

# KATALITIČKA OKSIDACIJA OTPADNIH VODA IZ PROCESA PRERADE MASLINA VODIKOVIM PEROKSIDOM

**dr. sc. Karolina Maduna Valkaj,**  
**dipl. kem. ing.**  
Åbo Akademi University, Department  
of Chemical Engineering  
Turku, Finland

**Ivona Kaselj, mag. ing. cheming.**  
Alphachrom d.o.o.  
Karlovačka cesta 24, Blato, 10000  
Zagreb

**Sanja Islamović, mag. ing. cheming.**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

**dr. sc. Stanka Zrnčević,**  
**red. prof. u miru**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb  
szmce@fkit.hr

U radu je prikazana mogućnost primjene CWPO procesa za obradu otpadnih voda iz procesa prerade maslina u maslinovo ulje. Istražen je učinak procesnih parametara na aktivnost i stabilnost kalciniranog Cu/13X-K1273 katalizatora. Reakcija je provedena u šaržnom reaktoru pri različitom broju okretaja miješala (50 - 900 o min<sup>-1</sup>), različitoj masi katalizatora (5 - 25 g dm<sup>-3</sup>) i različitoj temperaturi (323 - 353 K). Koncentracije vodikovog peroksida su se kretale od 0,5 do 1,34 mol dm<sup>-3</sup>, dok je koncentracija ukupnih fenola bila konstantna. Djelotvornost katalizatora praćena je preko konverzije fenola, ukupnog organskog ugljika, kemijske potrošnje kisika te skidanja bakra s nosača. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su sljedećim kinetičkim modelima:  $r_{UF}=k_{UF}\cdot(c_{UF}\cdot c_{VP})^2$  za oksidaciju ukupnih fenola i  $r_{VP}=k_{VP}\cdot(c_{VP})^2$  za raspad vodikovog peroksida. Kinetički parametri procijenjeni su Nelder - Meadovom metodom nelinearnog optimiranja. Izračunate su energije aktivacije koja za reakciju oksidacije fenola i raspad vodikovog peroksida iznose 84,9 kJ mol<sup>-1</sup>, odnosno 71,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

Na osnovi eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je CWPO proces obećavajuća tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa proizvodnje maslinovog ulja, budući se fenolni spojevi pri blagim reakcijskim uvjetima vrlo lako oksidiraju u manje toksične međuprodukte reakcije te se postiže značajno uklanjanje boje, mutnoće, mirisa i organskih pokazatelja djelotvornosti procesa za obradu OOMW-a.

**Ključne riječi:** OOMW, obrada vode, CWPO, kinetička analiza

## 1. UVOD

Ekstrakcija maslinovog ulja od primarne je važnosti u gospodarstvu zemalja mediteranske regije. Prilikom obrade maslina stvaraju se ogromne količine fitotoksičnih otpadnih voda koje sadrže organske ostatke poput lignina i tanina koji su odgovorni za tamnu boju ovih otpadnih voda te posebno opasne fenolne spojeve. Prisutnost ovih spojeva čini otpadne vode velikom prijetnjom ekosustavima, stoga se njeno nekontrolirano ispuštanje u okoliš mora svesti na najmanju moguću mjeru. Obzirom da ne postoji stroga zakonska regulativa na razini EU, kao ni propisi o obaveznom zbrinjavanju ovih otpadnih voda, najčešća praksa u zemljama u kojima je ova industrijska grana razvijena svodi se na slobodno ispuštanje vode u prirodne vodotokove, u sustav javne odvodnje, isparavanje (koncentriranje) u otvorenim bazenima te korištenje kao prirodnog gnojiva na poljoprivrednim površinama unatoč dokazanoj toksičnosti fenolnih spojeva (Azabara, et al., 2004., Inglezakisi et al., 2012.)

U otpadnim vodama nakon obrade maslina (kratica OOMW–olive oil mill wastewaters) otkriveno je preko 30 vrsta fenolnih spojeva (Liotta et al., 2009., Tsagaraki et al., 2007.). Fenolni se spojevi u OOMW-u nalaze u obliku jednostavnih monofenola i flavonoida te kao polifenoli nastali polimerizacijom monofenola. Mogu se svrstati u tri grupe spojeva: derivate cimetine kiseline (pkumarna, kafeinska i ferulna kiselina), derivate benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva, galna, vanilna kiselina) te spojeve na bazi tirozola. Dokazana toksičnost fenolnih spojeva prema bakterijama i ostalim mikroorganizmima, kao i periodičnost proizvodnog procesa (jednom godišnje) onemogućavaju primjenu uobičajenih bioloških postupaka obrade otpadnih voda koji bi obzirom na visok sadržaj organskih tvari bili najprihvatljiviji. Stoga se provode brojna istraživanja čiji je cilj razvoj novih alternativnih načina obrade OOMW-a prije ispuštanja u okoliš kojima bi se smanjila toksičnost, odnosno poboljšala biorazgradivost otpadne vode. Ti procesi uključuju različite fizičke, biološke i kemijske metode obrade kao što su adsorpcija (Nassara et al., 2014., Achak et al., 2014.,) elektrooksidacija (Una et al., 2008., Belaid et al., 2013.), flokulacija (Jaouani et al., 2005.), koagulacija (Adhoum i Monser, 2004., Pelendridou et al., 2014.), ultrafiltracija/reverzna osmoza (Paraskeva et al., 2007., Coskun et al., 2010.), biološka obrada s mikroorganizmima koji su otporni na toksično djelovanje OOMW-a (Ehaliotis et al., 1999., Salman et al., 2014.) te metode kemijske oksidacije poput naprednih i termičkih oksidacijskih procesa koje pokazuju obećavajući potencijal (Andreozzi, et al., 2000., Pera-Titus et al., 2004., Cañizares et al., 2007., Lucas i Peres, 2009., Kiliç et al., 2013., Maduna Valkaj et al., 2014.b., Michael et al., 2014.). Također, veliki broj istraživanja upućuje na mogućnost kombinacije naprednih oksidacijskih procesa s biološkim metodama obrade OOMW-a (Paraskeva i Diamadopoulou, 2006., El-Gohary et al., 2009., Azabou et al., 2010.).

