

Izvorni znanstveni članak | Original Scientific Paper | UDK  
Primljeno (Received): 14.7.2014.; Prihvaćeno (Accepted): 18.11.2014.

# OBRADA FENOLNE OTPADNE VODE KATALITIČKIM OKSIDACIJSKIM PROCESIMA

**dr. sc. Ozren Wittine,**  
**dipl. kem. ing.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

**dr. sc. Karolina Maduna Valkaj,**  
**dipl. kem. ing.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

**prof. dr. sc. Stanka Zrnčević,**  
**dipl. kem. ing.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb  
szmce@fkit.hr

U radu je istražen utjecaj temperature na aktivnost i stabilnost Cu/13X katalizatora za obradu fenolnih otpadnih voda. Katalizator je pripremljen ionskom izmjenom komercijalnog 13X zeolita. Kako bi se povećala stabilnost katalizatora uzorci su podvrgnuti termičkoj obradi (kalciniranju) pri 523, 773 i 1023 K tijekom 5 sati. Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je rendgensku difrakcijsku analizu na praškastom uzorku (XRD), skenirajuću elektronsku mikrofografiju (SEM), infracrvenu spektroskopiju (FTIR), elementarnu analizu (AAS) te određivanje specifične površine standardnom BET metodom. Djelotvornost katalizatora praćena je preko konverzije fenola i ukupnog organskog ugljika (TOC) te skidanja bakra s nosača. Aktivnost i stabilnost katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola kisikom (CWAO, **C**atalytic **W**et **A**ir **O**xidation), vodikovim peroksidom (CWPO, **C**atalytic **W**et **P**eroxide **O**xidation) te smjesom kisika i vodikovog peroksida (PP-CWAO, **P**eroxide **P**romoted **C**atalytic **W**et **A**ir **O**xidation). Utvrđeno je da je djelotvornost PP-CWAO procesa veća od djelotvornosti CWAO i CWPO procesa zbog sinergijskog djelovanja kisika i vodikovog peroksida na stupanj mineralizacije fenola. Postsintetska obrada katalizatora doprinosi stabilnosti katalizatora, budući je skidanje bakra s kalciniranog katalizatora manja nego s nekalciniranog.

**Ključne riječi:** zeolit, fenol, katalitička oksidacija, potpomognuta katalitička oksidacija, oksidacija

## 1. UVOD

Zaštita vodnih bogatstava Europske unije potaknuta je donošenjem Okvirne direktive kojom se utvrđuje politika upravljanja vodama (2000/60/EZ). Obrada otpadnih voda bitan je čimbenik ove strategije; djelotvorne i ekonomične metode obrade nužne su za vraćanje vode u njen kružni tok bez štetnih posljedica za okoliš. Pri tom industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost. U većini slučajeva opterećene su visokim sadržajem tvari organskog i/ili anorganskog podrijetla, različitim mineralima i metalima, visokim ili niskim pH vrijednostima, a vrlo često, ovisno o prirodi industrijskog procesa, i toksičnim ili čak kancerogenim tvarima (Gogate i Pandit, 2004., Lefebvre i M oletta, 2006.). Policiklički aromatski spojevi, fenoli, organometalni spojevi i pesticidi prisutni u otpadnim vodama industrijskih procesa posebice su opasni za okoliš. Osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, mogu uzrokovati i akutno trovanje živih organizama, što ima za posljedicu narušavanje prirodne ravnoteže ekosustava. Stoga su kvaliteta industrijske otpadne vode i maksimalno dozvoljene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama regulirane zakonskim propisima. Dopuštene koncentracije fenola i fenolnih spojeva u moru i u pojedinim vrstama kopnenih voda propisane su Uredbom Vlade Republike Hrvatske (NN 56/2013.). Ovom Uredbom koncentracija fenola u površinskim vodama ne smije biti veća od 0,1 mg dm<sup>-3</sup>, a u sustavu javne odvodnje 10 mg dm<sup>-3</sup>, stoga prije nego se ispusti u prirodne vodotokove otpadnu vodu treba obraditi.

Kako bi se zadovoljili zakonski propisi koriste se različiti postupci obrade: bioobrada, adsorpcija i spaljivanje (Busca et al., 2008., Sudstrom et al. 1979.). Međutim, većina efluenta koji potječu iz industrijskih procesa u kojima se koriste fenolni spojevi sadrže 1,5 - 4000 mg dm<sup>-3</sup> fenola, što je prekoncentrirano za biološku obradu, a prazriješeno za neki od fizičkih postupaka obrade (Busca et al., 2008., Gogate i Pandit, 2004.). Osim toga, postupci koji se temelje na uklanjanju zagađivala iz otpadne vode stvaraju novi problem. Kada se organska komponenta ne može regenerirati i vratiti u proizvodni proces, mora se dodatno obraditi, bilo spaljivanjem, čime dolazi do onečišćenja zraka, bilo odlaganjem, čime se pojavljuje rizik od onečišćenja tla. U takvim je slučajevima s ekološkog stanovišta pogodnije primijeniti neki od kemijskih postupaka pomoću kojih je moguće na djelotvoran način uništiti ili modificirati organske tvari na način da postanu manje toksične ili inertne.

Katalitički oksidacijski procesi, ponajprije hidrotermički i napredni oksidacijski procesi, (AOP), pokazali su se vrlo uspješnima za razgradnju organskih tvari u kapljevinama. Ono što im je zajedničko je uloga slobodnih radikala koji su u najvećoj mjeri odgovorni za oksidaciju organskih molekula (Gogate et al., 2004., Espulgas et al., 2002, Liotta idr. 2009., Pintar, 2003.). Stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala posljedica je raspada oksidansa na katalizatoru

ili djelovanjem vanjskog izvora energije u obliku topline, ultrazvuka te UV i mikrovalnog zračenja. Ovisno o tome koje se oksidacijsko sredstvo upotrebljava (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid) i na koji način je ostvarena proizvodnja radikala (katalizator, UV, mikrovalovi, ultrazvuk ili kombinacija) razlikuje se nekoliko različitih postupaka.

