

KATALITIČKA OBRADA FENOLNIH OTPADNIH VODA

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

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

dr. sc. Stanka Zrnčević, red. prof. u miru

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

U radu je ispitan utjecaj različitih tipova zeolitnih nosača na aktivnost i stabilnost Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora korištenih za obradu fenolne (modelne) otpadne vode vodikovim peroksidom. Katalizatori su pripremljeni ionskom izmjenom komercijalnih ZSM5, Y i X zeolita. Karakterizacija katalizatora je obuhvaćala rendgensku difrakcijsku analizu (XRD), skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), infracrvenu spektroskopiju (FTIR), elementarnu analizu (AAS) te određivanje specifične površine standardnom BET metodom. Reakcija je provedena u šaržnom reaktoru pri atmosferskom tlaku, različitim temperaturama (323 K - 353 K), konstantnoj koncentraciji fenola ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) i vodikovog peroksida ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) te masi katalizatora ($0,5 \text{ g dm}^{-3}$). Djelotvornost katalizatora praćena je preko konverzije fenola, ukupnog organskog ugljika te skidanja bakra s nosača. Utvrđeno je da je Cu/X katalizator aktivniji i stabilniji od Cu/Y i Cu/ZSM5 katalizatora te da je pri blagim reakcijskim uvjetima pogodan za obradu fenolne otpadne vode.

Ključne riječi: obrada otpadne vode, oksidacija fenola, vodikov peroksid, katalizatori, Cu/X, Cu/Y, Cu/ZSM5.

1. UVOD

Fenol je aromatski spoj koji se upotrebljava kao polazna sirovina u sintezi različitih proizvoda procesne industrije (Ibrahim et al., 2011.; de Moraes et al. 2012.; Mohammadi et al. 2015.). Najznačajnije primjene fenola su u proizvodnji bisfenola-A, koji je glavna sirovina za proizvodnju polikarbonatnih smola, fenolnih smola koje se koriste za obradu drva i u industriji namještaja, te kaprolaktama važnog za proizvodnju najlona. Osim toga, fenol je našao primjenu i u petrokemijskoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji te za proizvodnju umjetnih boja, herbicida, insekticida, plastifikatora, eksploziva, aditiva i antioksidansa, zbog čega je zamjetna njegova prisutnost u otpadnim vodama tih procesa (tablica 1).

Fenol i njegovi spojevi smatraju se postojanim organskim zagađivačima (eng. Persistent Organic Pollutants, POPs) i nalaze se na 11. mjestu od 136 spojeva koji su na listi US EPA kao prioritetne

opasne tvari toksične za ljude i živi svijet. Do sada nije isključena mogućnost njihovog mutagenog, teratogenog i kancerogenog učinka. Fenol je smrtonosan u dozama već od 1 g, a dulja izloženost rezultira štetnim djelovanjem na meko tkivo, pluća, bubrege, krvožilni sustav i srce (Bruce et al., 1987.). Akutna toksičnost fenola za vodene organizme vidljiva je iz dobivenih LC_{50} vrijednosti koja primjerice za test organizam *Daphnia magna* iznosi od 0,09 do 85 mg dm^{-3} , a za *Pimephales promelas* od 1,17 do 110 mg dm^{-3} (Iurascu et al., 2009.). Iz tog razloga mnoge zemlje i međunarodne organizacije ograničile su dopuštenu koncentraciju fenolnih spojeva u pojedinim vrstama voda (Padilla-Sanchez et al., 2011.; Elci et al., 2011.). Tako, primjerice, zakonodavstvom Europske unije (EU Directive 2455/2001/EC) maksimalno dopuštena koncentracija ukupnih i pojedinačnih fenola u vodi

Tablica 1: Prosječne koncentracije fenola u otpadnim vodama nekih industrijskih procesa (NALCO, 2009.)

| INDUSTRIJSKI PROCES | c_p , mg dm ⁻³ (ppm) |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Proizvodnja plastičnih masa | 600-2000 |
| Proizvodnja koksa | 25-3900 |
| Proizvodnja fenolnih smola | 1600 |
| Petrokemijska industrija | 50-1220 |
| Rafinerije | 6-500 |
| Pogoni za obradu drva | 150 |
| Industrija papira i celuloze | 10 |
| Metalurgija | 1,5 |

za piće iznosi 0,5 µg dm⁻³, odnosno 0,1 µg dm⁻³ (Peng et al., 2007.; Elci et al., 2011.), a dopuštene koncentracije fenola i fenolnih spojeva u pojedinim vrstama kopnenih voda i moru propisane Uredbom Vlade Republike Hrvatske kreću se od 1,5 do 25 µg dm⁻³ (Narodne novine 137/08).

Kako globalna potražnja za fenolom raste, te se predviđa da će u 2017. godini iznositi 11,25 milijuna tona, može se pretpostaviti da će se nastaviti njegovo ispuštanje u okoliš (Merchant Research & Consulting, Ltd., 2014.). Zbog toga je od izuzetne važnosti stalno razvijati nove i usavršavati postojeće tehnologije kako bi se unaprijedile metode i učinkovitost obrade voda.

Iz industrijskih otpadnih voda koje sadrže toksične organske tvari, fenol i fenolni spojevi se najčešće uklanjaju biološkom obradom u procesima s aktivnim muljem, ekstrakcijom, adsorpcijom i kemijskom oksidacijom.

Biološka obrada voda je u usporedbi s ostalim postupcima obrade ekonomski i ekološki najprihvatljivija metoda (Al-Khalid i El-Naas, 2012.; Pradeep et al., 2015.). Međutim, većina efluenata koji potječu iz industrijskih procesa u kojima se koriste fenolni spojevi sadrže visoke koncentracije fenola koje uzrokuju deaktivaciju mikroorganizama (Chiong et al., 2014.). Nadalje, potrebna je velika površina za izgradnju uređaja, vrijeme trajanja obrade je relativno dugo, što čini proces manje fleksibilan kako u izvedbi tako i u radu.

Ekstrakcija otapalom je pogodna metoda za obradu otpadnih voda koje sadrže visoku koncentraciju fenola (Jabrou, 2012.; Chasib, 2013.; Yang et al., 2006.). Ovim postupkom većina fenola se pomoću otapala rekuperira, a vrijednost KPK-a obrađene vode je značajno smanjena (Greminger et al., 1982.; Teng et al., 2014.). Međutim, cijena izdvajanja fenola iz otapala u velikoj mjeri utječe na isplativost procesa, a mogući gubitak otapala može dovesti do sekundarnog onečišćenja voda (Pinto et al., 2005.).

Adsorpcija na aktivnom ugljenu se često upotrebljava za pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže fenole (Bousba i Meniai, 2014.; Dakhil, 2013.). Međutim, pogodnija je za razrijeđene otopine budući se adsorbens vrlo brzo zasiti organskim spojem, zbog čega se mora provoditi regeneracija. Tijekom regeneracije dolazi do gubitka adsorbensa što čini ovaj proces relativno skupim (Fiero et al., 2008.; Stavropoulos et al., 2008.).

Uporabom kompleksirajućih agenasa moguće je povećati djelotvornost procesa (Ahmaruzzaman, 2008.).

Napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes, AOPs) su tipične kemijske metode u kojima se nastali hidroksilni radikali koriste za degradaciju organskih spojeva (Wang i Xu, 2012.; Turhan i Uzman, 2008.; Littota et al., 2009.; Rokhina i Virkutyte, 2011.). Stvaranje slobodnih radikala posljedica je raspada oksidansa uslijed djelovanja vanjskog izvora energije (topline, ultrazvuka, UV i mikrovalnog zračenja) te raspada oksidansa na katalizatoru (Rokhina i Virkutyte, 2011.). Uporaba katalizatora kao sredstva za stvaranje hidroksilnih radikala je ekonomski i energetski prihvatljiva opcija, budući da iziskuje manje investicijske i operativne troškove od drugih AOPs procesa.

Postoji velik broj radova u kojima je ispitivana katalitička aktivnost i stabilnost različitih homogenih i heterogenih katalizatora. Zbog jednostavnijeg rukovanja i separacije katalizatora iz reakcijske smjese, te zbog činjenice da homogeni katalizatori (aktivni metalni kationi) stvaraju sekundarno opterećenje efluenta teškim metalima (Urriaga et al., 2005.; Li et al., 2007.) prednost se ipak daje heterogenokatalitičkim procesima. Kod heterogenokatalitičkih reakcija aktivna komponenta katalizatora je obično nanosena/umetnuta na/u nosač definirane strukture. Kationi prijelaznih metala ili metalni oksidi česti su primjeri aktivne komponente, dok se za nosače koriste metalni i nemetalni oksidi (Adam et al., 2010.; Inchaurredo et al., 2012.), aktivni ugljen (Eftaxias et al., 2006.; Kaale i Katima, 2013.), strukturirane gline (Sanabria et al., 2012.; Kurian et al., 2012.), polimeri (Castro et al., 2009.; Huang et al., 2015.) te zeoliti (Blanco et al., 2014.; Maduna Valkaj et al., 2015.; Wittine et al., 2014.).

U usporedbi s ostalim tipovima heterogenih katalizatora, zeoliti impregnirani bakrom posjeduju dobre katalitičke značajke u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom (Zrnčević i Gomzi, 2005.; Castro et al., 2010.; Massa et al., 2011.; Inchaurredo et al., 2012.; Maduna Valkaj et al., 2011.). Kako aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora osim o katalitički aktivnoj tvari ovise i o fizičko-kemijskim značajkama nosača, u radu je ispitan utjecaj različitih tipova zeolitnih nosača na katalitičke značajke Cu/X, Cu/Y i Cu/ZSM5 katalizatora korištenih za obradu fenolne (modelne) otpadne vode vodikovim peroksidom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Reaktanti, fenol (Merck) i vodikov peroksid (30% H₂O₂, Kemika) te sve kemikalije korištene tijekom provođenja reakcije, pri pripravi katalizatora i u analizama bile su visoke analitičke čistoće (p.a.), a za pripravu otopina korištena je deionizirana voda.

Katalizatori Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X su pripremljeni ionskom izmjenom komercijalnih ZSM5 (pentasil-

zeolith, Leuna-Werke Germany), Y (Y-5, Süd-Chemie Germany) i X (13X-APG Molsiv™, UOP Italy) zeolita na osnovi postupka opisanog u radu Öhmana i sur. (2002.).

Katalizatorima je standardnom BET metodom određena specifična površina i volumen pora (Micro-metrics ASAP 2000.). Morfologija i homogenost zrna katalizatora određena je skenirajućom rendgenskom mikroskopijom (SEM- FEG Quanta 200F FEI/Philips), a uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine dobiven je difrakcijom X-zraka uporabom difraktometra s CuK_α zračenjem u području Braggovih kutova 2θ od 5 do 70° i brzinom snimanja $0,02^\circ\text{s}^{-1}$ (Philips PW 1830 i Philips PW 1710 diffractometer). Maseni udio bakra, tj. katalitički aktivne tvari na zeolitnom nosaču te u reakcijskoj smjesi određen je AAS analizom (Shimadzu AA-6300 atomic absorption spectrophotometer), dok je količina adsorbiranih međuprodukata reakcije određena infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) u rasponu valnih duljina od 4000 do 500 cm^{-1} (IR – Perkin Elmer Spectrum One).

Aktivnost i stabilnost katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom. Reakcija je provedena u kotlastom Parrovom reaktoru izrađenom od nehrđajućeg čelika opremljenog kontrolnom jedinicom za upravljanje i regulaciju procesnih parametara (temperature, tlaka i broja okretaja miješala). Kinetička mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku, različitim temperaturama (323 K – 353 K), konstantnoj koncentraciji fenola ($0,01\text{ mol dm}^{-3}$)

i vodikovog peroksida ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$) te masi katalizatora ($0,5\text{ g dm}^{-3}$). Kako bi se isključio utjecaj unutarfaznog i međufaznog otpora prijenosu tvari na ukupnu brzinu oksidacije fenola, veličina čestica katalizatora iznosila je $0,63\text{ }\mu\text{m}$, a broj okretaja miješala 600 o min^{-1} . Opis mjerenja naveden je u ranijem radu (Maduna Valkaj et al., 2011.).

Smanjenje koncentracije vodikovog peroksida praćeno je spektrofotometrijski Shimadzu UV-1600PC spektrofotometrom amonij-metavanadatnom metodom pri valnoj duljini 450 nm , a fenola 4-aminoantipirinskom metodom pri 510 nm . Za praćenje promjena sadržaja ukupnog organskog ugljika reakcijske smjese korišten je TOC-V CSN Shimadzu analizator.

3. RASPRAVA

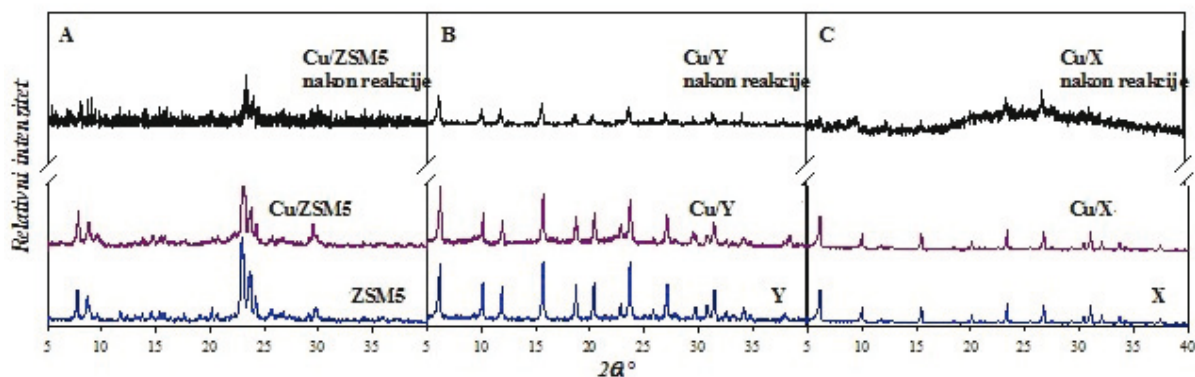
3.1. Ispitivanje fizičkih i kemijskih značajki katalizatora

U tablici 2 navedene su kemijske i fizičke značajke zeolitnih nosača i katalizatora. Molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je vrlo važna značajka zeolita budući je direktno povezana s njegovom kiselosti, odnosno brojem kiselih centara koji djeluju kao katalitički aktivna mjesta. Zeoliti X i Y koji pripadaju faujasitnoj skupini (FAU zeoliti) imaju manji $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ omjer od zeolita MFI strukture (ZSM5). Stoga je X zeolit najkiseliji s najvećim brojem negativno nabijenih šupljina u kristalnoj rešetki, nakon čega slijedi Y te ZSM5 zeolit.

