtoa hyödynnetään usein silloin, kun huokoisella adsorbentilla on kyky kationinvaihtoon. Li et al. (2019) julkaisussa syvennyttiin fosfaatin poistamiseen jätevesistä, jossa fosfaatti esiintyy pH-arvosta riippuen $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} tai PO_4^{3-} -muodossa. Ympäristöstä otetussa jätevesinäytteessä on fosfaatin lisäksi myös muita epäorgaanisia anioneja, jotka voivat vuorovaikuttaa ja sitoutua metallisten ionien kanssa. Teräskuonan pinnan metallihydroksidien (rauta, sinkki, alumiini) sisältämät OH^- -ryhmät tarjoavat mahdollisuuden fosfaatti-ionin ja hydroksyyli-ryhmän väliseen ioninvaihtoon. Fosfaatin ja teräskuonan metallikationien välille muodostuu kovalenttinen sidos, jolloin metalli-ioneihin aiemmin kiinnittyneet anionit irtoavat. Tämä tarjoaa lisää teräskuonan aktiivisia sitoutumiskohtia fosfaatille. (Li ym., 2019) Ioninvaihto tapahtuu reaktioyhtälöiden 14 ja 15 mukaisesti.



4.2.2. Pintakoordinaatio

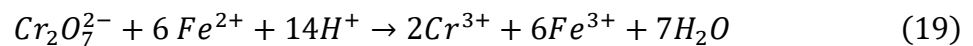
Pintakoordinaatio tarkoittaa pinnan kompleksoitumista. Teräskuonan pinnalla olevat metalli-ionit muodostavat vesiliuoksissa hydroksyyli-ryhmiä (metalli-OH) teräskuonan pintaan. Nämä hydroksyyli-ryhmät voivat reagoida metallikationien kanssa muodostaen pintakoordinaationa komplekseja, jotka voivat adsorboida raskasmetalli-ioneja. (Xue ym., 2009) Xue ym. (2009) julkaisussa todettiin, että pH:n

ollessa matala, adsorptio tapahtuu ioninvaihtona, korkeammassa pH:ssa pintakoordinaationa sen muodostamien kompleksien kautta. Raskasmetalli-ionien (M) adsorptio teräskuonaan tapahtuu yhtälöiden 16–18 mukaisesti. (Shi ym., 2022)

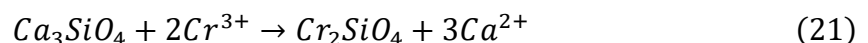


4.2.3. Pelkistyminen

Teräksen valmistusprosessissa vallitsee hapettavat olosuhteet, jolloin osa teräksen rauta-atomeista hapettuu rauta(II)oksidiksi (FeO), joka hapettuu liuenneen hapen vaikutuksesta muodostaen rauta(III)oksidia (Fe₂O₃) ja rauta(II, III)oksidia (Fe₃O₄). Lisäksi kuonan mukana kulkee ei-hapettuneita rauta-atomeja. Kun teräskuonaa lisätään adsorberiliuokseen, rauta(II)oksidit tuovat liuokseen elektroneja, jotka muuttavat liuoksen pelkistyspotentiaalia. Tällöin liuoksen epäpuhtaudet voidaan poistaa kuonassa tapahtuvan raudan pelkistymisen avulla. (Han ym., 2016) Chen ym. (2019) julkaisussa syvennyttiin jäteveden puhdistamiseen, joka sisälsi kromia (Cr⁶⁺). Teräskuonasta liuennut rauta (Fe²⁺) pelkisti kromin Cr⁶⁺ → Cr³⁺, jolloin osa kromista (Cr³⁺) adsorboitui kuonan pintaan ja loput poistettiin vedestä saostamalla se kromihydroksina. Poistomekanismi noudatti yhtälöitä 19 ja 20 ja perustui suurimmaksi osaksi kromin pelkistymiseen. (Chen ym., 2019)