Naprednim se oksidacijskim procesima smatraju procesi u kojima se organska tvar oksidira hidroksil radikalima pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi, a s ekonomskog stajališta su vrlo zanimljivi budući se odvijaju pri blagim reakcijskim uvjetima. U ovu grupu procesa, primjerice, spadaju fotokatalitička oksidacija, ozonizacija, Fentonov ili Fentonu slični procesi, te procesi u kojima se stvaranje hidroksilnih radikala iz oksidansa postiže pomoću UV zračenja. Iako su neki od ovih procesa pokazali vrlo veliku učinkovitost, njihovo je glavno ograničenje što su primjenjivi za razrijeđene otpadne vode kada je KPK ≤ 5,0 g dm<sup>-3</sup> (Andreozzi et al., 1999.). Katalitička oksidacija kisikom ili zrakom (eng. *Catalytic Wet Air Oxidation-CWAO*) je vrlo učinkovita metoda oksidacije organskih tvari prisutnih u većim koncentracijama (KPK ≥ 5,0 g dm<sup>-3</sup>), zbog čega je tijekom zadnjih desetak godina bila predmet istraživanja velikog broja znanstvenika. U cijelom nizu radova ispitivana je aktivnost različitih katalizatora s ciljem ublažavanja reakcijskih uvjeta ( $T = 423-673$  K,  $p = 0,5-20$  MPa), jednostavnije izvedbe aparature, eliminacije problema deaktivacije katalizatora te korozije i taloženja soli na stjenkama reaktora (Chen et al., 2007., Levec i Pintar, 2007., Quintanilla et al., 2005., Rodriguez et al., 2008., Kyoung-Hun Kim i Son-Ki Ihm, 2011., Ovejero et al., 2013.).

Katalitička oksidacija vodikovim peroksidom, (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation-CWPO*), po učinkovitosti je usporediva s CWAO procesom, iako se ovi procesi provode pri atmosferskom tlaku i znatno nižim temperaturama ( $T \leq 353$  K) (Malero et al., 2009.; Catrinescu et al., 2003.; Bautista et al., 2010.; Maduna-Valkaj et al., 2007., 2011., 2011.; Perathoner et al., 2005.; Ovejero et al., 2001.). Glavnina istraživanja vezanih uz ove postupke također je usmjerena prema pronalaženju aktivnih i stabilnih katalizatora te unaprjeđenju procesa vezanom uz povećanje učinkovitosti i smanjenje operativnih troškova. Unatoč otvorenim pitanjima koja se odnose na unaprjeđenje procesa, razvijeno je nekoliko komercijalnih izvedbi postrojenja koji primjenjuju CWAO (Lenntech® CWAO, Ciba-Geigy/Garnit®, LOPROX® Bayer i CALIPHOX®), te CWPO tehnologiju (FMC Foret's OHP®).

Kako bi se iskoristile prednosti CWAO i CWPO procesa, te maksimizirala djelotvornost pročišćavanja otpadnih voda, u ovom je radu za oksidaciju fenola uz Cu/13X katalizator korištena smjesa kisika i vodikovog peroksida, a inovativni proces se naziva peroksidom potpomognuta mokra oksidacija zrakom (eng. *Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation, PP-CWAO*) (Rubalcaba et al., 2007.; Wittine et al., 2011.; Quintanilla et al., 2007.; Domínguez et al., 2014.). Djelotvornost PP-CWAO procesa uspoređena je s djelotvornošću CWAO i CWPO procesa. Istražen je utjecaj temperature te

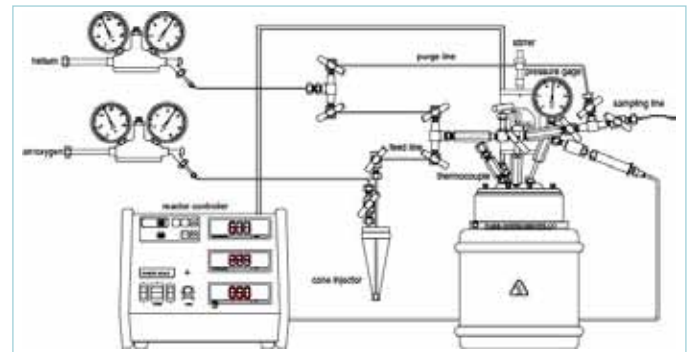
postsintetske obrade katalizatora na njegove katalitičke značajke, tj. aktivnost, selektivnost i stabilnost.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Katalizator Cu/13X pripremljen je ionskom izmjenom natrijskog oblika komercijalnog zeolita 13X (13X-APG Molsiv UOP Italy,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$ ). Kako bi se povećala stabilnost katalizatora, tj. spriječilo skidanje bakra sa zeolitnog nosača, katalizator je kalciniran pri različitim temperaturama (0–1023 K). Katalizatorima je standardnom BET metodom određena specifična površina i volumen pora (Micrometrics ASAP 2000). Uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine katalizatora dobiven je difrakcijom X zraka na praškastom uzorku (Philips PW 1830 difraktometar). Maseni udio katalitički aktivne tvari na zeolitu (nosaču) prije i nakon postsintetske obrade katalizatora te u reakcijskoj smjesi određen je AAS analizom (AAS Perkin Elmer 3110).

Aktivnost i stabilnost pripremljenog katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola kisikom (CWAO), vodikovim peroksidom (CWPO) te kisikom i vodikovim peroksidom (PP-CWAO). Reakcija je provedena u modificiranom kotlastom Parr-ovom reaktoru volumena  $200 \text{ cm}^3$  (4560 Mini Bench Top Reactor Parr Instruments) izrađenom od nehrđajućeg čelika te opremljenog kontrolnom jedinicom za upravljanje i regulaciju procesnih parametara temperature, tlaka i broja okretaja mješala (slika 1).