Katalitička oksidacija vodikovim peroksidom u vodenom mediju, poznata kao CWPO metoda (Eng. Catalytic Wet

Peroxide Oxidation), jedna je od ekonomski i ekološki prihvatljivih postupaka uklanjanja organskih nečistoća iz industrijskih otpadnih voda. Ovim se postupkom otopljena organska tvar oksidira uz pomoć hidroksil radikala koji nastaju raspadom vodikovog peroksida uz prisutnost homogenih ili heterogenih katalizatora. Prema dosadašnjim istraživanjima zeoliti modificirani bakrom, kao katalitički aktivnom tvari, posjeduju posebice dobre katalitičke značajke (selektivnost prema veličini i obliku molekula, termička i kemijska stabilnost, benignost prema živom svijetu) u usporedbi s ostalim tipovima heterogenih katalizatora (Doocey et al., 2004., Zrnčević i Gomzi, 2005., Fathima et al., 2008., Granato et al., 2008., Gonzalez-Olmos et al., 2009., Maduna Valkaj et al., 2011.). Stoga je cilj ovog rada bio istražiti mogućnost primjene kalciniranog Cu/13X-K1273 katalizatora i vodikovog peroksida (CWPO proces) za obradu otpadne vode iz procesa prerade maslina u maslinovo ulje te ispitati učinak procesnih parametara na aktivnost i stabilnost katalizatora. Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su empirijskim kinetičkim modelima, te su im procijenjeni kinetički parametri.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Zeolitni katalizator Cu/13X pripremljen je ionskom izmjenom natrijskog oblika komercijalnog zeolita 13X (13X-APG Molsiv UOP Italy,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$ ) u vodenoj otopini bakrovog acetata. Kako bi se uklonili organski spojevi i povećala stabilnost katalizatora, tj. spriječilo skidanje bakra sa zeolitnog nosača, Cu/13X je kalciniran pri 1273 K tijekom 8 h. Maseni udio bakra, tj. katalitički aktivne tvari na zeolitnom nosaču prije i nakon postsintetske obrade katalizatora te u reakcijskoj smjesi određen je AAS analizom (AAS Perkin Elmer 3110). Specifična površina i volumen pora katalizatora prije i nakon termičke obrade određena je standardnom BET metodom (Micrometrics ASAP 2000), a uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine dobiven je difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku uporabom Philips PW 1800 difraktometara (Maduna Valkaj et al., 2008.).

Aktivnost i stabilnost pripremljenog katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije vodikovim peroksidom realne OOMW dobivene od privatne uljare iz okolice Posedarja. Prije provođenja eksperimenata otpadna voda je profiltrirana te su joj određeni *pH*, ukupni organski ugljik (Eng. Total organic carbon, TOC), kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupna kruta tvar (Eng. Total solids, TS) i koncentracija ukupnih fenola (UF) izražena preko ekvivalentne koncentracije galne kiseline. Značajke otpadne vode koja je bila tamne boje i lošeg mirisa prikazane su u [tablici 1](#).

Reakcija oksidacije otpadne vode je provedena u staklenom kotlastom reaktoru radnog volumena 200 cm<sup>3</sup> koji je uronjen u vodenu kupelj te opremljen elektromagnetskom miješalicom, *pH*-metrom i temperaturnim osjetilom ([slika 1](#)).

Razrijeđena otpadna voda (faktor razrjeđenja 0,5) koja je sadržavala određenu količinu katalizatora zagrijavana je do radne temperature uz konstantno miješanje. Nakon postizanja radne temperature u reakcijsku je smjesu dodan vodikov peroksid, čime je reakcija započela. U određenim vremenskim intervalima iz reaktora je uziman uzorak reakcijske smjese (0,5 cm<sup>3</sup>) za analitičko praćenje kemijskog sastava.

Smanjenje koncentracije ukupnih fenola koje se izražava preko ekvivalentne koncentracije galne kiseline praćeno je spektrofotometrijski na Shimadzu UV - 1600<sub>PC</sub> spektrofotometru standardnom Folin - Ciocalteu (FC) metodom pri valnoj duljini 765 nm (Blainski et al., 2013.), a koncentracije vodikovog peroksida spektrofotometrijski amonij-metavandatom metodom pri 450 nm (Chen et al., 2008.). Promjena sadržaja ukupnog organskog ugljika reakcijske smjese praćena je na TOC-V CSN Shimadzu analizatoru, a promjena pH na InoLab WTW pH-metru. Sadržaj ukupne krute tvari određen je standardnom metodom isparavanja OOMW-a pri 375 K (Bouknana et al., 2014.), a KPK uzoraka otpadne vode prije i nakon reakcije je određena uporabom Hach Lange kivetnih testova za praćenje kemijske potrošnje kisika u vodenoj otopini (LCK514).

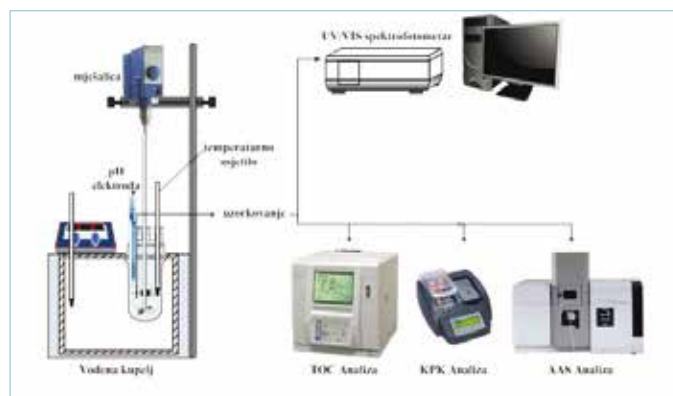
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Karakterizacija katalizatora

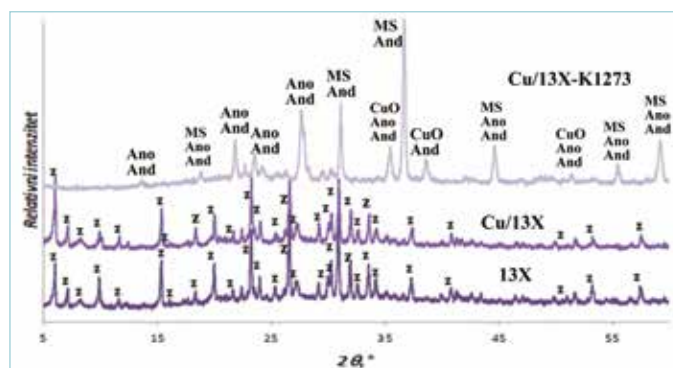
U [tablici 2](#) prikazane su fizičke i kemijske značajke zeolitnog nosača 13X, te Cu/13X katalizatora prije i nakon termičke obrade.