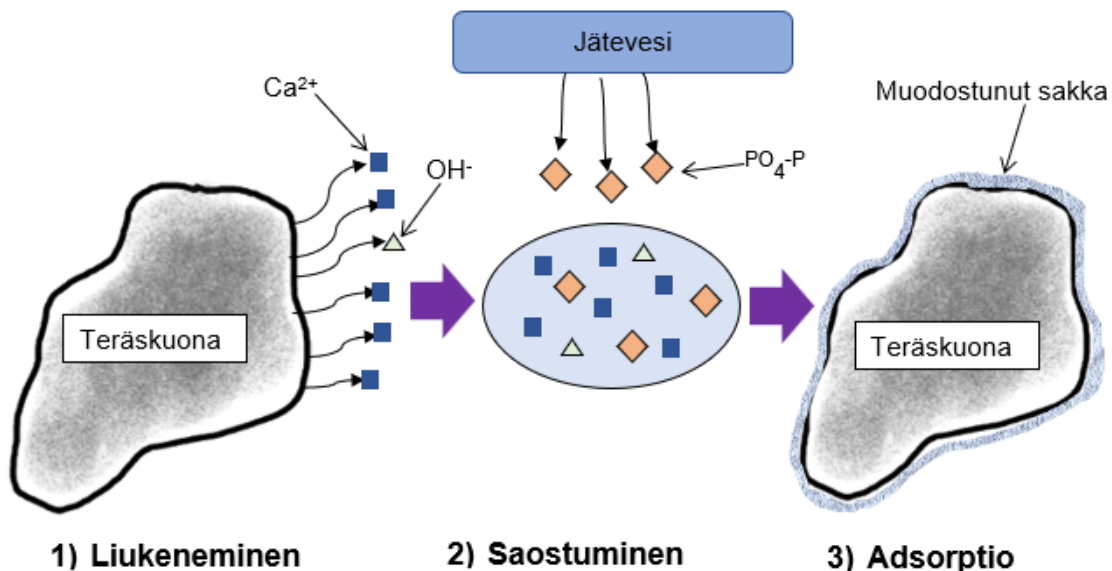
Pelkistyneet kromi-ionit voivat reagoida kuonan kalsiumsilikaatin (Ca₂SiO₄) kanssa ioninvaihtona muodostaen metallisilikaattia reaktioyhtälön 21. mukaisesti.



Kun adsorberiliuos sisältää kromi-ioneja (Cr^{3+}), teräskuonan pinnan hydroksyyliyhmiä kasvaa. Tämän takia myös kuonan aktiiviset sitoutumiskohdat lisääntyvät. (Chen ym., 2019)

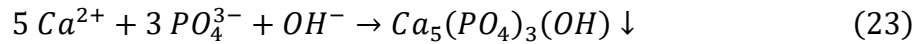
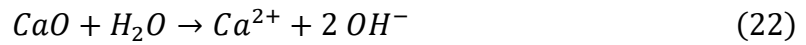
4.2.4. Saostuminen

Teräskuona sisältää paljon alkalisia metallioksiedeja kuten alumiinioksidia (Al_2O_3) ja kalsiumoksidia (CaO), jotka vapauttavat hydroksyyliyhmiä (OH^-) lisättäessä teräskuonaa vesiliuokseen. Vedessä olevat epäpuhtaudet reagoivat hydroksidi-ionin kanssa, jolloin muodostuu sakkaa ja epäpuhtaus saadaan poistettua jätevedestä. Wu ym. (2021) julkaisussa teräskuonapohjaista adsorbenttia käytettiin fosforipitoisen veden puhdistamiseen. Fosfaatti adsorboitui teräskuonan pinnalle ensin pinta-adsorptiona, jonka jälkeen reagoi kemiallisesti metalli-ionien (Ca^{2+} ja Al^{3+}) kanssa ja vapautui liuokseen. Kun fosfaatin saostumiselle kriittinen pH-arvo saavutettiin, muodostui sakkaa, joka voitiin poistaa. Fosfaatin adsorptioprosessia on havainnollistettu kuvassa 5.