Tijekom provedbe PP-CWAO procesa, reakcijska smjesa koja se sastoji od  $175 \text{ cm}^3$  vodene otopine fenola ( $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $0,5 \text{ g}$  katalizatora zagrijavana je uz konstantno miješanje ( $600 \text{ o min}^{-1}$ ) do radne temperature ( $333 - 353 \text{ K}$ ). Nakon postizanja radne temperature u reaktor je iz konusnog injektora pomoću kisika ubačeno  $25 \text{ cm}^3$  vodikovog peroksida koncentracije  $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ . Radni tlak (20 bara) se tijekom procesa održavao konstantnim i trenutak postizanja radnog tlaka je uzet kao početak reakcije. U određenim vremenskim intervalima iz reaktora je uziman uzorak reakcijske smjese za analitičko praćenje kemijskog sastava. Zbog mogućnosti zaostajanja manje količine uzorka u cjevčicama reaktora, one su nakon svakog uzorkovanja pročišćavane strujom helija kako bi daljnji uzorci bili reprezentativni. Uz PP-CWAO proces provedeni su i CWPO i CWAO procesi radi međusobne usporedbe rezultata.



Slika 1. Shematski prikaz aparature (1- helij, 2 - kisik, 3 - kontrolna jedinica, 4 - konusni injektor, 5 - kotlasti reaktor i grijač, 6 - termopar, 7 - miješalo, 8 - kontrolor tlaka)

CWAO proces se provodi na isti način kao PP-CWAO proces, samo što je kao oksidans korišten kisik, a u konusnom se injektoru umjesto vodikovog peroksida nalazila destilirana voda.

Kod CWPO procesa vodikov peroksid željene koncentracije je strujom helija ubačen u reaktor iz konusnog injektora, a reakcija se provodila pri atmosferskom tlaku, bez prisustva kisika.

Smanjenje koncentracije fenola praćeno je spektrofotometrijski na Shimadzu UV-1600PC spektrofotometru 4-aminoantipirinskom metodom pri valnoj duljini od  $510 \text{ nm}$  (Nogueira et al., 2005.), a vodikovog peroksida spektrofotometrijski amonij-metavanadatnom metodom pri  $450 \text{ nm}$  (Chen et al., 2008.). Promjena sadržaja ukupnog organskog ugljika reakcijske smjese praćena je na TOC-V CSN Shimadzu analizatoru.

## 3. RASPRAVA

### 3.1 Karakterizacija katalizatora

Fizičke značajke nosača 13X te svježeg i kalciniranog Cu/13X katalizatora prikazane su u tablici 1.

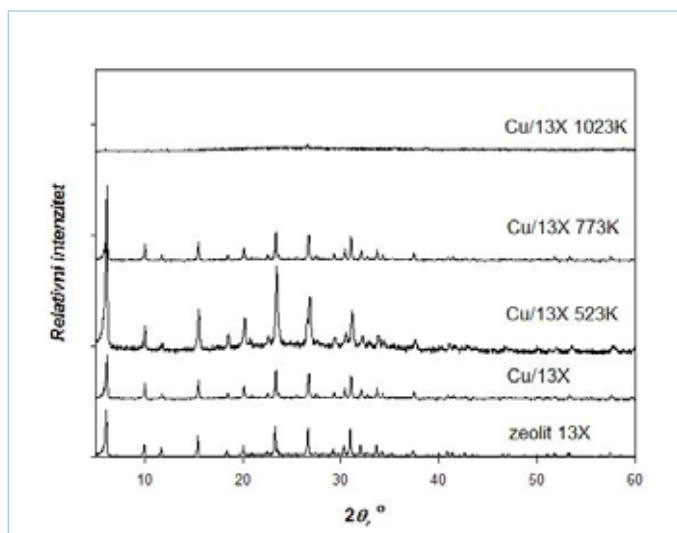
Iz tablice se može vidjeti da ugradnjom bakra u kristalnu rešetku 13X zeolita dolazi do neznatnog smanjenja specifične površine katalizatora, što ukazuje da se dio bakra vezao na aktivna mjesta koja se nalaze u unutrašnjosti pora nosača (zeolita). Također se može vidjeti da se kalciniranjem katalizatora pri nižim temperaturama ( $523$  i  $773 \text{ K}$ ) smanjuje specifična površina i poroznost uzorka. Do znatne promjene fizičkih značajki Cu/13X dolazi termičkom obradom katalizatora

Tablica 1. Fizičke i kemijske značajke nosača i katalizato

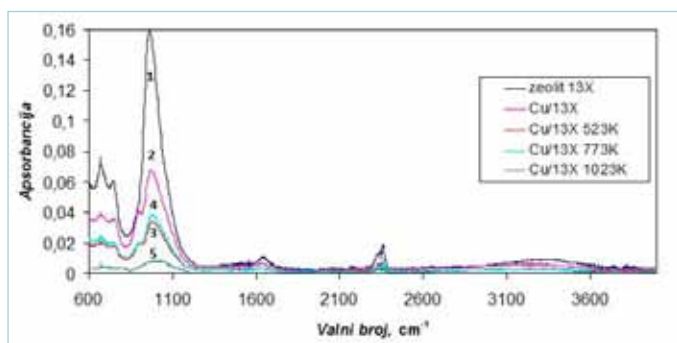
Uzorak	Specifična površina $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	Volumen pora $V_p$ $\text{cm}^3/\text{g}$	Gubitak mase kalciniranjem, tež.%	Količina Cu, tež. %
13 X	498,91	0,33	-	-
Cu/13X	494,67	0,31	-	7,60
Cu/13X-523	445,71	0,32	1,21	7,65
Cu/13X-773	446,85	0,29	2,02	7,71
Cu/13X-1023	9,27	0,02	21,61	7,52

pri 1023 K, budući da ovim postupkom dolazi do promjene kristalne strukture zeolita kao što i pokazuje XRD analiza.