Kao što se vidi iz [tablice 2](#), uvođenje bakra u kristalnu rešetku zeolita nema značajnijeg utjecaja na fizičke značajke katalizatora. Međutim, kalciniranjem Cu/13X pri 1273 K smanjuje se i specifična površina i volumen pora, budući da ovim postupkom dolazi do promjene kristalne strukture zeolita kao što pokazuje i XRD analiza ([slika 2](#)).

Na [slici 2](#) prikazani su XRD difraktogrami 13X zeolita u različitim fazama pripreve i postsintetske obrade. Kao što se može vidjeti uvođenje bakra ionskom izmjenom u kristalnu rešetku zeolita nije imalo utjecaj na kristaliničnost uzorka. Također se ne primjećuje pojava novih pikova pa se može pretpostaviti da se bakar uglavnom vezao unutar pora zeolita. Međutim, postsintetska termička obrada Cu/13X katalizatora pri 1273 K dovela je do njegovih strukturnih promjena. Primjećuje se gubitak većeg broja pikova te



Slika 1. Shematski prikaz aparature



Slika 2. XRD difraktogrami 13X zeolita, Cu/13X i Cu/13X-K1273 katalizatora (Z – zeolit, MS – magnezijev silikat, CuO – bakrov oksid, Ano – Anortoklas, And – Andezin)

stvaranje novih temperaturno stabilnih kristalnih faza koje su identificirane kao bakar oksid (CuO), anortoklas ( $\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,14}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ), andezin ( $\text{Na}_{0,685}\text{Ca}_{0,347}\text{Al}_{1,46}\text{Si}_{2,54}\text{O}_8$ ) i magnezijev silikat ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

#### 3.2. Preliminarna mjerenja

##### 3.2.1. Odabir procesa

Kako bi ukazali na djelotvornost CWPO procesa za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa proizvodnje maslinovog ulja, tijekom preliminarnih mjerenja ispitana je brzina nekatalitičke i katalitičke oksidacije OOMW-a uz i bez prisutnosti vodikovog peroksida. Vremenska promjena koncentracije ukupnih fenola provođenjem reakcije pri 353 K prikazana je na [slici 3](#).

Kao što se sa slike može vidjeti, brzina nekatalitičke oksidacije OOMW-a bez prisutnosti vodikovog peroksida

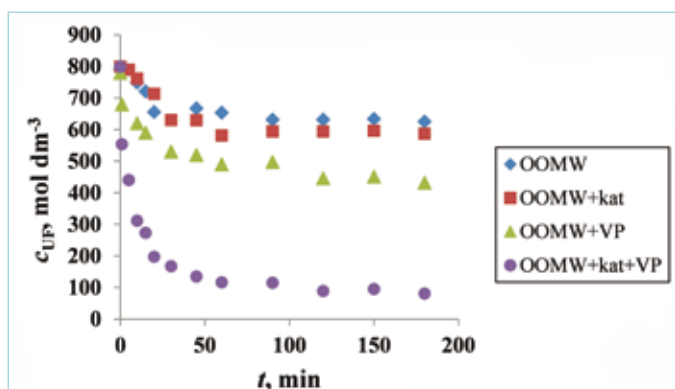
Tablica 1. Značajke otpadne vode

OOMW	T, K	pH	$\gamma_{\text{TOC}}$ , g dm <sup>-3</sup>	KPK, g O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup>	$\nu_{\text{UP}}$ , g dm <sup>-3</sup>	TS, g dm <sup>-3</sup>
	293	4,79	10,71	35,50	1,79	26,8

Tablica 2. Fizičke i kemijske značajke katalizatora

Uzorak	Način pripreve	$S_p$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_p$ , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$w_{\text{Cu}}$ , tež.%
13X-APG Molsiv	-	594	0,31	-
Cu/13X	ionska izmjena	618	0,34	9
Cu/13X-K1273	ionska izmjena + kalciniranje	26	0,03	9

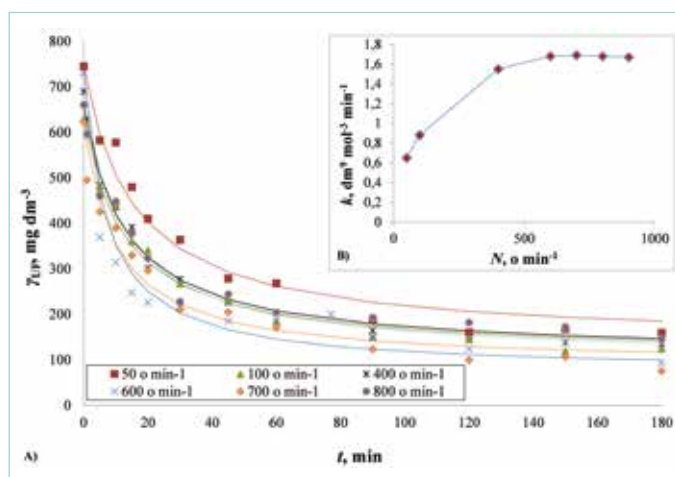
je vrlo mala. Konverzija ukupnih fenola iznosi svega 15 %, budući da do njihove oksidacije dolazi isključivo zbog zraka koji je prisutan u reaktoru iznad kapljevine. Uporabom katalizatora (OOMW+kat.) konverzija je veća ( $X_{UF}=21$  %), jer uz oksidaciju kisikom iz zraka dolazi i do adsorpcije fenola na katalizatoru (Fortuny et al., 1998.). Provođenjem nekatalitičke reakcije uz vodikov peroksid (OOMW+VP) konverzija ukupnih fenola iznosi 50 %, što je posljedica termičkog raspada vodikovog peroksida do hidroksilnih radikala koji su odgovorni za oksidaciju organskih spojeva



Slika 3. Usporedba različitih procesa za oksidaciju OOMW ( $c_{VP}=0$  ili  $0,5$  mol dm<sup>-3</sup>,  $T=353$  K,  $m_{kat}=0$  ili  $2,5$  g,  $d_p=0,4-0,63$  mm)



Slika 4. Promjena boje OOMW primjenom CWPO procesa ( $c_{VP}=0,5$  mol dm<sup>-3</sup>,  $T=353$  K,  $m_{KAT}=2,5$  g,  $N=800$  o min<sup>-1</sup>,  $t_{reakcije}=180$  min)



Slika 5. A) Utjecaj broja okretaja miješala na vremensku promjenu koncentracije ukupnih fenola i B) konstantu brzine reakcije ( $T=353$  K,  $c_{VP}=0,5$  mol dm<sup>-3</sup>,  $m_{KAT}=2,5$  g,  $N=50-800$  o min<sup>-1</sup>)

prisutnih u OOMW-u (Kolaczowski et al., 1997.; Rivas et al. 1999.). Dodatkom katalizatora (OOMW+kat+VP) brzina i doseg reakcije ( $X_{UF}=87$  %) su najveći, budući da je u tom slučaju i najveća koncentracija različitih vrsta radikala kao što su hidroksilni ( $\cdot$ OH), perhidroksilni ( $HO_2\cdot$ ) i organski perhidroksilni ( $ROO\cdot$ ) radikali koji nastaju tijekom reakcije u prisutnosti metalnih iona (Rivas et al., 1999.). Na slici 4 prikazana je promjena boje OOMW-a u 180 min od početka reakcije primjenom CWPO procesa.