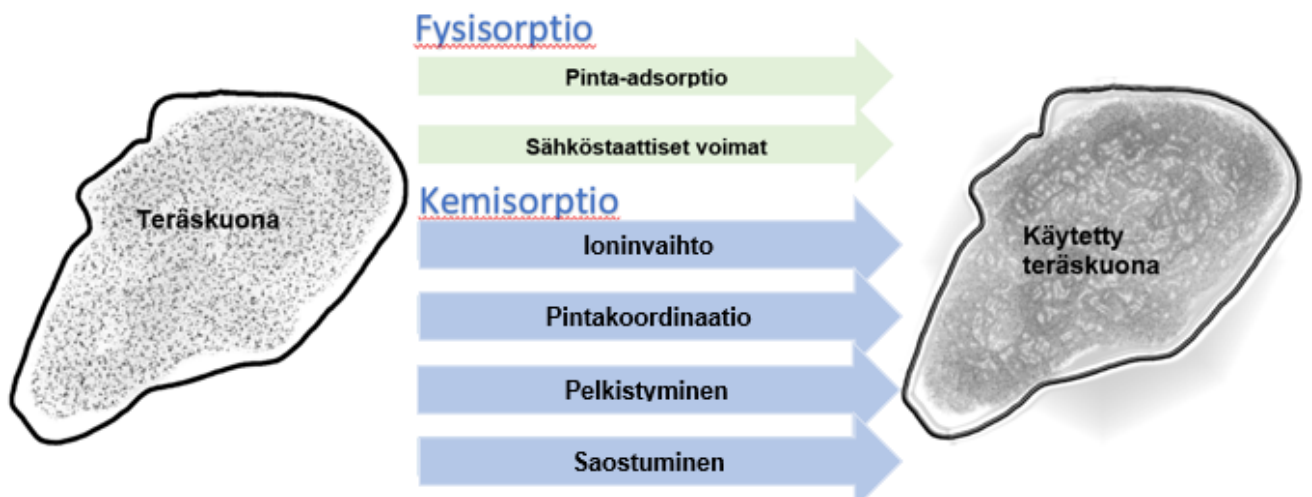


Kuva 5. Fosfaatin adsorptioprosessi saostumisena. (muokattu kohteesta Wu ym., 2021)

Fosfaatin adsorptio saostumisena tapahtuu reaktioyhtälöiden 22 ja 23 mukaisesti.



Poistettaessa fosfaattia jätevedestä tärkeimpinä muuttujina ovat liuenneiden metalli-ionien sekä kalsiumionien konsentraatio teräskuonassa. Wu tutkimusryhmineen (2021) saivat maksimi adsorptiokapasiteetiksi 20,40 mg/g, joka laskettiin hyödyntämällä Langmuirin isotermiä ja se noudatti pseudo-toisen kertaluvun reaktiota. (Wu ym., 2021) Kaikki adsorptiomekanismit terästeollisuuden sivuvirroista valmistetuille adsorbenteille on koottuna kuvassa 6.



Kuva 6. Terästeollisuudesta valmistettujen adsorbenttien adsorptiomekanismit.

5. TERÄSTEOLLISUUDEN SIVUVIRROISTA VALMISTETUT ADSORBENTIT

Kappaleessa 2.1. esiteltiin yleisimpiä käytössä olevia adsorbentteja. Tässä kappaleessa keskitytään terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuihin adsorbentteihin. Yleisille käytössä olevilla adsorbenteille, kuten aktiivihieille, nykytutkimus pyrkii löytämään halvempia, sekä kestäväää ja vihreää kehitystä tukevia vaihtoehtoja. Tällaisia vaihtoehtoja ovat erilaisista biomassoista, teollisuuden sivuvirroista, teollisuus- ja mineraalijätteistä valmistetut adsorbentit. Teollisuusjätteistä, kuten lentotuhkasta, jätelietteestä ja masuunikuonasta valmistetut adsorbentit ovat osoittautuneet lupaaviksi adsorbenttimateriaaleiksi. (Ahmaruzzaman, 2011)

5.1. Terästeollisuuden sivuvirrat

Tässä pro gradu -tutkielmassa syvennyttään tarkemmin erityisesti terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuihin adsorbentteihin. Terästeollisuus on valtava teollisuuden ala ja se tuottaa suuria määriä myös sivuvirtoja vuosittain. Teräskuona on kiinteää jätettä, jota syntyy teräksen tuotannossa. (Yi ym., 2012) Teräskuonaa syntyy vuosittain 190–290 miljoonaa tonnia, joista suurin osa päätyy jätteeksi kaatopaikoille. Tämä vaatii suurta määrää maankäyttöä, lisää myrkyllisten ja haitallisten yhdisteiden päätymistä vesistöihin, maaperään ja ilmastoon. (Shi ym., 2022) Sivuvirrat voidaan jakaa neljään:

- Masuunikuona (engl. *the blast furnace (BF) iron slag*)
- Happiunikuona (engl. *the basic oxygen furnace (BOF) slag*)
- Valokaariunikuona (engl. *the electric arc furnace (EAF) steel slag*)
- Jatkuvavalukuona (engl. *the ladle furnace (LF) basic slag*).

Terästeollisuuden kuonia on hyödynnetty maanparannusaineena, sintteriaineena ja sementin tuotannossa. (Rađenović ym., 2013) Nykytutkimus pyrkii löytämään sivuvirroille sovelluskäyttöä myös vedenpuhdistuksessa adsorptiosovelluksissa.