Na slici 2 prikazani su XRD difraktogrami za 13X zeolit u različitim fazama pripreve i postsintetske obrade



Slika 2. XRD difraktogram 13X zeolita prije i nakon ionske izmjene, te nakon postsintetske termičke obrade.



Slika 3. FTIR spektri Cu/13X katalizatora pripremljenih prije i nakon postsintetske termičke obrade.

katalizatora. Može se vidjeti da nosač 13X i katalizator Cu/13X pokazuju karakteristične difraktogramе za FAU tip zeolite s vrlo uskim pikovima i malom površinom ispod krivulje, što ukazuje na visok stupanj kristaliničnosti uzoraka (Treacy et al., 1996.). Također se na katalizatoru koji sadrži bakar ne primjećuje pojava novih pikova, zbog čega se može pretpostaviti da se bakar vezao uglavnom unutar pora zeolita (Chen et al. 2008.). Termička postsintetska obrada katalizatora pri 523 i 773 K nije imala značajnijeg utjecaja na kristaliničnost i čistoću faza. Međutim, kalciniranjem katalizatora pri najvišoj temperaturi (1023 K) dolazi do gubitka velikog broja pikova, što ukazuje da dolazi do njegove faze transformacije, amorfizacije.

Strukturne promjene katalizatora koji su bili podvrgnuti postsintetskoj obradi potvrđuje i infracrvena spektroskopija. Na slici 3 prikazani su FTIR spektri Cu/13X katalizatora u različitim fazama njihove pripreve.

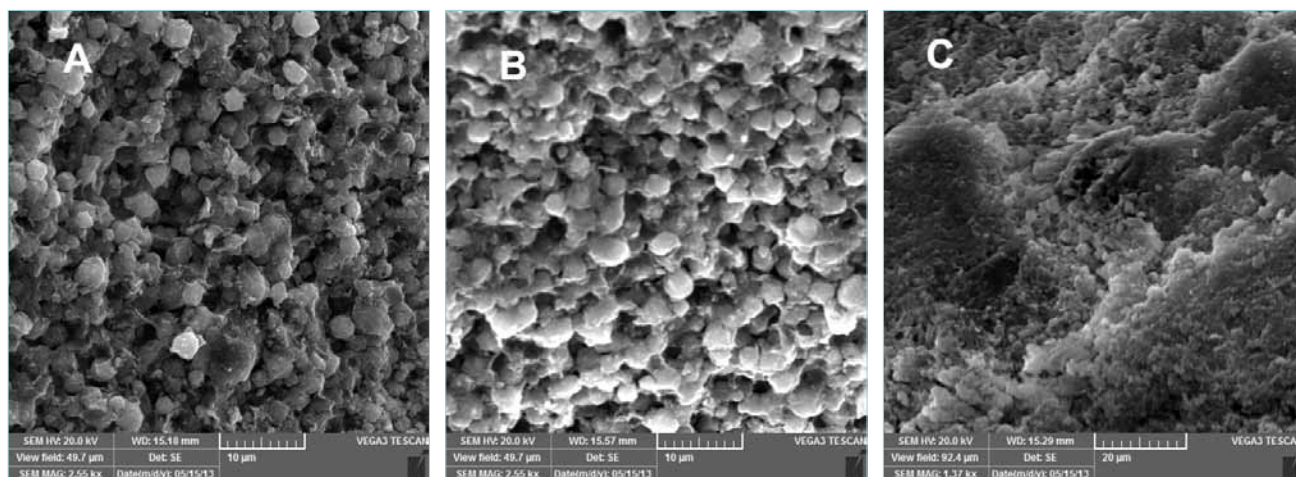
Kao što se vidi sa slike 3 uvođenje bakra ionskom izmjenom u strukturu zeolita te kalciniranje pri 523 i 773 K nema značajnijeg utjecaja na promjenu FTIR spektara početnog 13X zeolita. Međutim, postsintetska termička obrada pri 1023 K dovodi do značajnih promjena u strukturi, kao što je pokazala i XRD, BET i SEM analiza.

Na slici 4 prikazana je SEM snimka zeolita te katalizatora prije i poslije termičke obrade.

Sa slike je vidljivo da ugradnja bakra ionskom izmjenom u matricu zeolita ne utječe na njegovu morfološku strukturu. Međutim, kalciniranjem Cu/13X pri 1023 K dolazi do potpune promjene morfologije čestica katalizatora, što je u skladu s rezultatima BET, FTIR i XRD analize.

### 3.2. Aktivnost i stabilnost katalizatora

Na slici 5 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja temperature na vremensku promjenu koncentracije fenola kada je reakcija provedena na kalciniranom ( $T_{\text{kalc}} = 1023 \text{ K}$ ) i nekalciniranom Cu/13X katalizatoru primjenom CWAO procesa.



Slika 4. SEM snimke komercijalnog 13X zeolita (A) i Cu/13X katalizatora prije (B) i poslije termičke obrade pri 1023 K.