Uočeno je značajno smanjenje boje, mutnoće te mirisa.

### 3.2.2. Ispitivanje međufaznog i unutarfaznog otpora prijenosu tvari

Bitna značajka heterogeno-katalitičkih reakcija kao što je oksidacija fenola na čvrstom katalizatoru je prisutnost međufaznih i unutarfaznih otpora prijenosu tvari koji mogu utjecati na ukupnu brzinu reakcije. Kako bi se istražila prava kinetika reakcije (mikrokinetika), neophodno je odabrati procesne uvjete pri kojima se ti otpori mogu eliminirati ili svesti na najmanju mjeru.

Utjecaj međufazne difuzije na brzinu reakcije koja se provodi u kotlastom reaktoru može se ispitati promjenom brzine okretaja miješala. Kada konverzija ili brzina kemijske reakcije ne ovise o brzini miješanja otpor međufaznom prijenosu tvari se može zanemariti, a reakcija se odvija u kinetičkom području.

Stoga je na početku eksperimentalnih istraživanja proveden niz pokusa u kojima je istražen utjecaj broja okretaja miješala na brzinu oksidacije fenolnih spojeva vodikovim peroksidom (slika 5).

Kao što se vidi sa slike 5 A) i B) povećanjem brzine miješanja do  $600$  o min<sup>-1</sup> brzina oksidacije ukupnih fenola polagano raste, dok daljnji porast brzine miješanja ne utječe značajnije na brzinu reakcije, pa se može pretpostaviti da je utjecaj međufazne difuzije zanemariv pri  $N \geq 600$  o min<sup>-1</sup>. Stoga su daljnja ispitivanja provedena pri toj brzini miješanja.

Postojanje unutarfaznog otpora prijenosu tvari eksperimentalno se utvrđuje ispitivanjem utjecaja mase katalizatora ili koncentracije katalitički aktivne tvari na brzinu kemijske reakcije. Ukoliko povećanjem mase katalizatora ili koncentracije katalitički aktivne tvari brzina kemijske reakcije raste, može se reći da unutarfazni otpor prijenosu tvari ne utječe na ukupnu brzinu reakcije, odnosno da se kemijska reakcija provodi u kinetičkom području.

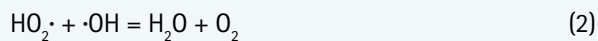
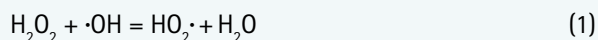
Sa slike 6 A) i B) se može vidjeti da brzina oksidacije ukupnih fenola proporcionalno raste s povećanjem mase katalizatora, budući da se na taj način povećava broj katalitičkih centara na kojima se odvija reakcija. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da unutarfazni otpor prijenosa tvari ne utječe na ukupnu brzinu reakcije.

### 3.3. Aktivnost i stabilnost katalizatora

#### 3.3.1. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije vodikovog peroksida

Tijekom istraživanja ispitan je utjecaj početne koncentracije vodikovog peroksida na brzinu njegovog raspada i brzinu oksidacije ukupnih fenola prisutnih u OOMW-u (slika 7).

Sa slike 7 se može vidjeti da brzina raspada vodikovog peroksida opada s porastom početne koncentracije  $H_2O_2$  za što postoje dva moguća objašnjenja. Kada se u reaktoru nalazi veća količina vodikovog peroksida, njegov raspad je usporen zbog ograničenog broja aktivnih mjesta na površini katalizatora na kojima dolazi do raspada i stvaranja hidroksilnih radikala odgovornih za oksidaciju fenola. U drugom slučaju manja brzina raspada vodikovog peroksida posljedica je nedjelotvorne potrošnje hidroksilnih radikala (*Eng. Scavenging effect*) tijekom reakcije (Fathima et al., 2008.). Naime, hidroksilni radikali,  $\cdot OH$  reagiraju s viškom vodikovog peroksida pri čemu nastaju per hidroksilni radikali,  $(HO_2\cdot)$  (jednadžba 1) koji dalje reagiraju s OH radikalima čime dolazi do daljnjeg gubitka vodikovog peroksida (jednadžba 2)

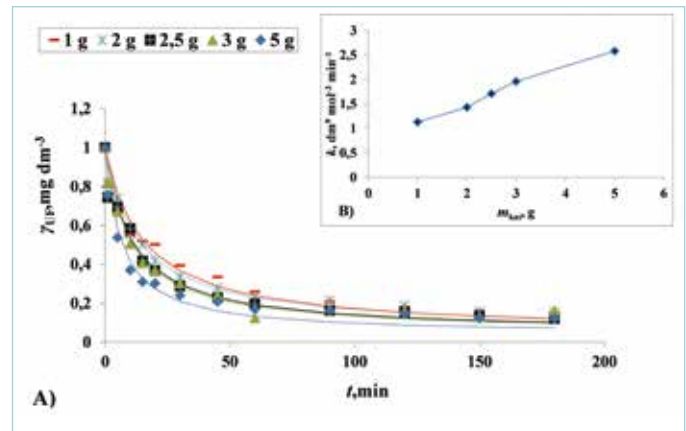


Prehodne zaključke potvrđuju i rezultati prikazani na slici 8 s koje se vidi da brzina oksidacije ukupnih fenola kao i doseg reakcije ( $X_{UF}=87\%$ ) praktički ne ovise o koncentraciji vodikovog peroksida, što znači da bez obzira na različite početne koncentracije vodikovog peroksida koncentracija djelotvornih hidroksilnih radikala prisutnih u reakcijskoj smjesi je praktički ista.