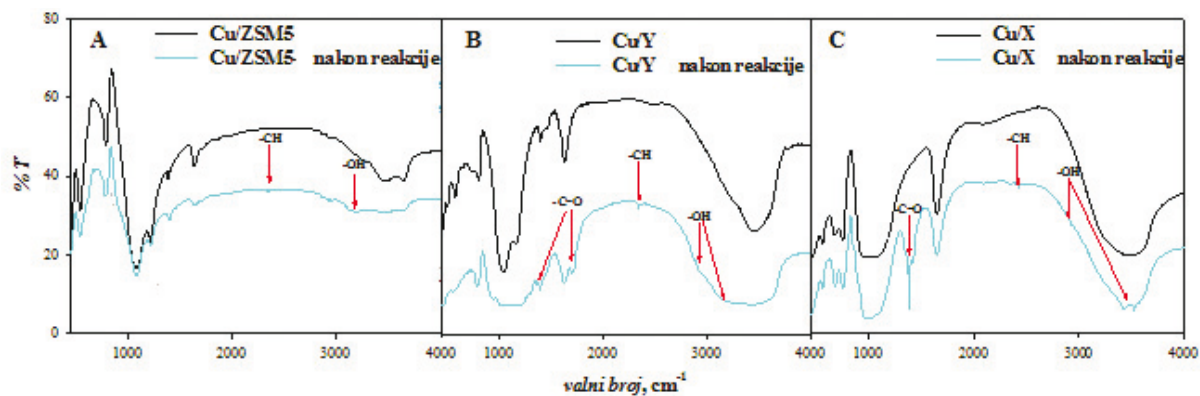
Tablica 2: Kemijske i fizičke značajke zeolitnih nosača i katalizatora

| Tip zeolita/ katalizatora | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Površina, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ | Volumen pora, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ | Srednji promjer pora, nm | Veličina ulaza u poru, nm | Cu, mas % |
|------------------------------|--------------------------------------|---|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------|
| ZSM5 | 13,5 | 307,8 | 0,19 | 1,88 | 0,54x0,56 | - |
| Cu/ZSM5 | - | 300,5 | 0,15 | 1,53 | | 3,62 |
| Y | 2,6 | 595,2 | 0,38 | 1,94 | 0,74 | - |
| Cu/Y | - | 579,7 | 0,36 | 1,91 | | 3,48 |
| X | 1,6 | 498,9 | 0,33 | 1,98 | 0,74 | - |
| Cu/X | - | 494,7 | 0,31 | 2,01 | | 3,59 |

*Podatci proizvođača



Slika 1: XRD difraktogrami ZSM5, Y i X zeolita te Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora prije i poslije uporabe.



Slika 2: FTIR spektri Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora prije i poslije reakcije.

Iz tablice se može vidjeti da X i Y zeoliti imaju veću specifičnu površinu, volumen pora i ulazu u pore od ZSM5 zeolita, budući su trodimenzionalne strukture koja se može predočiti mrežom trodimenzionalnih kanalića nešto većih dimenzija nego što su to pore zeolita pentasilne skupine (ZSM5). Osim što ima pore manjeg promjera, ZSM5 zeolit je dvodimenzionalne strukture te ima manju specifičnu površinu i volumen pora. Nadalje se može uočiti da uvođenjem bakra u kristalnu rešetku svih zeolita dolazi do neznatnog smanjenja specifične površine i volumena pora, što ukazuje da se dio bakra vezao na aktivna mjesta koja se nalaze u porama nosača.

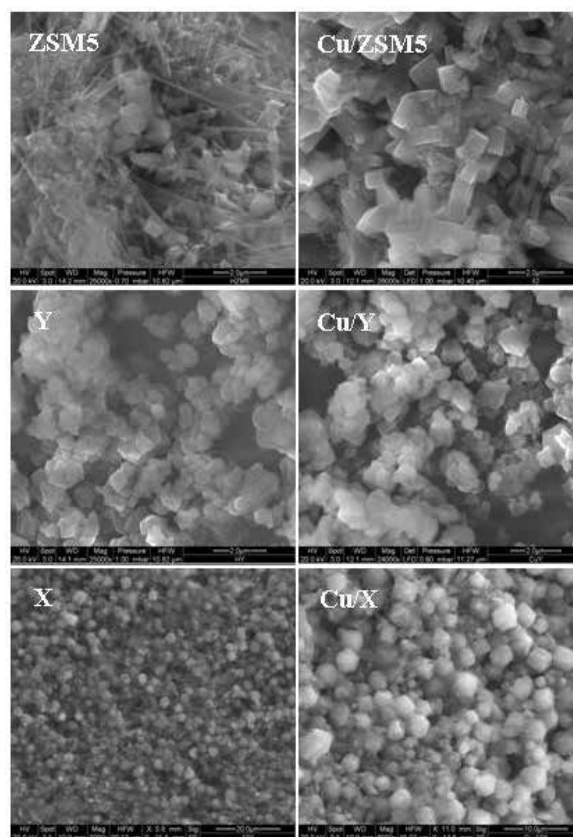
Na slici 1 prikazani su XRD difraktogrami ZSM5, Y i X zeolita te katalizatora prije i poslije uporabe.

Kao što se može vidjeti sa slike 1 A–C uvođenje bakra ionskom izmjenom u kristalnu rešetku sva tri tipa komercijalnih zeolita nije utjecalo na kristaliničnost uzorka kao ni na promjenu položaja ili intenziteta pikova obzirom na referentne uzorke, tj. ZSM5, Y i X zeolite (Villa et al., 2005.). Također se na katalizatorima koji sadrže bakar ne primjećuje pojava novih pikova, zbog čega se može smatrati da se bakar na zeolit vezao uglavnom unutar njegovih pora (Chen et al., 2008.). Nadalje se može uočiti da se tijekom reakcije kristalna struktura katalizatora ne narušava budući se pikovi karakteristični za pojedini tip zeolita nalaze i na difraktogramima snimljenim nakon reakcije. Međutim, intenzitet pikova je nešto manji, što se može objasniti mogućom adsorpcijom međuprodukata reakcije oksidacije fenola vodikovim peroksidom na površini katalizatora, što je potvrđeno i FTIR analizom Cu/ZSM5, Cu/Y, Cu/X katalizatora prije i poslije uporabe (slika 2 A–C).

Iz FTIR spektara korištenih Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora može se zamijetiti da je došlo do adsorpcije organskih spojeva koji sadrže karbonilnu ($-C=O$), hidroksilnu ($-OH$) i alkilnu skupinu ($-CH$). Kako svi međuprodukti reakcije oksidacije fenola vodikovim peroksidom sadrže ove funkcionalne skupine, moguće je za pretpostaviti da se tijekom reakcije bilo koji od njih može adsorbirati na katalizatoru.

Iz rezultata BET, XRD i FTIR analiza zaključeno je da ugradnja bakra ionskom izmjenom ne uzrokuje znatnije promjena u strukturi zeolita, što je potvrđeno i SEM analizom (slika 3).