Sa slike se može vidjeti da je pri navedenim uvjetima konverzija fenola bez obzira na korišteni katalizator približno 10%, što se može pripisati maloj koncentraciji kisika u reakcijskoj otopini. Naime, prijenos kisika iz mase plinske faze do površine katalizatora uključuje niz stupnjeva prijenosa tvari. Ovisnost koncentracije otopljenog kisika o parcijalnom tlaku u plinskoj fazi dana je Henryjevim zakonom raspodjele:

$$p_{O_2}^* = H_{O_2} c_{O_2}^* \quad (1)$$

dok je ovisnost Henryjeve konstante o temperaturi dana izrazom

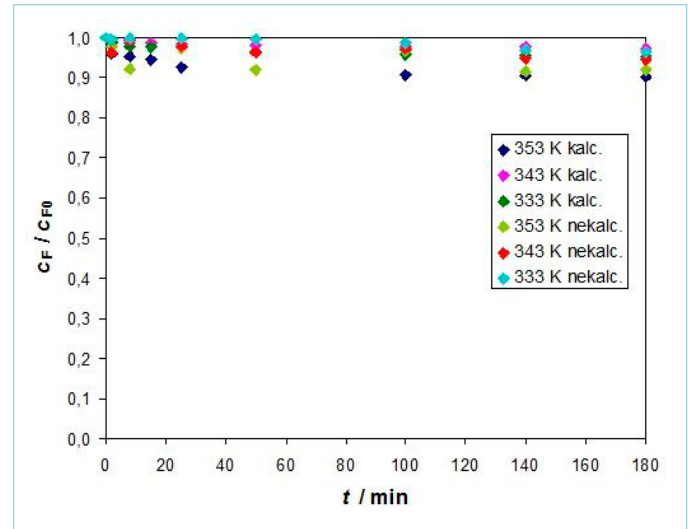
$$\frac{d \ln H_{O_2}}{dT} = \frac{\Delta H_{O_2} (sol)}{R_g T^2} \quad (2)$$

Kao što je ranije spomenuto, kisik je pogodan oksidans za katalitičku oksidaciju fenola, ako se reakcija provodi pri višim temperaturama (373–573 K) i višim tlakovima (10–200 bara). Međutim, u ovom radu oksidacija fenola provedena je pri temperaturama od 333 do 353 K i tlaku kisika od 20 bara. Pri tlaku od 20 bara i temperaturi 353 K topljivost kisika iznosi  $3,3 \times 10^{-5}$  molnih udjela  $O_2$ /bar pri čemu je koncentracija kisika u reakcijskoj smjesi svega  $5,73 \text{ mol dm}^{-3}$ . Otopljeni kisik reagira s fenolom pri čemu nastaju slobodni per hidroksilni radikali,  $HO_2\cdot$ . Zbog male koncentracije otopljenog kisika količina nastalih radikala je mala, a njihov oksidacijski potencijal (1,7 V) znatno je manji od potencijala (2,8 V) hidroksilnih radikala  $HO\cdot$  koji nastaju raspadom vodikovog peroksida. Iz svega navedenog proizlazi da pri navedenim reakcijskim uvjetima kisik nema značajnijeg utjecaja na brzinu oksidacije fenola.

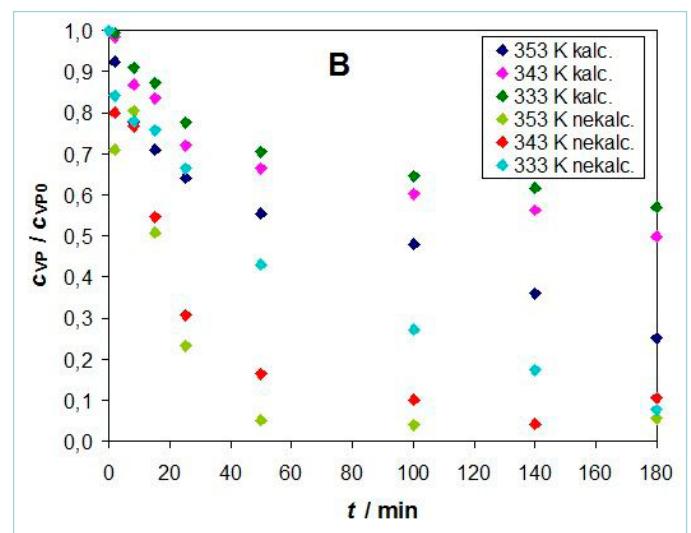
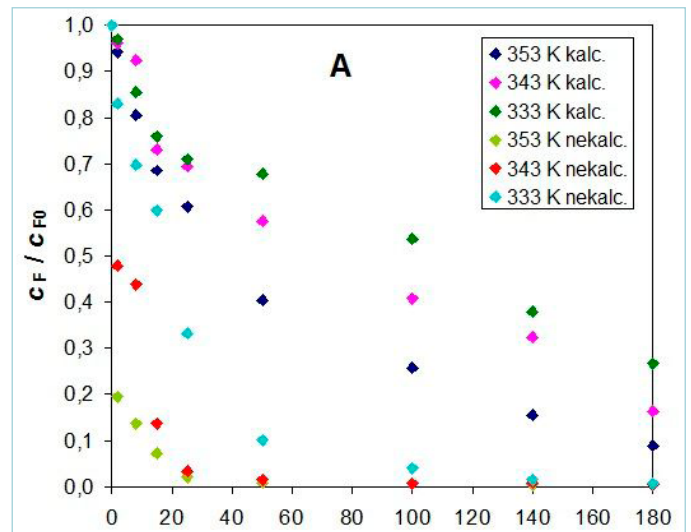
Međutim, kao što se može vidjeti sa [slika 6 i 7](#), porast temperature ima veliki utjecaj na brzinu oksidacije fenola kao i raspada vodikovog peroksida kada se kao oksidacijsko sredstvo koristi vodikov peroksid (CWPO), odnosno smjesa kisika i vodikovog peroksida (PP-CWAO).

Iz grafičkih prikaza za CWPO i PP-CWAO proces može se zamijetiti da je aktivnost kalciniranog katalizatora znatno niža od aktivnosti tog istog nekalciniranog katalizatora, te da su brzina i doseg oksidacije fenola više ovisni o promjeni temperature od reakcije raspada vodikovog peroksida.