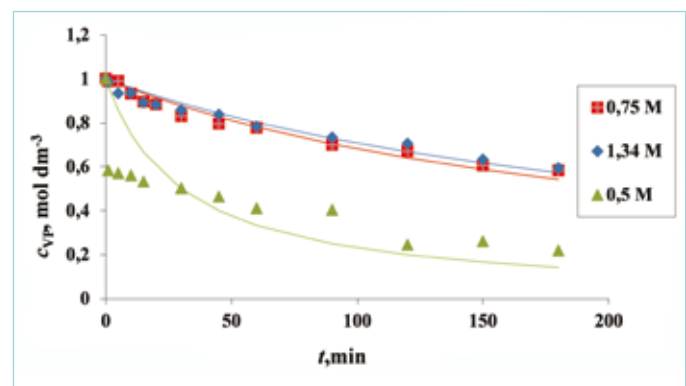
Tijekom mjerenja analitički je praćen i utjecaj koncentracije vodikovog peroksida na smanjenje *pH* vrijednosti, konverziju UF, TOC i KPK realne OOMW kao i na stabilnost bakra na nosaču u 180 min od početka reakcije (slika 9).

Sa slike se može vidjeti da s porastom koncentracije vodikovog peroksida konverzije TOC i KPK blago rastu, dok je konverzija UF gotovo neovisna o njegovoj početnoj koncentraciji i iznosi oko 89 %.

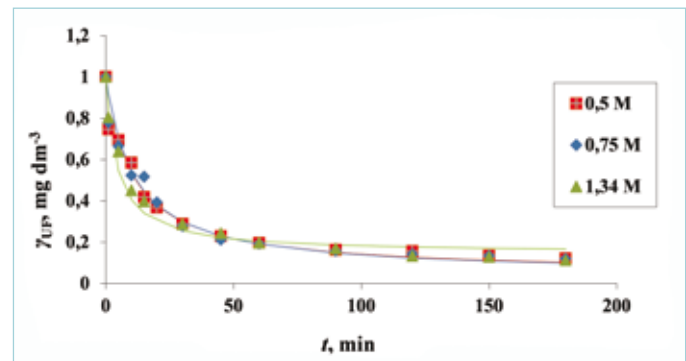
Oksidacija fenolnih spojeva u modelnim otpadnim vodama odvija se preko jednostavnijih fenola (katehol, hidrokinon) i organskih kiselina (maleinska, fumarna, oksalna...) do konačnih produkata oksidacije - ugljikovog dioksida i vode (Santos et al., 2002.). Nastajanje organskih kiselina tijekom reakcije uzrokuje pad *pH* vrijednosti modelne otopine s primjerice 6,6 na 2,6 (Maduna Valkaj et al., 2011.). Međutim, tijekom oksidacije OOMW-a iz procesa proizvodnje maslinovog ulja promjena *pH* vrijednosti bila je neznatna (s *pH* = 4,5 na *pH* = 4,2), premda je konverzija fenolnih spojeva iznosila oko 89 %. Mali pad *pH* vrijednosti može se pripisati puferskom



Slika 6. A) Utjecaj mase katalizatora na vremensku promjenu koncentracije ukupnih fenola i B) konstantu brzine reakcije ( $T = 353\ K$ ,  $c_{VP} = 0,5\ mol\ dm^{-3}$ ,  $m_{KAT} = 2,5\ g$ ,  $N = 600\ o\ min^{-1}$ )



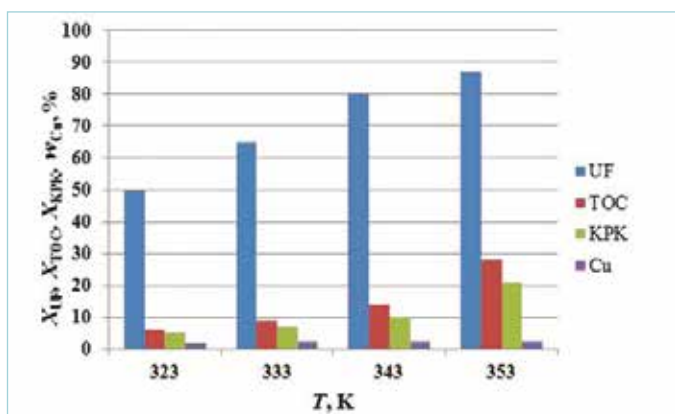
Slika 7. Utjecaj početne koncentracije vodikovog peroksida na vremensku promjenu koncentracije vodikovog peroksida ( $T = 353\ K$ ,  $m_{KAT} = 2,5\ g\ dm^{-3}$ ,  $N = 600\ o\ min^{-1}$ )



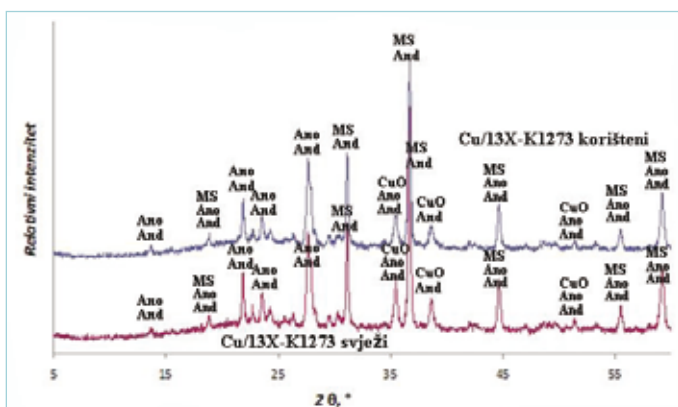
Slika 8. Utjecaj početne koncentracije vodikovog peroksida na vremensku promjenu koncentracije vodikovog peroksida ( $T = 353\ K$ ,  $m_{KAT} = 2,5\ g\ dm^{-3}$ ,  $N = 600\ o\ min^{-1}$ )

karakteru OOMW-a zbog prisutnost različitih organskih i anorganskih spojeva (Najjara et al., 2009.).

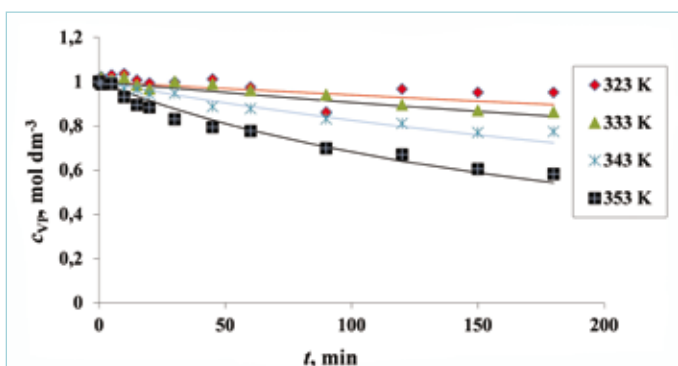
Nakon aktivnosti, sljedeća važna značajka katalizatora je stabilnost. Pokazalo se da se tijekom CWPO procesa kationi bakra u zamjetnoj mjeri skidaju s površine nosača te prelaze u reakcijsku otopinu (*eng. leaching*) čime opada aktivnost katalizatora (Maduna Valkaj et al., 2011.). Smatra se da je glavni uzrok ovog tipa deaktivacije stvaranje niskomolekularnih organskih kiselina s kojima metalni kationi u otopini stvaraju stabilne komplekse