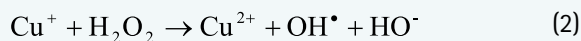
Sa slike 3 se može vidjeti da ugradnja bakra ne utječe na oblik i veličinu čestica ZSM5, Y i X zeolita. Uzorci su djelomično aglomerirani, no ne primjećuju se amorfne čestice zaostale nakon sinteze katalizatora. Zrna komercijalnog ZSM5 zeolita i Cu/ZSM5 katalizatora su ortorompskog oblika (prizme) u rasponu veličina od $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ do $0,5 \times 0,5 \times 1,5$ μm . Čestice Y zeolita i Cu/Y katalizatora oktaedarske su strukture užeg raspona veličina (od $0,5$ do 1 μm), te je kod Y zeolita jače izražena pojava aglomeracije sitnijih kristalita u veće nakupine. Čestice X zeolita i Cu/X katalizatora prikazane na slici 3 pokazuju morfologiju zaobljenih oktaedara promjera od 2 do 5 μm .



Slika 3: SEM snimke ZSM5, Y i X zeolita te Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora (povećanje: ZSM5 - 25000x; Cu/ZSM5 - 26000x; Y - 26000x; Cu/Y - 24000x; X - 3000x; Cu/X - 6000x).

3.2. Aktivnost i stabilnost katalizatora

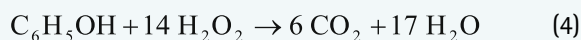
Katalitička oksidacija fenola vodikovim peroksidom uključuje reakciju vodikovog peroksida s bakrom nanesenim na zeolitnom nosaču, pri čemu nastaju vrlo reaktivni neselektivni hidroksilni radikali (izraz 2)



Nastali hidroksilni radikali zatim reagiraju s organskom molekulom (izraz 3) pri čemu daljnjim reakcijama nastaju organski (R^\bullet , RO^\bullet), organsko peroksilni (ROO^\bullet) i hidroperoksilni radikali te međuprodukti reakcije koji reagiraju međusobno i s hidroksilnim radikalima (Zazo et al., 2009.). Pri tom je temperatura vrlo važan reakcijski parametar o kojem u najvećoj mjeri ovisi stvaranje hidroksilnih radikala, a time i uspješnost obrade vode zagađene fenolom.

Kao što se vidi sa [slike 4](#), porast temperature pozitivno utječe na brzinu oksidacije fenola i raspada vodikovog peroksida s tim da je taj utjecaj izraženiji pri provođenju reakcije uz uporabu Cu/X katalizatora.

Naime, pri višim temperaturama pucanje O-O veze u molekuli vodikovog peroksida te nastajanje hidroksilnih radikala je lakše i brže, što uzrokuje i bržu oksidaciju fenola (Subbaramaiah et al., 2013.). Također se može zamijetiti da su brzina i doseg reakcije oksidacije fenola više ovisni o temperaturi od reakcije raspada vodikovog peroksida. Kako je vidljivo iz prikazanih rezultata, nakon 180 minuta od početka reakcije koncentracija preostalog vodikovog peroksida u reakcijskoj smjesi se smanji ispod 90 % od početne količine samo uz uporabu najaktivnijeg Cu/X katalizatora kada je reakcija provedena pri 353 K. U isto vrijeme konverzija fenola je potpuna već u šezdesetoj minuti od početka reakcije. U slučaju korištenja manje aktivnih katalizatora te provođenjem reakcija pri nižim temperaturama razlike između konvertiranog fenola i vodikovog peroksida su veće. Važno je napomenuti da vodikov peroksid i pri koncentraciji manjoj ($0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) od stehiometrijski potrebne koja iznosi $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ (izraz 4)



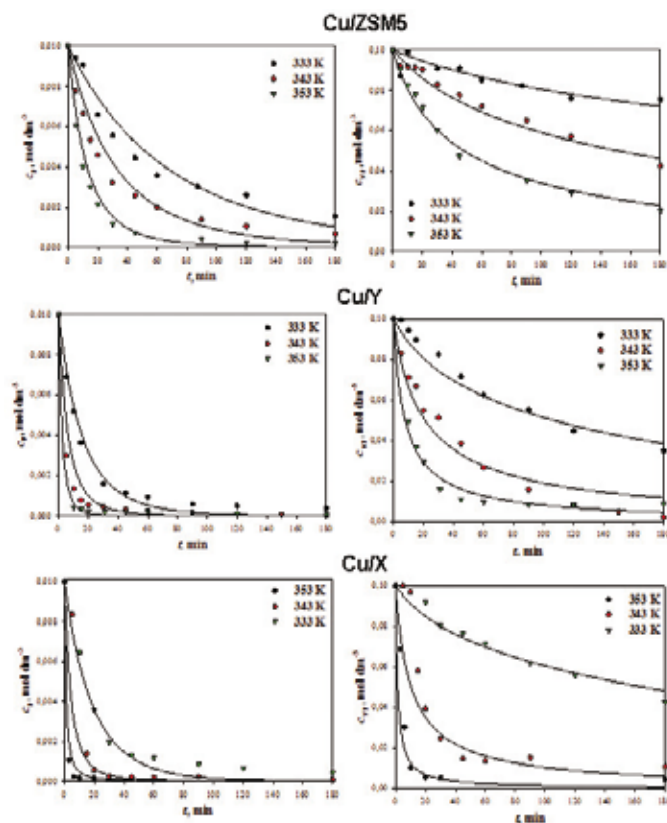
pokazuje dobra oksidacijska svojstva, što je vrlo važno za praktičnu uporabu, budući se radi o skupom oksidansu.

Brzina nastajanja hidroksilnih radikala kao i njihova koncentracija, osim što ovise o uvjetima provedbe procesa, također ovise o fizičkim i kemijskim značajkama katalizatora. Kao što se može vidjeti sa [slike 4](#), premda

su sva tri katalizatora sadržavala približno istu količinu bakra kao katalitički aktivne tvari njihova se aktivnost u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom znatno razlikuje. Razlog tomu valja potražiti u različitim fizičkim značajkama katalizatora. Kao što je ranije spomenuto, FAU zeoliti su trodimenzionalne strukture s razgranatijom mrežom pora zbog čega imaju i do 50 % veću specifičnu površinu od MFI zeolita koji su dvodimenzionalne strukture. Stoga je pri istim reakcijskim uvjetima najaktivniji Cu/X, zatim Cu/Y te Cu/ZSM5 katalizator, budući je u većini slučajeva aktivnost katalizatora proporcionalna veličini njegove površine.

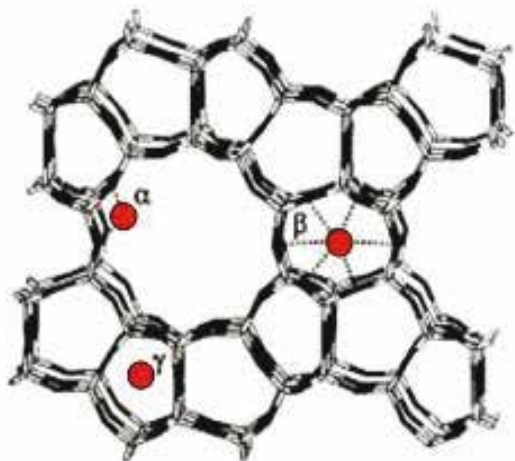
Nadalje, aktivnost katalizatora ovisi i o dimenzijama otvora pora jer o njihovom promjeru ovisi pristupačnost katalitički aktivnim centrima koji se nalaze unutar kristalne rešetke zeolita. Veći promjer pora omogućava lakšu difuziju reaktanata i/ili produkata reakcije u pore, odnosno iz pora katalizatora. Difuzijske značajke molekule definirane su njenim Lennard-Jonesovim kinetičkim promjerom koji za molekulu fenola iznosi $0,585 \text{ nm}$ (Lin i Wang, 1999.), a za vodikov peroksid $0,150 \text{ nm}$ (Abrahams i sur., 1951.), čime je omogućena njihova lakša difuzija u pore X i Y zeolita koje su većeg promjera od pora ZSM5 zeolita ([tablica 2](#)).