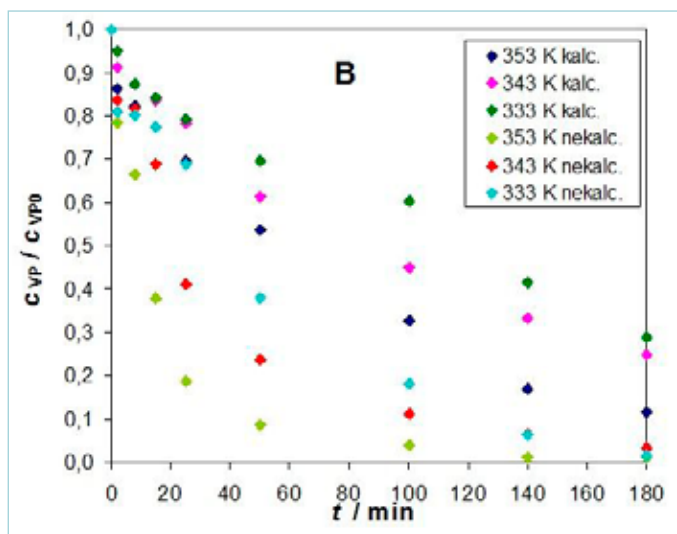
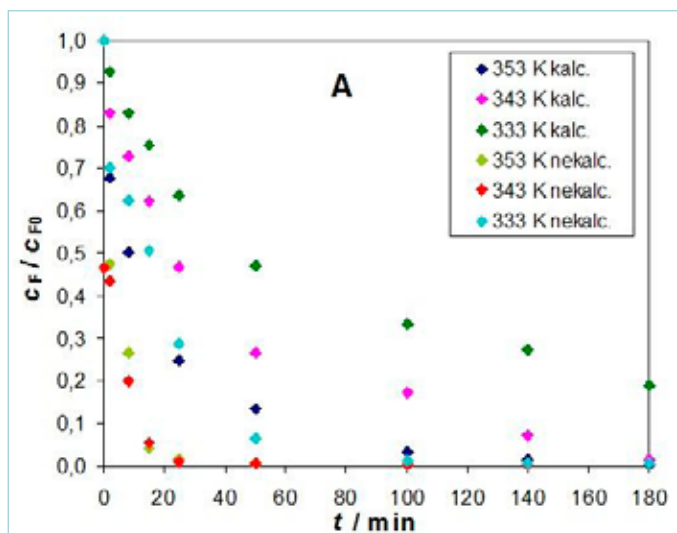
Tako primjerice pri provođenju reakcije na nekalciniranom katalizatoru, rabeći CWPO proces, nakon 180 minuta od početka reakcije konverzija vodikovog peroksida iznosi približno 90% samo pri provođenju reakcije pri najvišoj temperaturi, dok je u isto vrijeme konverzija fenola gotovo potpuna već u pedesetoj minuti od početka reakcije ([slika 6](#)).



Slika 5. Utjecaj temperature na promjenu koncentracije fenola (CWAO process,  $c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $p = 20 \text{ bara}$ ,  $T_{\text{kalc.}} = 1023 \text{ K}$ ,  $m_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g/200 cm}^3$ ).

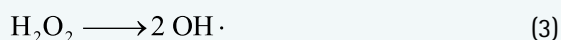


Slika 6. Utjecaj temperature na promjenu koncentracije fenola (A) i vodikovog peroksida (B) (CWPO process,  $c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{VP} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T_{\text{kalc.}} = 1023 \text{ K}$ ,  $m_{\text{kat}} = 0,1$ ).

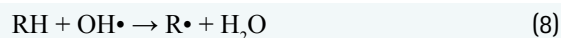
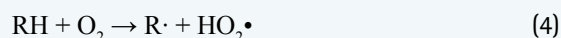


Slika 7. Utjecaj temperature na promjenu koncentracije fenola (A) i vodikovog peroksida (B) (PP-CWPO proces,  $c_e = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{vp} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $p = 20 \text{ bara}$ ,  $T_{\text{kalc.}} = 1023 \text{ K}$ ,  $m_{\text{kalc.}} = 0,1 \text{ g/200 cm}^3$ ).

Također se može vidjeti da je pri istim reakcijskim uvjetima djelotvornost PP-CWAO procesa nešto veća od djelotvornosti CWPO procesa. Naime, u reakciji osim hidroksil radikala nastalih raspadom vodikovog peroksida



sudjeluju i per hidroksilni radikali nastali u reakciji kisika s fenolom



Ako se reakcije (4) - (9) aproksimiraju reakcijom



tada je ukupna brzina oksidacije fenola jednaka sumi brzina reakcija prikazanih izrazima (10) i (11)



Može se zaključiti da kod PP-CWAO procesa koncentracija kisika, iako neznatna, doprinosi uspješnosti uklanjanja fenola. Prikazane rezultate dobivene uporabom različitih oksidansa potvrđuju i rezultati TOC analize koji su dobiveni u 180-oj minuti od početka reakcije kada je oksidacija fenola provedena uz nekalcinirani katalizator.

Kao što se vidi iz tablice 2 na kojoj je prikazana usporedba različitih procesa za uklanjanje fenola iz otpadne vode, djelotvornost CWAO je zanemariva budući je konverzija ukupnog organskog ugljika (TOC-a) pri 353 K svega 1,42 %. Kod CWPO i PP-CWAO procesa s porastom temperature ukupni se udio organskog ugljika smanjuje, a konverzija TOC-a raste. Najveći stupanj mineralizacije fenola i međuprodukata reakcije je postignut uporabom PP-CWAO procesa kada je reakcija provedena pri najvišoj radnoj temperaturi. Iako TOC analiza svih reakcijskih otopina nakon 180 minuta reakcije provedene uporabom PP-CWAO i CWPO procesa ukazuje na vrlo dobro uklanjanje fenola, konverzije ukupnog organskog ugljika ipak nisu potpune.