Teräskuona sisältää pääasiassa piioksidia (SiO_2), kalsiumoksidia (CaO), rauta(III)oksidia (Fe_2O_3), rauta(II)oksidia (FeO), alumiinioksidia (Al_2O_3), magnesiumoksidia (MgO), mangaani(II)oksidia (MnO) ja fosforipentoksidia (P_2O_5). Erilaisten kuonien kemialliset koostumukset ovat koottuna taulukossa 6. Teräskuonan tiheys on 3,3–3,6 g/cm^3 ja sen jauhavuus on 0,7. Teräskuona sisältää myös mineraaleja kuten dikalsiumsilikaattia, tetra-kalsiumalumiiniferriittiä ja merviniittiä. (Yi ym., 2012)

Taulukko 6. Erilaisten kuonien kemiallisia koostumuksia.

Oksidi/%	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	MgO	MnO	P_2O_5	Lähde
BF	18,4	38,6	2,4	-	6,8	6,5	-	0,1	Mendoza-Cuenca ym., 2015
BOF	10–15	45–60	3–9	7–20	1–5	3–13	2–6	1–4	Yi ym., 2012
EAF	11–20	30–50	5–6	8–22	10–18	8–13	5–10	2–5	Yi ym., 2012
LF	15	48,37	-	1,54	14,3	15,25	-	2,73	Radonović ym., 2013

BF= Masuunikuona (engl. *the blast furnace (BF) iron slag*), **BOF=** Happiukuona (engl. *the basic oxygen furnace (BOF) slag*), **EAF=** Valokaariukuona (engl. *the electric arc furnace (EAF) steel slag*) ja **LF=** Jatkuvavalukuona (engl. *the ladle furnace (LF) basic slag*).

Teräskuonalla on hyvälle adsorbenttimateriaalille ominaisia piirteitä. Teräskuonan rakenne on huokoinen, sillä on suuri tehollinen pinta-ala ja se on helposti erotettavissa vedestä sen suuren tiheyden vuoksi. (Yi ym., 2012) Lisäksi kuonaa on paljon saatavilla ja sen hyötykäyttö vedenpuhdistussovelluksissa ei tuota sekundääristä jätettä, mikä edistää sen taloudellista kannattavuutta adsorptiosovelluksissa. (Shi ym., 2022) Erilaisten kuonien ominaisuuksia on koottuna taulukkoon 7.

Taulukko 7. Erilaisten kuonien fysikaalisia ominaisuuksia.

Materiaali	Pinta-ala (m ² /g)	Huokoistilavuus (cm ³ /g)	Huokosen keskihalkaisija (nm)	Partikkelikoko (mm)	Lähde
BFS	2,79	0,008	12,7	-	Runtti ym., 2016
BOF	7,34	0,028	15,9	0,044–0,149	Mercado-Borrayo ym., 2018
EAF	0,142	-	12,58	0,05–0,630	Curković ym., 2001
LF	3,04	0,0026	3,21	0,125–0,063	Radonović ym., 2013

5.2. Adsorbenttien esikäsittely

Oh tutkimusryhmineen (2012) valmistivat julkaisussaan teräskuonasta arseenin poistoon soveltuvaa adsorbenttia. Teräskuona saatiin Etelä-Koreasta Kwangyang Iron & Steel Works tehtaalta. Ensin materiaali seulottiin 0,84–0,42 mm raekokoon, jotta voitiin mallintaa adsorbenttina toimivan hiekan partikkelikokoa sekä varmistaa, että materiaali oli homogeenistä. Seulonnan jälkeen materiaali kuivattiin ja sen kemiallinen koostumus analysoitiin röntgenfluoresenssi spektrometrin (XRF-analyysin) avulla. Myös muita fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, kuten tehollinen pinta-ala ja pH-arvo määritettiin materiaalista.

Gao tutkimusryhmineen (2017) valmistivat vanadiinin poistoon soveltuvaa adsorbenttia BOF teräskuonasta. Teräskuona saatiin Baosteel tehtaalta Shanghaista. Kuonaa kuivattiin yön yli 105°C:ssa, jonka jälkeen se murskattiin ja seulottiin eri partikkelikokoihin: <0,15, 0,12–0,5, 0,5–0,9 ja 0,9–2 mm. Seulotun kuonan kemiallinen koostumus määritettiin XRF-analyysin avulla. Runtti tutkimusryhmineen (2016) modifioi bariumilla masuunikuonapohjaista geopolymeeriä, joka toimi adsorbenttina sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Geopolymeeri valmistettiin masuunikuonasta (BFS), joka saatiin suomalaisilta toimittajilta. Ensin sekoitettiin alkalista seosta ja masuunikuonaa 3:2

massasuhteella, jonka jälkeen seos kuivattiin kolme päivää huoneen lämmössä. Kuivunut geopolymeeri murskattiin ja seulottiin 63–125 µm partikkelikokoon, jonka jälkeen materiaali pestiin ultrapuhtaalla vedellä ja kuivattiin 105°C:ssa.