Osim o fizičkim značajkama, aktivnost katalizatora ovisi i o njegovom kemijskom sastavu. Kod katalizatora sa zeolitnim nosačem broj aktivnih centara između ostalog ovisi i o količini aluminija u kristalnoj rešetki.



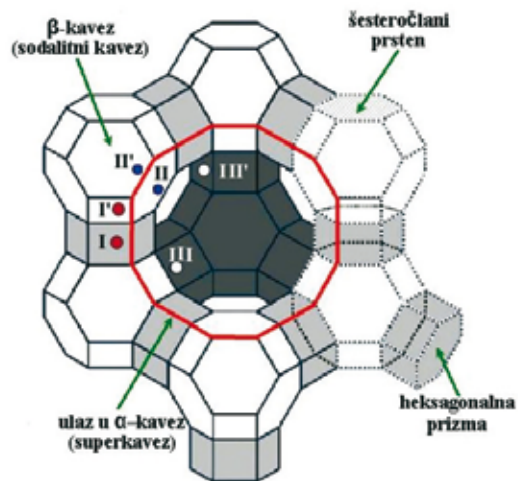
Slika 4: Utjecaj temperature i tipa zeolitnog nosača na vremensku promjenu koncentracija fenola i vodikovog peroksida ($m_{\text{KAT}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{P}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu,Cu/ZSM5}} = 3,62 \text{ mas. \%}$, $w_{\text{Cu,Cu/Y}} = 3,46 \text{ mas. \%}$, $w_{\text{Cu,Cu/X}} = 3,59 \text{ mas. \%}$)

Općenito, veća količina aluminija (manji omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, veća kiselost) pridonosi većoj aktivnosti zeolitnih katalizatora (Dědeček et al., 2012.). Kako Cu/ZSM5 u svojoj kristalnoj rešetki sadrži najmanju količinu aluminija, njegova aktivnost, kako u reakciji oksidacije fenola tako i u reakciji raspada vodikovog peroksida, je najmanja (slika 4). Nadalje, u strukturi zeolita postoje različita kationska mjesta koja se međusobno razlikuju po njihovoj pristupačnosti s obzirom na veličinu pora te položaju unutar rešetke i zbog toga po energiji vezivanja. U radu Čapeka i suradnika (2005.) navodi se da se oko 70 % iona bakra nalazi u β -kavezima ZSM5 zeolita. Kako se vidi sa slike 5, katalitički aktivni centri zbog veličine β -kaveza (0,6 nm) su teže pristupačni fenolu od Cu^{2+} iona koji se nalaze u α -kavezima čiji promjer iznosi 0,9 nm (Baerlocher et al., 2007.). Stoga je i brzina oksidacije fenola manja nego pri uporabi X i Y zeolita kao nosača bakrovih iona. Najveća koncentracija Cu^{2+} iona u β -kavezima ZSM5 zeolita nađena je i u radu Guliantsa i suradnika (1999.).



Slika 5: Struktura ZSM5 zeolita s kationskim mjestima u α -, β - i γ -kavezima (Zhidomirov et al., 2011.).

Utjecaj molarnog omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ posebice dolazi do izražaja uspoređujući aktivnost katalizatora kod kojih je bakar nanosen na X i Y zeolite koji imaju geometrijski identičnu kristalnu rešetku, ali različiti omjer silicija i aluminija te različitu raspodjelu Al u rešetki. Promjena u količini aluminija u strukturi zeolita dovodi do iskrivljenja geometrijskih obilježja Al-O-Si grupa (kao što su kutovi i duljina veza) kao i do promjene u količini i raspodjeli grupa unutar kristalne rešetke zeolita. Zeoliti s većim omjerom Si/Al imaju više Si-O-Si nego Si-O-Al grupa (i obrnuto ako je omjer Si/Al manji), što, između ostalog, utječe na položaj i zauzetost kationskih mjesta, jačinu veze kationa s negativno nabijenim centrima u strukturi zeolita, a time i na njegove katalitičke značajke (Munthali et al., 2014.). Položaj kationa u kristalnoj rešetki X i Y zeolita prikazan je na slici 6.



Slika 6: Struktura X i Y zeolita s kationskim mjestima (Baerlocher et al., 2007.).

Položaj I se nalazi u centru heksagonalne prizme, a položaj I' nasuprot njega u β -kavezu čiji promjer iznosi 0,65 nm. Mjesto II se nalazi u β -kavezu u blizini šestoročlanog prstena, dok se kationsko mjesto II' nalazi nasuprot položaju II', a smješteno je u šestoročlanom prstenu koji povezuje β i α -kavez. Kationska mjesta III i III' nalaze se u blizini stijenke α -kaveza promjera 1,25 nm, dok je promjer ulaza u kavez 0,74 nm (Baerlocher et al., 2007.).

Omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kod X i Y zeolita korištenih u ovom radu iznosio je 1,6, odnosno 2,6. To znači da X zeolit u svojoj strukturi sadrži više aluminija od Y zeolita, odnosno da je i kiseliji. Sa slike 4 se može vidjeti da je brzina oksidacije fenola kao i brzina raspada vodikovog peroksida veća uporabom Cu/X katalizatora. Iako je koncentracija bakra kod ovih katalizatora podjednaka, očito postoji razlika u jakosti katalitički aktivnih centara, a time i u aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Uporabom EPR spektroskopije Smeets sa suradnicima (2011.) je zaključio da se bez obzira na količinu aluminija u zeolitu, Cu^{2+} ioni nalaze u šestoročlanom prstenu koji povezuje sodalitni kavez sa superkavezom (položaj II – preferirano kationsko mjesto) i u šestoročlanom prstenu koji povezuje sodalitni kavez s heksagonalnom prizmom (položaj I') te da su koordinirani s atomima kisika. Pri tom su divalentni metalni kationi poput Cu^{2+} preferirano koordinirani s atomom kisika iz AlO_4^- tetraedra, a ne SiO_4 tetraedra, budući da uravnotežuju negativni naboj AlO_4^- (Sklenak et al., 2013.).

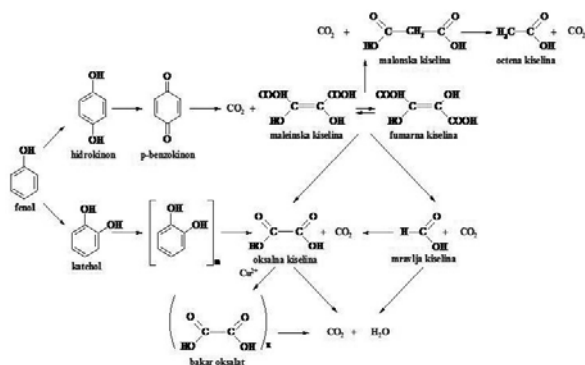
Kod X zeolita koji sadrži veću koncentraciju aluminija, Cu^{2+} se nalazi u centru šestoročlanog prstena, koordiniran je s tri atoma kisika, a udaljenost između kationa bakra i tri aluminijeva atoma u prstenu je jednaka (Carl et al., 2006.). Lamberti et al. (1997.) također navode da je i udaljenost Cu-O gotovo jednaka i kreće se od 0,197 do 0,199 nm. Kod Y zeolita koji u šestoročlanom prstenu ima manje aluminija (jedan ili dva atoma), Cu^{2+} je koordiniran s četiri kisikova atoma, pomaknut je iz središta šestoročlanog prstena bliže atomu Al, što ima za posljedicu različitu duljinu veze između bakra i kisika (Muraoka et al., 2016.; Seo et al., 2012.). Uporabom EPR spektroskopije je nađeno da u Y zeolitu, koji