Iz tablice se također može vidjeti da porast temperature pri kojoj se provodi reakcija uzrokuje veće skidanje (eng. leaching) bakra s nosača (Arena et al., 2003.; Maduna Valkaj et al., 2007., 2008, 2011.). Naime, kako je pri višim temperaturama aktivnost katalizatora veća, pad stabilnosti je izraženiji budući da nastaju veće količine niskomolekularnih organskih kiselina koje su međuprodukti reakcije oksidacije fenola. Usporedbom količine bakra u otopini, provođenjem reakcije u različitim procesima, može se vidjeti da je količina skinutog bakra najveća kod PP-CWAO procesa, budući

**Tablica 2.** Konverzija ukupnog organskog ugljika i skidanje bakra s nosača u ovisnosti o procesu i temperaturi ( $c_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{VPO}} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $n = 800 \text{ rpm}$ , nekalcinirani Cu/13X).

	PP-CWAO			CWPO			CWAO		
	333 K	343 K	353 K	333 K	343 K	353 K	333 K	343 K	353 K
$X_{\text{TOC}}, \%$	85,68	86,85	90,48	79,74	80,47	82,21	1,35	1,32	1,42
$W_{\text{Cu,skinutog}}, \%$	44,48	50,15	53,17	41,12	47,56	50,01	4,44	4,42	4,55

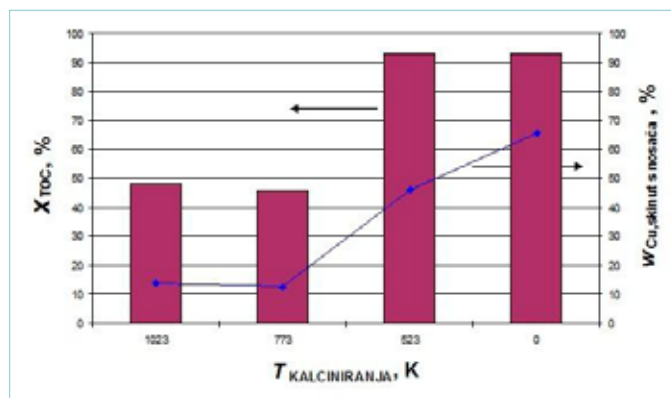
je u tom slučaju aktivnost katalizatora najveća, a time i koncentracija niskomolekularnih organskih kiselina. Kako bi povećali stabilnost katalizatora, Cu/13X je podvrgnut postsintetskoj termičkoj obradi. Na slici 8 prikazana je konverzija TOC-a u 180 minuti od početka reakcije, kada je za oksidaciju fenola korišten PP-CWAO proces, a reakcija je provedena na svježem i kalciniranom Cu/13X katalizatoru.

Sa slike se može vidjeti da je konverzija TOC-a najveća pri provođenju reakcije na nekalciniranom Cu/13X, te da opada s porastom temperature kalciniranja. Tijekom termičke obrade Cu/13X pri višim temperaturama dolazi do strukturnih promjena katalizatora koje se očituju u promjeni njegovih fizičkih značajki te kemijskog i faznog sastava zbog čega je i aktivnost katalizatora manja (slike 2, 3 i 4, tablica 1).

Stabilnost Cu/13X katalizatora pripravljenog metodom ionske izmjene također je prikazana na slici 8. Može se vidjeti da s porastom temperature kalciniranja raste stabilnost katalizatora, tj smanjuje se skidanje bakra sa zeolitnog nosača. Kako pri višim temperaturama kalciniranja aktivnost katalizatora opada, pad stabilnosti je manje izražen budući da nastaju sve manje količine organskih kiselina koje su uzročnici ove vrste deaktivacije katalizatora. Sa slike se također može vidjeti da je aktivnost nekalciniranog Cu/13X i kalciniranog Cu/13X-523 katalizatora vrlo visoka s konverzijom TOC-a od približno 94%, dok s daljnjim porastom temperature kalciniranja dolazi do opadanja konverzije. Najbolji rezultati postignuti su s Cu/13X-523 katalizatorom koji pokazuju da termička postsintetska obrada katalizatora pri 523 K tijekom 5 sati povećava stabilnost katalizatora uz nepromijenjenu aktivnost iskazanu konverzijom TOC-a. Dobiveni rezultati potvrđuju činjenicu da struktura katalizatora ima značajan utjecaj kako na njegovu aktivnost tako i na stabilnost.

#### 4. ZAKLJUČCI

U radu je ispitan utjecaj temperature na aktivnost i stabilnost kalciniranog i nekalciniranog Cu/13X katalizatora u reakciji oksidacije fenola kisikom (CWAO, Catalytic Wet Air Oxidation), vodikovim peroksidom (CWPO, Catalytic Wet Peroxide Oxidation) te kisikom i



**Slika 8.** Utjecaj temperature kalciniranja na konverziju TOC-a i količinu uklonjenog bakra sa zeolitnog nosača (PP-CWAO proces,  $c_f = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{VP}} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 20 \text{ bara}$ ,  $m_{\text{kat}} = 2,5 \text{ g dm}^{-3}$ .)

vodikovim peroksidom (PP-CWAO, Peroxide Promoted catalytic Wet Air Oxidation).

Karakterizacija Cu/13X katalizatora prije postsintetske obrade pokazuje karakteristične značajke za FAU tip zeolit, što je potvrđeno XRD, BET, FTIR i SEM analizom. Postsintetska termička obrada katalizatora pri 523 i 723 K nema značajnijeg utjecaja na njegove fizičke i morfološke značajke, dok kalcinacijom pri 1023 K dolazi do smanjenja specifične površine i volumena pora te do promjene kristalne strukture zeolita.