Runtin tutkimusryhmän (2016) julkaisussa valmistettu adsorbenttimateriaali modifioitiin kemiallisesti. Ensin varmistettiin, että kaikki materiaalin ioninvaihtajasivut olivat natriummuodossa. Punnittiin 5 g materiaalia, joka sekoitettiin 50 ml 1 M natriumkloridi (NaCl)-liuoksen kanssa 24 h. Tämän jälkeen materiaali huuhdeltiin deionisoidulla vedellä ja kuivattiin 105°C:ssa. Kuivatulle materiaalille suoritettiin bariummodifiointi, jotta geopolymeerin pinta saatiin kyllästettyä ja sulfaatin saostuminen olisi mahdollista. Punnittiin 5 g materiaalia, joka sekoitettiin 100 ml:iin 1 M bariumkloridi (BaCl₂) -liuoksen kanssa 16 tunnin ajan. Seos suodatettiin ja huuhdeltiin deionisoidulla vedellä, jonka jälkeen materiaali kuivattiin 105°C:ssa.

5.3. Adsorptiokokeet

Sekä Oh (2012), Gao (2017) että Runtti tutkimusryhmineen (2016) suorittivat adsorptiokokeet panoskokeina. Oh tutkimusryhmineen (2012) käyttivät adsorptiokokeisiin 1 g adsorbenttia ja 100 ml 10 mg/l arseeni (III) ja arseeni (V) liuoksia. Seosta sekoitettiin tasoravistelijalla käyttäen kierrosnopeutena 170 rpm ja adsorptioaikana 48 tuntia. Gao tutkimusryhmineen (2017) sekoittivat 5 g adsorbenttia ja 100 ml 100 mg/l natriummetavanadaattia (NaVO₃), jonka jälkeen adsorptiokokeet suoritettiin ravistimella kierrosnopeutena 200 rpm. Paras poistotehokkuus saatiin yli 24 h adsorptioajalla. Runtti tutkimusryhmineen (2016) syventyivät artikkelissaan Ba-BFS-GP:n toimimiseen adsorbenttina ja koeparametreina toimivat sulfaattiliuoksen konsentraatio, adsorbentin annostelu, lämpötila, adsorptioaika ja niiden vaikutus poistotehokkuuteen. Gao tutkimusryhmineen (2017) saavuttivat parhaimman poistotehokkuuden (97,1 %) käyttämällä adsorbentin annosteluna 50 g/l ja partikkelikokona alle 0,15 mm, kun vanadiiniliuoksen konsentraatio oli 100 mg/l. Oh tutkimusryhmineen (2012) saavuttivat kokeissaan 95–100 % poistotehokkuuden lähellä alkuperäistä pH-arvoa 2. Runtti tutkimusryhmineen (2016) saavuttivat maksimi adsorptiokapasiteetiksi 91,1 ja 119,0 mg/g ja optimi pH-arvoksi todettiin 7–8. Gaon tutkimusryhmän (2017)

adsorptio toteutti Freundlichin mallia ja Runtin tutkimusryhmän (2016) kokeita kuvasi Sipsin isotermi ja adsorptiokinetiikka noudatti pseudo-toisen kertaluvun reaktiota. Runtin tutkimusryhmän (2016) kokeissa Weber ja Morrisin malli osoitti adsorptiomekanismin tapahtuvan kahdessa vaiheessa.

Esiteltyjen yksittäistapauksien lisäksi kirjallisuudessa on raportoitu myös muita terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuja adsorbentteja ja niiden soveltuvuutta adsorbentiksi. Dimitrovan (1996) julkaisussa tutkittiin masuunikuonapohjaista adsorbenttia kuparin (Cu (II)), sinkin (Zn (II)) ja nikkelin (Ni (III)) adsorboimiseen. Adsorptiodataa kuvattiin Freundlichin isotermin avulla. Lisäksi terästeollisuuden sivuvirroista valmistettujen adsorbenttien on raportoitu toimivan myös lyijyn, kromin (Srivastava ym. (1997)) ja kadmiumin (Lopez ym. (1995)) poistamiseen vesistä. Erilaisten epäpuhtauksien adsorptioprosesseja ja niiden muuttujia on vertailtu taulukossa 8.