u šesteročlanom prstenu ima jedan Al atom, duljina veze bakra s tri kisikova atoma iznosi od 0,185 do 0,20 nm, a s četvrtim kisikovim atomom 0,25 nm (Muraoka et al., 2016.). Kako o strukturi veze Cu²⁺ - zeolit ovisi i jakost katalitički aktivnog centra, na osnovi dobivenih rezultata može se pretpostaviti da su centri u Cu/X katalizatoru aktivniji od centara u Cu/Y katalizatoru te je stoga i brzina reakcije veća. Veća aktivnost Cu/X katalizatora može se objasniti i činjenicom da do raspada vodikovog peroksida i stvaranja OH• radikala osim na metalu dolazi i na kiselim centrima zeolita (Liu et al., 2007.; Santos et al., 2002.). Kako Cu/X katalizator posjeduje više kiselih centara od Cu/Y i Cu/ZSM katalizatora, brzina nastajanja hidroksilnih radikala, a time i brzina oksidacije fenola te raspada vodikovog peroksida je najveća uporabom spomenutog katalizatora.

U radu je također ispitan i utjecaj različitih tipova katalizatora na konverziju fenola (X_F), vodikovog peroksida (X_{VP}) i TOC-a (X_{TOC}), na djelotvornost oksidansa (η_{VP}) te na njihovu stabilnost tijekom reakcije. Djelotvornost oksidansa, tj. vodikovog peroksida, izražena je kao omjer konverzije TOC-a i konverzije oksidansa, dok je stabilnost katalizatora praćena skidanjem (eng. *leaching*) bakra sa zeolitnog nosača (w_{Cu}). Smatra se da je glavni uzrok ovog tipa deaktivacije katalizatora stvaranje niskomolekularnih organskih kiselina – fumarne, maleinske i oksalne koja je u najvećem broju slučajeva uz CO₂ i H₂O koji nastaju mineralizacijom i glavni produkt reakcije (slika 7). Pritom oksalna kiselina stvara s bakrom stabilan kompleks – bakar oksalat, zbog čega dolazi do skidanja bakra s nosača te opadanja njegove aktivnosti i stabilnosti (Santos i sur., 2009.).

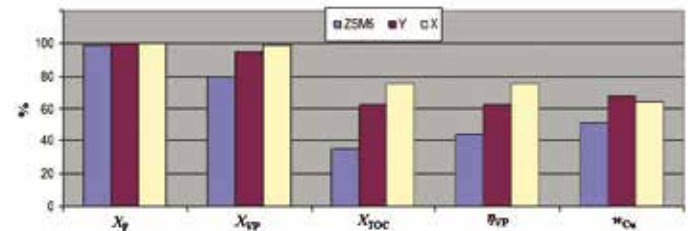
Na slici 8 prikazani su tipični rezultati mjerenja kada je obrada fenolne otpadne vode provedena na različitim katalizatorima pri temperaturi 353 K, masi katalizatora 0,5 g dm⁻³, koncentraciji vodikovog peroksida 0,1 mol dm⁻³ te koncentraciji fenola 0,01 mol dm⁻³. Vrijednosti koje ukazuju na učinkovitost obrade fenolne otpadne vode i stabilnost katalizatora prikazane su u 180 minuti od početka reakcije.

Sa slike se može vidjeti da je uporabom svih katalizatora konverzija fenola praktički potpuna ($X_F \sim 100\%$) iako je koncentracija vodikovog peroksida iznosila 75% od stehiometrijski potrebne za potpunu mineralizaciju fenola, što je u suprotnosti s rezultatima Centia i su-



Slika 7: Reakcijski put oksidacije fenola (Santos et al., 2002.).

radnika (2000.) koji navode da je za potpunu oksidaciju fenola potreban suvišak vodikovog peroksida. Može se uočiti da konverzija H₂O₂ i TOC-a te djelotvornost oksidansa ovise o tipu katalizatora. Najaktivniji je Cu/X katalizator, zatim Cu/Y, dok je najmanje aktivan katalizator MFI strukture, tj. ZSM5 katalizator. Također se vidi da je provođenjem reakcije na svim katalizatorima konverzija TOC-a manja od konverzije fenola. Ta je razlika uglavnom posljedica nepotpune mineralizacije fenola do CO₂ i H₂O te nastajanja niskomolekularnih organskih kiselina koje se teže oksidiraju hidroksilnim radikalima, stoga je i djelotvornost oksidansa manja. Kao što je ranije spomenuto, nastali međuproducti reakcije oksidacije fenola dovode do pada stabilnosti katalizatora. Međutim, kako je prikazano na slici 4, uporabom najaktivnijeg Cu/X katalizatora brzina oksidacije fenola je najveća, što ima za posljedicu veću stabilnost katalitički aktivne tvari na nosaču (slika 8). Ovu suprotnost od uobičajenog ponašanja katalizatora je moguće objasniti činjenicom da u slučaju kada je reakcija oksidacije fenola vrlo brza, međuproducti oksidacije, tj. organske kiseline se također vrlo brzo oksidiraju. Iz tog razloga njihova je koncentracija u reakcijskoj smjesi manja, što posljedično utječe i na manje skidanje bakra sa zeolitnog nosača, a time i na veću stabilnost katalizatora.



Slika 8: Utjecaj različitih tipova katalizatora na konverziju fenola (X_F), vodikovog peroksida (X_{VP}) i TOC-a (X_{TOC}), te na djelotvornost oksidansa (η_{VP}) i stabilnost bakra na nosaču (w_{Cu}) ($c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{VP} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $T = 353 \text{ K}$, $m_{KAT} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $N = 600 \text{ o min}^{-1}$)

6. ZAKLJUČCI

Prema dosadašnjim spoznajama, zeoliti modificirani bakrom posjeduju dobre katalitičke značajke za obradu industrijskih otpadnih voda zagađenih fenolom i fenolnim spojevima. Stoga je u radu ispitan utjecaj različitih tipova zeolitnih nosača impregniranih bakrom na aktivnost i stabilnost Cu/ZSM5, Cu/Y i Cu/X katalizatora u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom.