Slika 9. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida na konverziju UF, TOC, KPK i stabilnost bakra na nosaču ( $T = 353$  K,  $m_{\text{KAT}} = 2,5$  g  $\text{dm}^{-3}$ ,  $N = 600$  o  $\text{min}^{-1}$ )



Slika 10. Usporedba XRD difraktograma svježeg i korištenog Cu/13X-1273 katalizatora (Z – zeolit, MS – magnezijev silikat, CuO – bakrov oksid, Ano – Anortoklas, And – Andezin)



Slika 11. Utjecaj temperature na vremensku promjenu koncentracije vodikovog peroksida u ( $T = 353$  K,  $c_{\text{VP}} = 0,5$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ,  $m_{\text{KAT}} = 2,5$  g,  $N = 600$  o  $\text{min}^{-1}$ )

(Santos et al., 2009). Stabilnost bakra na nosaču tijekom oksidacije OOMW-a ispitana je mjerenjem količine bakra prisutnog u reakcijskoj smjesi nakon provedene reakcije. Kao što se može vidjeti sa slike 8, kalcinirani Cu/13X-1273 katalizator je vrlo stabilan, budući da se tijekom reakcije s katalizatora skinulo manje od 3 mas. % bakra.

Osim ispitivanja stabilnosti katalizatora na skidanje katalitički aktivne tvari sa zeolita, ispitana je i stabilnost zeolitnog nosača. Nakon reakcije katalizator je centrifugiranjem ( $N = 7000$  o  $\text{min}^{-1}$ ,  $t = 10$  min) izdvojen iz reakcijske smjese, sušen 24 sata pri 298 K te ponovno karakteriziran XRD metodom.

Na slici 10 prikazani su difraktogrami svježeg i korištenog Cu/13X-1273 katalizatora prije i nakon reakcije. Može se vidjeti da se kristalna struktura katalizatora ne narušava, budući da se pikovi karakteristični za pojedini tip zeolita nalaze i na difraktogramima snimljenim nakon reakcije. Stoga se može zaključiti da se kristaliničnost Cu/13X-1273 katalizatora nije mijenjala tijekom reakcije, što ukazuje na visoku stabilnost zeolitnog nosača.

### 3.3.2. Ispitivanje utjecaja temperature

Temperatura je vrlo važan parametar o kojem u najvećoj mjeri ovisi stvaranje hidroksilnih radikala u CWPO procesu. Utjecaj temperature na brzinu raspada vodikovog peroksida i brzinu oksidacije ukupnih fenola prisutnih u OOMW-u prikazan je na slikama 11 i 12.

Sa slika se može vidjeti da porast temperature od 323 K do 353 K pozitivno utječe kako na brzinu raspada vodikovog peroksida tako i na brzinu oksidacije ukupnih fenola. 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 fenolnih spojeva u OOMW-u (Subbaramaiah et al., 2013.)

Porastom temperature također se povećava brzina difuzije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fenolnih spojeva i međuprodukata reakcije u unutrašnjost zrna katalizatora. Na taj način raste i pristupačnost katalitički aktivnih centara na kojima dolazi do raspada vodikovog peroksida i oksidacije ukupnih fenola.

Na slici 13 prikazan je utjecaj temperature na konverziju UF, TOC i KPK te na stabilnost bakra na nosaču u 180 min od početka reakcije.

Kao što se vidi sa slike 13, porast temperature pozitivno utječe na konverziju ukupnih fenola, TOC i KPK. Pri najvišoj temperaturi konverzija UF iznosi 87 %, a konverzija TOC i KPK 22 %, odnosno 18 %. Može se zaključiti da se fenolni spojevi vrlo lako oksidiraju u manje toksične i manje međuprodukte reakcije koji se ipak teško mineraliziraju obzirom na nizak stupanj uklanjanja KPK i TOC.

### 3.4. Kinetička analiza

Na osnovi ranijih istraživanja (Maduna Valkaj et al, 2014.a.) za brzinu raspada vodikovog peroksida i oksidaciju ukupnih fenola predloženi su sljedeći kinetički modeli

$$r_{\text{VP}} = k_{\text{VP}} \cdot (c_{\text{VP}})^2 \quad (3)$$

$$r_{\text{UF}} = k_{\text{UF}} \cdot (c_{\text{UF}} \cdot c_{\text{VP}})^2 \quad (4)$$

Diferencijalne jednadžbe (3) i (4) rješavane su Runge-Kuttovom metodom IV, dok su kinetički parametri procijenjeni Nelder-Meadovom metodom nelinearnog optimiranja. Vrijednosti kinetičkih parametara te vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja između eksperimentalno dobivenih i teorijski izračunatih vrijednosti dane su u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti kinetičkih parametara model

Utjecaj broja okretaja miješala			Utjecaj mase katalizatora		
$N$ , o min	$k_{UF}$ , $dm^3 mol^{-3} min^{-1}$	$10^3 SD$	$m_{kat}$ , g	$k_{UF}$ , $dm^3 mol^{-3} min^{-1}$	$10^3 SD$
50	0,63	2,79	1,0	1,13	4,37
100	0,88	2,89	2,0	1,43	3,96
400	1,55	3,02	2,5	1,71	6,42
600	1,68	3,81	3,0	1,96	5,85
700	1,69	2,89	5,0	2,58	12,3
800	1,68	3,51			
900	1,67	3,91			

Utjecaj temperature				
$T$ , K	$10^2 k_{VP}$ , $dm^3 mol^{-1} min^{-1}$	$10^4 SD$	$10^1 k_{UF}$ , $dm^3 mol^{-3} min^{-1}$	$10^3 SD$
323	1,28	4,53	2,48	2,21
333	2,05	3,63	4,34	2,74
343	4,23	3,74	8,18	4,33
353	9,34	3,69	17,4	6,42

Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida				
$c_{VP}$ , $mol dm^{-3}$	$10^3 k_{VP}$ , $dm^3 mol^{-1} min^{-1}$	$10^4 SD$	$k_{UF}$ , $dm^3 mol^{-3} min^{-1}$	$10^3 SD$
0,5	7,11	9,42	1,74	6,42
0,75	6,51	3,22	1,54	5,94
1,34	5,34	3,69	1,46	6,99

Kao što se može vidjeti iz tablice 3 i slika 5–8, 11 i 12 na kojima su grafički prikazani eksperimentalni (točke) i teoretski (linija) podatci, slaganje modela s eksperimentom je zadovoljavajuće, što se posebice odnosi na reakciju oksidacije ukupnih fenola.