Utvrđeno je da temperatura nema značajnog utjecaja na brzinu oksidacije fenola kada se kao oksidacijsko sredstvo koristi kisik, zbog male količine nastalih radikala, a djelotvornost procesa iskazana preko konverzije TOC-a je zanemariva. Međutim, značajan je utjecaj temperature na brzinu oksidacije fenola kada se kao oksidacijsko sredstvo koristi vodikov peroksid (CWOP), a posebno smjesa kisika i vodikova peroksida (PP-CWAO), zbog sinergijskog djelovanja kisika i vodikog peroksida na stupanj mineralizacije fenola i međuprodukata reakcije. Uzimajući u obzir utjecaj kalcinacije na skidanje bakra sa zeolitnog nosača, najbolji rezultati postignuti su s kalciniranim Cu/13X-523 katalizatorom, budući je skidanje katalitički aktivne tvari s nosača znatno manje, a konverzija TOC-a najveća. ■

**POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA**

$C_F$	koncentracija fenola, mol dm <sup>-3</sup>
$C_{VP}$	koncentracija vodiovog peroksida, mol dm <sup>-3</sup>
$C_{O_2}$	koncentracija otopljenog kisika, mol dm <sup>-3</sup>
$H$	Henrijeva konstanta, MPa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$m_{kat}$	masa katalizatora po jedinici volumena kapljevine, g dm <sup>-3</sup>
$p$	tlak, bar
$p_{O_2}$	tlak kisika u plinskoj fazi, bar
$R_g$	plinska konstanta, 8,314 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	temperatura, K
$T_{kalc.}$	temperatura kalciniranja, K

$t$	vrijeme, min
$w_{Cu, skinutog}$	maseni udio bakara skinutog s nosača
$X$	konverzija
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FTIR	infracrvena spektroskopija (Fourierove transformacije)
SEM	skenirajuća elektronska mikrografija
TOC	ukupni organski ugljik, mg dm <sup>-3</sup>
XRD	difrakcija X-zraka

**Indeksi**

0 početno stanje

**LITERATURA**

- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999.): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51–59.
- Arena, F.; Giovenco, R.; Tore, T.; Venuto, A.; Parmaliana, A. (2003.): Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.*, 45, 51–62.
- Bautista, P.; Mohedano, A. F.; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. (2010.): Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing Catalysts. *Catalysis Today* 151, 148–152.
- Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighi, C. (2008.): Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 160, 265–288.
- Catrinescu, C.; Teodosiu, C.; Macoveanu, M.; Miehre-Brendlé, J.; Le Dred, R. (2003.): Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research*, 37, 1154–1160.
- Chen, I. P.; Lin S. S.; Wang, C. H.; Chang, S. H. (2007.): CWAO of phenol using CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with promoter—Effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration. *Chemosphere* 66, 172–178.
- Chen, A.; Ma, X.; Sun, H. (2008.): Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 156, 568–575.
- Dominguez, C. M.; Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. (2014.): Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild Temperature. *Separation and Purification Technology*, 129, 121–128.
- Espulgas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. (2002.): Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Research* 36, 1034–1042.
- Gogate, P. R.; Pandit, A. B. (2004.): A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501–597.
- Kim, K. H.; Ihm, S. K. (2011.): Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *Journal of Hazardous Materials* 186, 16–34.
- Levec, J.; Pintar, A. (2007.): Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today* 124, 172–184.
- Lefebvre, O.; Moletta, R. (2006.): Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A review. *Water Research* 40, 3671–3682.
- Liotta, L. F.; Gruttadauria, M.; Di Carlo, G.; Perrini, Librando, V. (2009.): Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* 162, 588–606.
- Maduna-Valkaj, K.; Wittine, O.; Margeta, K.; Granato, T.; Katović, A.; Zrnčević, S. (2011.): Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts. *Polish Journal of Chemical Technology* 136 28–36.
- Maduna Valkaj, K.; Katović, A.; Zrnčević, S. (2011.): Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50, 4390–4397.
- Maduna Valkaj, K.; Katović, A.; Zrnčević, S. (2007.): Investigation of direct wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 144, 663–667.
- Melero, J. A.; Martínez, F.; Botas, J. A.; Molina, R.; Pariente M. I. (2009.) Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Research* 43, 4010–4018.
- NN (2013.): Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. *Narodne novine*, 56.
- Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Vallet, A.; García, J. (2013.): Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/



- MgAlO catalyst. *Chemical Engineering Journal* 215–216, 168–173.
- Ovejero, G.; Sotelo, J. L.; Martinez, F.; Gordo, L. (2001.): Novel heterogeneous catalysts in the wet peroxide oxidation of phenol. *Water Science and Technology* 44, 153–159.
- Perathoner, S.; Centi, G. (2005.): Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis* 33, 207–224.
- Pintar, A. (2003.): Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catalysis Today* 77, 451–465.
- Pupu Nogueira, R. F.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C. (2005.): Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* 66, 86–91.
- Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Zazo, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J. (2005.): Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 115–120.
- Quintanilla, A.; Fraile, A. F.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. (2007.): Phenol oxidation by a sequential CWPO–CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 146, 582–588.
- Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Romero, M. D.; Díaz, C.; Barreiro, M.; García, J. (2008.): Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers. *Journal of Supercritical Fluids* 46, 163–172.
- Rubalcaba, A.; Suárez-Ojeda, M. E.; Carrera, J.; Font, J.; Stüber, F.; Bengoa, C.; Fortuny, A.; Fabregat, A. (2007.): Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation. *Catalysis Today* 124, 191–197.
- Sundstrom, D. W.; Klei, H. E. (1979.): Wastewater Treatment. *Prentice-Hall inc.*, Englewood Cliffs.
- Wittine, O.; Keav, S.; Maduna Valkaj, K.; Barbier, J. Jr.; Zrnčević, S. (2011.): Treatment of phenolic effluents by PP-CWAO over Cu/13X catalyst. *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science&Technology* (ur. Lekkas, T.D.), A-2019-A–2026.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., von Ballmos, R. (1996.): *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*. Elsevier, London.