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da aktivnost i stabilnost katalizatora ovise o okruženju bakrovih iona u kristalnoj rešetki zeolita te o teksturalnim značajkama nosača. Kao obećavajući katalizator za obradu fenolnih otpadnih voda pokazao se Cu/X katalizator koji pri blagim reakcijskim uvjetima ($T = 353 \text{ K}$, atmosferskom tlaku, koncentraciji H₂O₂ ispod stehiometrijski potrebne za potpunu mineralizaciju i reakcijskom vremenu od 3 h) omogućava potpunu oksidaciju fenola uz prihvatljivu konverziju TOC-a te najmanje skidanje bakra s nosača. ■

LITERATURA

- Abrahams S.C.; Collin R.L.; Lipscomb W.N. (1951.): The crystal structure of hydrogen peroxide. *Acta Crystallographic*, 4, 15–20.
- Adam F.; Andas J.; Rahman A.I. (2010.): A study on the oxidation of phenol by heterogeneous iron silica catalyst. *The Chemical Engineering Journal*, 165, 658–667.
- Ahmaruzzaman M. (2008.): Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advanced Colloidal Interface Science*, 143, 48–67.
- Al-Khalid T.; El-Naas M.H. (2012.): Aerobic biodegradation of phenols: A comprehensive review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1631–1681.
- Baerlocher C.; Meier W.M.; Olson D.H. (2007.): Atlas of zeolite framework types, 6 ed., Elsevier, Amsterdam.
- Blanco M.; Martinez A.; Marcaide A.; Aranzabe E.; Aranzabe A. (2014.): Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 490–499.
- Bousba S.; Meniai A.H. (2014.): Removal of phenol from water by adsorption onto sewage sludge based adsorbent. *Chemical Engineering Transactions*, 40, 235–240.
- Bruce R.M.; Santodonato J.; Neal M.W. (1987.): Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3, 535–568.
- Bulánek R.; Wichterlová B.; Sobalík Z.; Tichý J. (2001.): Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites. Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition; *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 13–25.
- Carl P.J.; Vaughan D.E.; Goldfarb D. (2006.): High field 27Al ENDOR reveals the coordination mode of Cu²⁺ in low Si/Al zeolites. *Journal of American Chemical Society*, 128, 7160–7171.
- Castro I.U.; Stüber F.; Fabregat A.; Font J.; Fortuny A.; Bengoa C. (2009.). Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 809–815.
- Centi G.; Perathoner S.; Torre T.; Verduna M.G. (2000.): Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*, 55, 61–69
- Chasib K.F. (2013.): Extraction of phenolic pollutants (phenol and *p*-chlorophenol) from industrial wastewater. *Journal of Chemical Engineering Data*, 58, 1549–1564.
- 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.
- Chiong T.; Lau S.Y.; Khor E.H.; Danquah M.K. (2014.): Enzymatic approach to phenol removal from wastewater using peroxidases. *OA Biotechnology*, 10, 3–9.
- Dakhil I.H. (2013.): Removal of phenol from industrial wastewater using sawdust. *Research Inventy: International Journal of Engineering and Science*, 3, 25–31.
- Dědeček J.; Sobalík Z.; Wichterlová B. (2012.): Siting and distribution of framework aluminium atoms in silicon-rich zeolites and impact on catalysis, *Catalysis reviews: Science and Engineering*, 54, 135–223.
- de Moraes P.; Stoichev T.; Basto M.C.P.; Vasconcelos M.T.S.D. (2012.): Extraction and pre-concentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. *Talanta*, 89, 1–11.
- Eftaxias A.; Font J.; Fortuny A.; Fabregat A.; F. Stüber F. (2006.): 23 Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst. Global kinetic modelling using simulated annealing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 12–23.
- Elci L.; Kolbe N.; Elci S.G.; Anderson J.T. (2011.): Solid phase extractive pre-concentration coupled to gas chromatography– atomic emission detection for the determination of chlorophenols in water samples. *Talanta*, 85, 551–555.
- Fierro V.; Torné-Fernandez V.; Montané D.; Celzard A. (2008.): Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous Mesoporous Materials*, 111, 276–284.
- Greminger, D.C.; Burns, G.P.; Lynn, S.; Hanson, D.N.; King, C.J. (1982.): Solvent extraction of phenols from water. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 21, 51–54.
- Gulians V.V.; Mullhaupt J.T.; Newsam J.M.; Gorman A.M.; Freeman C.M. (1999.): Predicting locations of non-framework species in zeolite materials. *Catalysis Today*, 50, 661–668.
- Huang K.; Xu Y.; Wang L.; Wu D. (2015.): Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal–organic frameworks. *RSC Advances*, 5, 32795–32803.
- Ibrahim M.S.; Ali H.I.; Taylor K.E.; Biswas N.; Bewtra J.K. (2011.): Enzyme catalyzed removal of phenol from refinery waste water. *Water Environment Research*, 73, 165–172.
- Inchaurrondo N.; Cechinia J.; Fontb J.; Haurea P. (2012.): Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 641–648.
- Iurascu B.; Siminiceanu I.; Vione D.; Vicente M.A.; Gil A. (2009.): Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*, 43, 1313–1322.
- Jabrou S.N. (2012.): Extraction of phenol from industrial water using different solvents. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2, 1–12.
- Kaale L.D.; Katima J.H.Y. (2013.): Performance of activated carbons in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of maleic acid. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5, 189–199.
- Kurian M.; Eldhose A.; Thasleenabi R. M. (2012.): Mild temperature oxidation of phenol over rare earth exchanged aluminum pillared montmorillonites. *International Journal of Environmental Research*, 6, 669–676.
- Lamberti C.; Spoto G.; Scarano D.; Paze C.; Salvataggio M.; Bordiga S.; Zecchina A.; Turnes Palomino G.; D'Acapito F. (1997.): CuI-Y and CuII-Y zeolites: a XANES, EXAFS and visible-NIR study. *Chemical Physic Letters*, 269, 500–508.
- Li C.W.; Chen Y.M.; Chiou Y.C.; Liu C.K. (2007.): Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions

- electrolytically generated from iron-containing sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 570–576.
- Lin K.-S.; Wang P. H. (1999.): Shape selectivity of trace by-products for supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by CuO/ZSM-48. *Applied Catalysis B: Environmental* 22, 261–267.
- Liotta L.F.; Gruttadauria M.; Di Carloc G.; Perrini G.; Librandod V. (2009.): Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 588–606.
- Liu Lili; Ma WanHong; Song WenJing; Chen ChunCheng; Lin Jun; Zhao JinCai; Qian XinHua.; Zhang ShiBo (2007.): Zeolite NaY-mediated oxidation of dyes with H₂O₂: unique heterogeneous non-transition metal center cleavage of H₂O₂ under visible light irradiation. *Science in China Series B: Chemistry*, 50, 770–775.
- Maduna Valkaj K.; Katović A.; Zrnčević S. (2007.): Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 663–667.
- 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.; Kaselj I.; Smolković J.; Zrnčević S.; Kumarb N.; Murzin D. Yu. (2015.): Catalytic wet peroxide oxidation of olive oil mill wastewater over zeolite based catalyst. *Chemical Engineering Transaction*, 43, 1–6.
- Massa P.; Ivorra F.; Haure P.; Fenoglio R. (2011.): Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 1068–1073.
- Merchant Research & Consulting, Ltd., <http://mcgroup.co.uk/news/20140131/global-phenol-supply-exceed-107-mln-tonnes.html>
- Mohammadi S.; Kargari A.; Sanaeepur H.; Abbassian K.; Najafi A.; Mofarrah E. (2015.): Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, 53, 2215–2234.
- Molina R.; Martinez F.; Melero J.A.; Bremner D.H.; Chakinala A.G. (2006.): Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 198–207.
- Munthali M.W.; Elsheikh M.A.; Johan E.; Matsue N. (2014.): Proton adsorption selectivity of zeolites in aqueous media: Effect of Si/Al ratio of zeolites. *Molecules*, 19, 20468–20481.
- Muraoka K.; Chaikittisilp W.; Okubo T (2016.): Energy analysis of aluminosilicate zeolites with comprehensive Ranges of framework topologies, chemical compositions, and aluminum distributions. *Journal of American Chemical Society*, 138 6184–6193.
- Narodne novine, broj 137/08: Uredba o opasnim tvarima u vodama, http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html?
- Öhman L.O.; Ganemi B.; Björnbohm E.; Rahkama K.; Keiski R.L.; Paul J. (2002.): Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5. *Materials Chemistry and Physics*, 73, 263–267.
- Padilla-Sanchez J.A.; Plaza-Bolanos P.; Romero-Gonzalez R.; Barco-Bonilla, N.; Martinez-Vidal J.L.; Garrido-Frenich A. (2011.): Simultaneous analysis of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in wastewater effluents, using solid phase extraction and further determination by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 85, 2397–2404.
- Peng J.F.; Liu J.F.; Hu X.L.; Jiang G.B. (2007.): Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with highperformance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1139, 165–170.
- Pinto R. T. P.; Lintomen L.; Luz L. F. L.; Jr, Wolf-Maciél M.R. (2005.): Strategies for recovering phenol from wastewater: Thermodynamic evaluation and environmental concerns. *Fluid Phase Equilibrium*, 228–229, 447–457.
- Pradeep N.V.; Anupama S.; Navya K.; Shalini H.N.; Idris M.; Hampannavar U.S. (2015.): Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. *Applied Water Science*, 5, 105–112.
- Rokhina, E. V.; Virkutyte J. (2011.): Environmental application of catalytic processes: Heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 125–167.
- Sanabria N.R.; Molina R. S. (2012.): Development of pillared clays for wet hydrogen peroxide oxidation of phenol and its application in the posttreatment of coffee wastewater. *International Journal of Photoenergy*, 1–17.
- Santos A.; Yustos P.; Quintanilla A.; Ruiz G.; Garcia-Ochoa F. (2005.): Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 323–333.
- Santos A.; Yustos P.; Quintanilla A.; Rodriguez S.; Garcia-Ochoa F. (2002.): Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97–113.
- Seo S.M.; Lim W.T.; Seff K. (2012.): Crystallographic verification that copper(II) coordinates to four of the oxygen atoms of zeolite 6-rings. Two single-crystal structures of fully dehydrated, largely Cu²⁺-exchanged zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56). *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 963–974.
- Sklenak S.; Andrikopoulos P.C.; Whittleton S.R.; Jirglova H.; Sazama P.; Benco L.; Bucko T.; Hafner J.; Sobalik Z. (2013.): Effect of the Al siting on the structure of Co(II) and Cu(II) cationic sites in ferrierite. A periodic DFT molecular dynamics and FTIR study. *The Journal of Physical Chemistry*, 117, 3958–3968
- Smeets P.J.; Woertink J.S.; Sels B.F.; Solomon E.I.; Schoonheydt R.A. (2011.): Transition metal ions in zeolites: Coordination and activation of O₂. *Inorganic Chemistry*, 49, 3573–3583.
- Stavropoulos G.G.; Samaras P.; Sakellaropoulos G. P. (2008.): Effect of activated carbons, modification on

- porosity, surface structure and phenol adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 276–284.
- Subbaramaiah, V.; Srivastava, V. C.; Mall, D. (2013.): Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 248–249, 355–363.
- Teng T.T.; Soniya M.; Muthuraman G.; Talebi A. (2014.): Role of emulsion liquid membrane (ELM) in separation processes, in *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment System*, Eds. Aziz H.A., Mojiri A., IJRS Publication, Malaysia, pp. 149–158.
- The NALCO Water Handbook*, McGraw Hill, New York, 2009.
- Turhan K; Uzman S. (2008.): Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*, 229, 257–263.
- Urtiaga A.; Abellán M.J.; Irabien J.A., Ortiz I. (2005.): Membrane contactors for the recovery of metallic compounds. Modelling of copper recovery from WPO processes. *Journal of Membrane Science*, 257, 161–170.
- Villa, A.L.; Caro, C.A.; Montes de Correa, C. (2005.): Cu- and Fe-ZSM-5 as catalysts for phenol hydroxylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 233–240.
- Wang J.L.; Xu L.J., (2012.): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 251–325.
- Wittine O.; Maduna Valkaj K.; Zrnčević S. (2014.): Obrada fenolne otpadne vode katalitičkim oksidacijskim procesima. *Hrvatske vode*, 22, 287–296.
- Yang C. F.; Yu Q.; Zhang L. J.; Feng J.Z. (2006): Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 117, 179–185.
- Zazo J.A.; Casas J.A.; Mohedano A.F.; Gilarranz M.A.; Rodriguez J.J. (2005.): Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, 39, 9295–9302.
- Zhidomirov G.; Shubin A.A.; Larkin A.; Rybakov A.A. (2011.): Molecular models of the stabilization of bivalent metal cations in zeolite catalysts, in book: *Practical aspects of computational chemistry I: An overview of the last two decades and current trends*, Chapter: 20, Publisher: Springer Netherlands, Eds: Leszczynski J., Shukla M.K., pp. 579–643.
- Zrnčević S.; Gomzi Z. (2005.): CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44, 6110–6114.

Catalytic treatment of phenolic wastewater

The paper examines the impact of different types of zeolite supports on the activity and stability of the Cu/ZSM5, Cu/Y and Cu/X catalyzers used in phenolic (model) wastewater treatment by means of hydrogen peroxide. The catalyzers were prepared by means of ion exchange of the commercial ZSM5, Y and X zeolite. The catalyzer characterization included x-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) micrography), infrared spectroscopy (FTIR), elementary analysis (AAS) and the determination of specific surface by the standard BET method. The reaction was conducted in a batch reactor at the atmospheric pressure, different temperatures (323 K - 353 K), constant concentration of phenol (0.01 mol dm⁻³) and hydrogen peroxide (0.1 mol dm⁻³) and catalyzer mass (0,5 g dm⁻³). The catalyzer efficiency was monitored by means of phenol conversion, total organic carbon and copper removal from the support. It was determined that the Cu/X catalyzer is more active and stable than the Cu/Y and Cu/ZSM5 catalyzers and that it is suitable for phenolic wastewater treatment at mild reaction conditions.

Key words: wastewater treatment, phenol oxidation, hydrogen peroxide, catalyzers, Cu/X, Cu/Y, Cu/ZSM5.

Katalytische Behandlung der phenolhaltigen Abwässer

In der Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Arten von zeolithischen Trägern auf die Aktivität und Stabilität der Cu/ZSM-5-, Cu/Y- und Cu/X-Katalysatoren untersucht, die in der Behandlung des Modellabwassers, d.h. des phenolhaltigen Abwassers, mit Wasserstoffperoxid verwendet werden. Die Katalysatoren wurden durch Austausch der Ionen von kommerziellen ZSM-5-, Y- und X-Zeolithen vorbereitet. Die Charakterisierung der Katalysatoren schließt die Röntgenbeugungsanalyse (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode ein. Die Reaktion fand in einem Durchlaufreaktor mit dem atmosphärischen Druck statt bei unterschiedlichen Temperaturen (323 K - 353 K) sowie mit einer konstanten Phenolkonzentration (0,01 mol dm⁻³), konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration (0,1 mol dm⁻³) und konstanter Katalysatormasse (0,5 g dm⁻³). Die Wirksamkeit der Katalysatoren wurde durch die Phenolumwandlung, den gesamten organischen Kohlenstoff und die Entfernung von Kupfer vom Träger untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass der Cu/X-Katalysator aktiver und stabiler ist als der Cu/Y- oder Cu/ZSM-5-Katalysator, und dass er unter milden Reaktionsbedingungen für die Behandlung von phenolhaltigen Abwässern geeignet ist.

Schlüsselwörter: Abwasserbehandlung, Phenoloxidation, Wasserstoffperoxid, Cu/X-, Cu/Y-, Cu/ZSM-5-Katalysatoren