Iz ovisnosti konstanta brzine reakcije o temperaturi izračunata je energija aktivacije koja za reakciju oksidacije fenola iznosi  $84,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a raspada vodikovog peroksida  $71,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što se slaže sa literaturnim vrijednostima za CWPO procese.

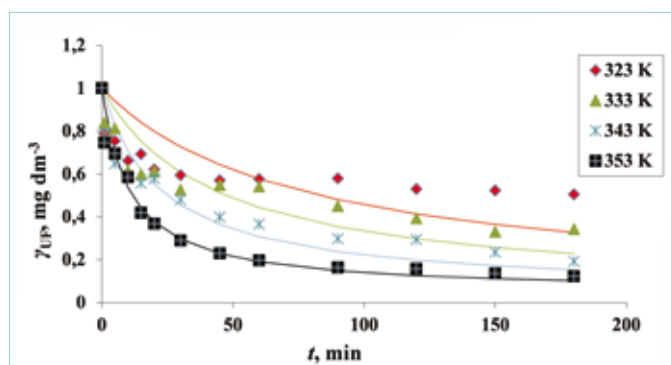
#### 4. ZAKLJUČCI

U radu je prikazana mogućnost primjene CWPO procesa za obradu otpadnih voda iz procesa prerade maslina u maslinovo ulje, te je istražen učinak procesnih parametara na aktivnost i stabilnost kalciniranog Cu/13X-K1273 katalizatora.

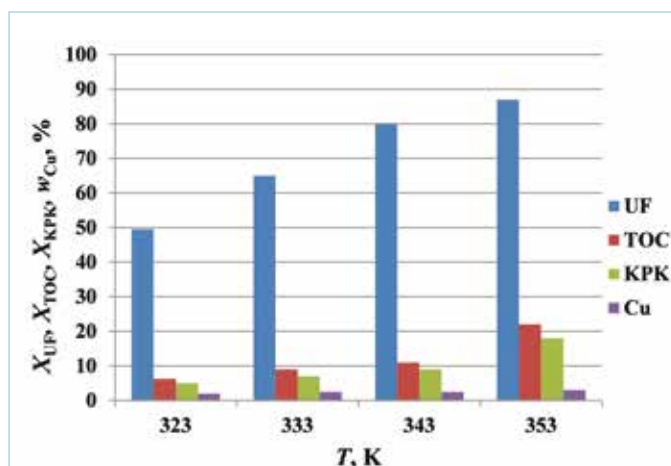
Karakterizacija katalizatora prije i nakon reakcije pokazala je da postsintetska obrada katalizatora doprinosi njegovoj stabilnosti, budući da je skidanje bakra sa zeolitnog nosača ovisno o uvjetima provedbe procesa od 2 do 3 tež.-%.

Ispitujući utjecaj brzine miješanja i mase katalizatora na brzinu oksidacije ukupnih fenola nađeno je da brzina reakcije proporcionalno raste s porastom mase katalizatora te da ne ovisi o brzini okretaja miješala pri  $N \geq 600 \text{ o min}^{-1}$  (kinetičko područje).

Nađeno je da početna koncentracija vodikovog peroksida nema značajnijeg utjecaja na konverziju ukupnih fenola ( $X_{UF} \approx 89 \%$ ), dok konverzije TOC i KPK blago rastu s porastom njegove koncentracije. Porast temperature od 323 K do 353 K pozitivno utječe kako na konverziju UF tako i na konverzije TOC i KPK.



Slika 12. Utjecaj temperature na vremensku promjenu koncentracije ukupnih fenola ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $c_{VP} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $m_{KAT} = 2,5 \text{ g}$ ,  $N = 600 \text{ o min}^{-1}$ )



Slika 13. Utjecaj temperature na konverziju UF, TOC, KPK i stabilnost bakra na nosaču ( $c_{VP} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $m_{KAT} = 2,5 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $N = 600 \text{ o min}^{-1}$ )

Dobiveni eksperimentalni podatci testirani su sljedećim kinetičkim modelima:  $r_{UF}=k_{UF}\cdot(c_{UF}\cdot c_{VP})^2$  za oksidaciju ukupnih fenola i  $r_{VP}=k_{VP}\cdot(c_{VP})^2$  za raspad vodikovog peroksida. Izračunate su energije aktivacije koja za reakciju oksidacije fenola i raspad vodikovog peroksida iznose 84,9 kJ mol<sup>-1</sup>, odnosno 71,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

Na osnovi eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je CWPO proces obećavajuća tehnologija za obradu otpadnih voda iz procesa proizvodnje maslinovog ulja, budući da se fenolni spojevi pri blagim reakcijskim uvjetima vrlo lako oksidiraju u manje toksične međuprodukte reakcije, da se postiže značajno smanjenje boje, mutnoće i mirisa te uklanjanje organskih pokazatelja djelotvornosti obrade OOMW-a. ■

## POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

c	koncentracija tvari, mol dm <sup>-3</sup>
KPK	kemijska potrošnja kisika, g O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup>
k	konstanta brzine reakcije, dimenzije zavise o reakciji

$m_{KAT}$	masa katalizatora po jedinici volumena kapljevine, g dm <sup>-3</sup>
N	broj okretaja miješala, o min <sup>-1</sup>
SD	srednje kvadratno odstupanje, iste jedinice kao za promatranu veličinu
$S_p$	specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
T	temperatura, K
TOC	ukupni organski ugljik, g dm <sup>-3</sup>
TS	ukupna kruta tvar, g dm <sup>-3</sup>
t	vrijeme, min
$V_p$	volumen pora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
w	masa skinutog bakra, tež.%
X	konverzija, %
$\gamma$	masena koncentracija, g dm <sup>-3</sup>