Taulukko 8. Erilaisten epäpuhtauksien adsorptioprosesseja

Poistettava epäpuhtaus	pH	Konsentraatio, c_0 (mg/l)	Aika, t (h)	Annos, (g/l)	Lämpötila, T (°C)	Adsorptiokapasiteetti q-arvo (mg/g)	Poistotehokkuus (%)	Poistomekanismi	Lähde
As (III) As(V)	<3	10	48	-	Huoneen lämpötila	-	95–100 %	Saostuminen	Oh ym., 2012
V (V)	1–11	100	18	50	25	-	97,1	Saostuminen	Gao ym., 2017
SO₄²⁻	7–8	1200	3	10	40	119	-	Pintakoordinaatio, ioninvaihto	Runtti ym., 2016
Cu²⁺ Ni²⁺ Zn²⁺	4–4,2	0,5–3	4	-	25	133,3 - 103,3	60 32 46	Ioninvaihto, pintakoordinaatio	Dimitrova, 1996
Cr⁶⁺	1	4,8 x 10 ⁻⁴ M	6–8	10	30	-	80–96	Ioninvaihto, saostuminen	Srivastava ym., 1997
Pb²⁺	7,7	1000	5	50	20	80	-	Pintakoordinaatio, ioninvaihto	Lopez ym., 1994

Taulukosta 8. nähdään, että erilaisille epäpuhtauksille on mahdollista saavuttaa erittäin korkeat poistoprosentit, kun adsorptioprosessi on saatu optimoitua. Selkeää yhtenäistä linjaa prosessien välillä ei ole muuttujien osalta havaittavissa. Taulukosta nähdään, että yhtenäinen linja eri tutkimusten välillä löytyy adsorptiomekanismieissa, jotka tapahtuvat kemiallisena adsorptiona. Usein adsorptio tapahtuu usean mekanismin seurauksena.

6. YHTEENVETO

Adsorptio on yksi yleisimmin käytetty vedenpuhdistusmenetelmä. Adsorptiossa kiinteää ainetta, johon epäpuhtaus eli adsorbaatti kiinnittyy, kutsutaan adsorbentiksi. Tässä pro gradu -tutkielmassa perehdyttiin lyhyesti adsorptioon ilmiönä, erilaisiin adsorbenttimateriaaleihin ja niiden ominaisuuksiin sekä adsorbentin puhdistus- eli regenerointimenetelmiin. Tutkielmassa esiteltiin adsorptioisotermiä ja -kinetiikkamallit, joiden avulla adsorptiosysteemiä voidaan tarkastella ja kuvata. Lopuksi tutkielmassa syvennyttiin terästeollisuuden sivuvirroista valmistettuihin adsorbentteihin ja niiden ominaisuuksiin, sekä erilaisiin adsorptiomekanismeihin.

Teräskuonasta valmistetulla adsorbentilla on hyvät edellytykset ominaisuuksien suhteen. Teräskuonan rakenne on huokoinen, sillä on suuri pinta-ala ja lisäksi materiaalia on paljon saatavilla. Teräskuonan on tutkittu toimivan erilaisten raskasmetallien poistoon jätevesistä.

Adsorptiomekanismit voidaan jakaa fysikaaliseen adsorptioon eli fysisorptioon ja kemialliseen adsorptioon eli kemisorptioon. Fysisorptiossa adsorboituminen eli kiinnittyminen voi tapahtua pinta-adsorptiona tai sähköstaattisten voimien johdosta. Kemisorptiossa adsorbaatin kiinnittyminen voi tapahtua ioninvaihtona, pintakoordinaationa, pelkistymisenä tai saostumisena. Kemiallinen adsorptio edellyttää elektronien siirtoa, vaihtoa tai jakamista, jossa on usein mukana kemiallisia reaktioita. Usein adsorptiomekanismi ei tapahdu vain fysikaalisena adsorptiona vaan edellyttää myös kemiallista adsorptiota.

Yhteenvetona voidaan todeta, että terästeollisuuden sivuvirroista valmistetut adsorbentit soveltuvat adsorptiosovelluksiin ja aiheesta löytyy paljon uutta ja nykyaikaista tutkimusta. Yleisesti erilaiset adsorptiomekanismit tunnetaan, mutta niiden tarkempi kuvaaminen vaatii vielä tutkimusta ja tarkastelua, jotta artikkeleissa voitaisiin ottaa tarkemmin kantaa reaktiossa tapahtuvaan adsorptiomekanismiin.

7. KIRJALLISUUSVIITTEET

Abegunde, S. M., Idowu, K. S., Adejuwon, O. M., & Adeyemi-Adejolu, T. (2020). A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. In *Resources, Environment and Sustainability* (Vol. 1). Elsevier B.V.

Ademiluyi, F. T., David-West, E. O. (2012), Effect of Chemical Activation on the Adsorption of Heavy Metals Using Activated Carbons from Waste Materials, *International Scholarly Research Notices*, vol. 2012, Article ID 674209, 5 pages.

Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 166, Issues 1–2, pp. 36–59).

Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40(3), 997–1026.

Alothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, 2874–2902.

Álvarez, P.M., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Masa, F.J., Medina, F., (2005) Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 283, Issue 2, Pages 503-512, ISSN 0021-9797,

Bhuyan, M. A. H., Gebre, R. K., Finnilä, M. A. J., Illikainen, M., & Luukkonen, T. (2022). Preparation of filter by alkali activation of blast furnace slag and its application for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1).

Brown, N.W., Roberts, E.P.L., Chasiotis, A., Cherdron, T., Sanghrajka, N., (2004). Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration. *Water Res.* 38, 3067–3074.

Cashin, V. B., Eldridge, D. S., Yu, A., & Zhao, D. (2018). Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 4(2), 110–128.

Chen, G., Yang, L., Chen, J., Miki, T., Li, S., Bai, H., & Nagasaka, T. (2019). Competitive mechanism and influencing factors for the simultaneous removal of Cr(III) and Zn(II) in acidic aqueous solutions using steel slag: Batch and column experiments. *Journal of Cleaner Production*, 230, 69–79.

Curković L, Cerjan-Stefanović S, Rastovèan-Mioè A., (2001), Batch Pb²⁺ and Cu²⁺ removal by electric furnace slag. *Water Res.*, Oct;35(14):3436-40.

Dabrowski, (2001), Adsorption—From Theory to Practice. *Adv Colloid Interface Sci*, 93, 135-224.

Dimitrova, S. V. (1996). Metal sorption on blast-furnace slag. *Water Research*, 30(1), 228–232.

Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO.

Drage, T., Smith, K., Pevida, C., Arenillas, A. and Snape, C. (2009) *Energy Procedia*, 1, 881–884.

Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V. (1947) The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.

Feng, P., Li, J., Wang, H., & Xu, Z. (2020). Biomass-Based Activated Carbon and Activators: Preparation of Activated Carbon from Corn cob by Chemical Activation with Biomass Pyrolysis Liquids. *ACS Omega*, 5(37), 24064–24072.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 156, Issue 1, pp. 2–10).

H. M. F. Freundlich, (1906), Over the Adsorption in Solution, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 57, pp. 385-471.

Gao, Y., Jiang, J., Tian, S., Li, K., Yan, F., Liu, N., Yang, M., & Chen, X. (2017). BOF steel slag as a low-cost sorbent for vanadium (V) removal from soil washing effluent. *Scientific Reports*, 7(1), 11177.

Graham, D. (1953). The Characterization of Physical Adsorption Systems. I. The Equilibrium Function and Standard Free Energy of Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(7), 665–669.

Han, C., Jiao, Y., Wu, Q., Yang, W., Yang, H., & Xue, X. (2016). Kinetics and mechanism of hexavalent chromium removal by basic oxygen furnace slag. *Journal of Environmental Sciences*, 46, 63–71.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.

Králík, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. In *Chemical Papers* (Vol. 68, Issue 12, pp. 1625–1638). De Gruyter Open Ltd.

Kumari, U., Biswas, S., & Meikap, B. C. (2020). Defluoridation characteristics of a novel adsorbent developed from ferroalloy electric arc furnace slag: Batch, column study and treatment of industrial wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100782.

Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39

Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40: 1361–1403

Li, M., Liu, J., Xu, Y., & Qian, G. (2016). Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24(3), 319–332.

Lopez FA., Carlos Sainz P., Alonso E., Manuel J. (1995), Adsorption of Pb²⁺ on blast furnace sludge. *Chem Technol Biotechnol*;62(2):200–6.

Martins, O., Omorogie, Jonathan O., Babalola & Emmanuel I. Unuabonah (2016) Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review, *Desalination and Water Treatment*, 57:2, 518-544.

Mendoza-Cuenca, J. L., Mayorga, M., Romero-Salazar, L., Yee-Madeira, H. T., Jiménez-Gallegos, J., & Arteaga-Arcos, J. C. (2015). Advances in the Use of the Steel Industry by-products when Manufacturing Traditional Ceramics for Sustainable Purposes. *Procedia Engineering*, 118, 1202–1207.

Mercado-Borrayo, B., González-Chávez, J., Zamora, R. M., & Schouwenaars, R. (2018). Valorization of Metallurgical Slag for the Treatment of Water Pollution: An Emerging Technology for Resource Conservation and Re-utilization. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4.

A., Momina & Shahadat, Mohammad & Ismail, Suzylawati. (2018). Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. *RSC Advances*. 8. 24571-24587.

R.M. Narbaitz & A. Karimi-Jashni (2009) Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural organic matter, *Environmental Technology*, 30:1, 27-36.

Nath K, Bhakhar MS., (2011), Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: mechanism, efficiency, and kinetic models. *Environ Sci Pollut Res Int*. May;18(4):534-46.

Noble, R. D.; Terry, P., (2004) A. *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*; Cambridge Series in Chemical Engineering; Cambridge University Press: Cambridge.

Oh, C., Rhee, S., Oh, M., & Park, J. (2012). Removal characteristics of As (III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 147–155.

Radenuvić, A., Malina, J., & Sofilić, T. (2013). Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 198240.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, s. 29.

Runtti, H., Luukkonen, T., Niskanen, M., Tuomikoski, S., Kangas, T., Tynjälä, P., Tolonen, E.-T., Sarkkinen, M., Kemppainen, K., Rämö, J., & Lassi, U. (2016). Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 373–384.

Shi, C., Wang, X., Zhou, S., Zuo, X., & Wang, C. (2022). Mechanism, application, influencing factors and environmental benefit assessment of steel slag in removing pollutants from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102666.

Shi, J., Yang, Z., Dai, H., Lu, X., Peng, L., Tan, X., Shi, L., Fahim, R., (2017), Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Sci Technol* 17 July 2018;(3): 621–635.

Sing K. S. W., *Pure Appl. Chem.* (1985), 57(4): 611-613.

Sips, R. (1948) The Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495

Srivastava, S. K., Gupta, V. K., & Mohan, D. (1997). Removal of Lead and Chromium by Activated Slag, 2014;A Blast-Furnace Waste. *Journal of Environmental Engineering*, 123(5), 461–468.

Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48.

Temkin MJ & Pyzhev V (1940) Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochim URSS* 12: 217–222.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Tien, C. (2019). Chapter 2 - Adsorbents. In C. Tien (Ed.), *Introduction to Adsorption* (pp. 7-21). Elsevier.

Tsai, W. T., Lai, C. W., & Hsien, K. J. (2003). *Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science*, 263(1), 29–34.

Vu, M. T., Nguyen, L. N., Hasan Johir, M. A., Ngo, H. H., Skidmore, C., Fontana, A., Galway, B., Bustamante, H., & Nghiem, L. D. (2021). Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimisation. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124753.

Wang, M., Yu, X., Yang, C., Yang, X., Lin, M., Guan, L., & Ge, M. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by Mg-Al-Zr triple-metal composite. *Chemical Engineering Journal*, 322, 246–253.

Weber, WJ. & Morris, JC. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng* 89: 31–60.

Worch, E. (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling*, Germany. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, 345 p.41.

Wu, F., Yu, Q., Gauvin, F., Brouwers, H. J. H., & Liu, C. (2021). Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123933.

Xue, Y., Hou, H., & Zhu, S. (2009). Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 391–401.

Yang, L., Wen, T., Wang, L., Miki, T., Bai, H., Lu, X., Yu, H., & Nagasaka, T. (2019). The stability of the compounds formed in the process of removal Pb(II), Cu(II) and Cd(II) by steelmaking slag in an acidic aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 231, 41–48.

Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y., & Chen, H. (2012). An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 791–801.

Zafar, S., Khalid, N., Daud, M., & Mirza, M. (2015). *Kinetic Studies of the Adsorption of Thorium Ions onto Rice Husk from Aqueous Media: Linear and Nonlinear Approach*. 52, 14–19.

Zeldowitsch J., (1934) Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂ [About the mechanism of catalytic oxidation of CO over MnO₂], Acta Physicochim URSS 1: 364–449