## Indeksi

Cu	bakar
UF	ukupni fenoli
VP	vodikov peroksid

## LITERATURA

- Achak M.; Hafidi A.; Mandi L.; Ouazzani N. (2014.): Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran. *Desalination and Water Treatment*, 52, 2875–2885.
- Adhoum N.; Monser L. (2004.): Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1281–1287.
- Andreozzi R.; Caprio V.; Insola A.; Marotta R.; Sanchirico R. (2000.): Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. *Water Research*, 34, 620 – 628.
- Azabara N.; Bayram A.; Filibeli A.; Muezzinoglu A.; Sengul F.; Ozer, A. (2004.): A Review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 209–247.
- Azabou S.; Najjar W.; Bouaziz M.; Ghorbel A.; Sayadi S. (2010.): A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 62–69.
- Belaïd C.; Khadraoui M.; Mseddi S.; Kallel M.; Elleuch B.; Fauvarque J. F. (2013.): Electrochemical treatment of olive mill wastewater treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools, *Journal of Environmental Science (China)*, 25, 220–230.
- Blainski A.; Lopes G.C.; Palazzo de Mello J. C. (2013): Application and analysis of the Folin Ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from Limonium Brasiliense L., *Molecules*, 18, 6852–6865.
- Bouknana D.; Hammoutia B.; Salghid R.; Jodehe S.; Zarrouka A.; Warade I.; Aounitia A.; Sbaa M. (2014): Physicochemical Characterization of Olive Oil Mill Wastewaters in the eastern region of Morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 1039–1058.
- Cañizares P.; Lobato J.; Paz R.; Rodrigo M. A.; Sáez C. (2007.): Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67, 832–838.
- 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.
- Coskun T.; Debik E.; Manav Demir N. (2010.): Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259, 65–70.
- Doocey D. J.; Sharratt N.; Cundy S.; Plaisted R. J. (2004.): Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste Part 2: Solid Phase Catalysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 82, 359–364.
- Ehaliotis C.; Papadopoulou K.; Kotsou M.; Mari I.; Balis C. (1999.): Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *FEMS Microbiology Ecology* 30, 301–311.
- El-Gohary F. A.; Badawy M. I.; El-Khateeb M. A.; El-Kalliny A. S. (2009.): Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1536–1541.
- Fathima N. N.; Aravindhan R.; Rao J. R.; Nair B. U. (2008.): Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: a heterogeneous catalytic approach. *Chemosphere*, 70, 1146–1151.



- Fortuny A.; Font J.; Fabregat A. (1999.): Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Applied Catalyst B*, 19, 165-173.
- Gonzalez-Olmos R.; Roland U.; Toufar H.; Kopinke F. D.; Georgi A. (2009.): Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 356-364.
- Granato T.; Katović A.; Maduna Valkaj K.; Zrnčević S. (2008.): Zeolite based ceramics as catalysts for WHPCO of phenol and poly-phenols. *Studies in surface science and catalysis 174 Part B*, 1171-1175.
- Inglezakis V. J.; Moreno J. L.; Doula M. (2012.): Olive oil waste management EU legislation: Current situation and policy recommendations. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering Systems*, 3, 65-77.
- Jaouani A.; Vanthourhout M.; Penninckx M. J. (2005.): Olive oil mill wastewater purification by combination of coagulation- flocculation and biological treatments. *Environmental Technology*, 26, 633-641.
- Kiliç M. Y.; Yonar T.; Kestiöglu K. (2013.): Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 34, 1521-1531.
- Kolaczowski S. T.; Beltran F. J.; McLurgh D. B.; Rivas F. J. (1997.): Wet air oxidation of phenol: factors that may influence global kinetics. *Transaction IChemE B*, 75, 257-265.
- Liotta L.F.; Gruttadauria M.; Di Carlo G.; Perrini G.; Librando V. (2009.): Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 588-606.
- Lucas M. S.; Peres J. A. (2009.): Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253-1259.
- Maduna Valkaj K.; Wittine O.; Zrnčević S. (2008.): Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over copper containing zeolites, *Proceedings of the First Croatian Symposium on Zeolites* (ed. by J.Bronić et al.), 241-245, Zagreb.
- 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.; Polak I.; Islamović S.; Husanović D.; Zrnčević S. (2014.a.): Catalytic wet peroxide oxidation of olive oil mill wastewater over copper bearing zeolite based catalysts. *12th International Chemical and Biological Engineering Conference* (ed. by A. Alves et al.), 1-3, Porto.
- Maduna Valkaj K.; Wittine O.; Katović A.; Zrnčević S. (2014.b.): Catalytic oxidation of olive mill wastewater. *International Conference on Civil, Biological and Environmental Engineering* (ed. by B.Topcuoglu), 83-86, Istanbul.
- Michael I.; Panagi A.; Ioannou L. A.; Frontistis Z.; Fatta-Kassinos D. (2014.): Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Research*, 60, 28-40.
- Narajja W.; Azabou S.; Sayadi S.; Ghorbel A. (2009.): Screening of Fe-BEA catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of crude olive mill wastewater under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 299-304.
- Nassara N. N.; Arab L. A.; Mareia N. N.; Abu Ghanimb M. M.; Dwekatb M. S.; Sawalhab S. H. (2014.): Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1-2, 14-23.
- Paraskeva P.; Diamadopoulos E. (2006.): Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485.
- Paraskeva C. A.; Kanellopoulou D. G.; Tsarouchi E.; Koutsoukos P. G.; Papadakis V. G. (2007.): Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213, 218-229.
- Pelendridou K.; Michailides M. K.; Zagklis D. P.; Tekerlekopoulou A. G.; Paraskeva C. A.; Vayenas D. V. (2014.): Treatment of olive mill wastewater using a coagulation-flocculation process either as a single step or as post-treatment after aerobic biological treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 1866-1874.
- Pera-Titus M.; Garcia-Molina V.; Baños M.; Giménez J.; Espulgas S. (2004.): Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Rivas F.J.; Kolaczowski S. T.; Beltran F. J.; McLurgh D. B. (1999.): Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 390-398.
- Salman M.; Abu-Khalaf N.; Abu Rumaileh B.; Jawabreh M.; Abuamsha R. (2014.): Detoxification of olive mill wastewater using the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Journal of Environment and Sustainability*, 3, 1-6.
- Santos A.; Yustos P.; Quintanilla A.; Rodriguez S.; Garcia-Ochoa F. (2009.): Rate of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97-113.
- 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.
- Tsagaraki E.; Lazarides H.N.; Petros K. B. (2007.): Olive mill wastewater treatment. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 3, 133-157.
- Una U. T.; Altay U.; Koparal A. S.; Ogutveren U. B. (2008.): Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139, 445-452.
- Zrnčević S.; Gomzi, Z. (2005.): CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 6110-6114.

## HYDROGEN PEROXIDE CATALYTIC OXIDATION OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER

**Abstract.** The paper describes the possible application of the CWPO process to wastewater treatment from the process of olive oil production. The impact of process parameters on the activity and stability of Cu/13X-K1273 catalyst was examined. The reaction took place in a batch reactor at different rpm of the mixer (50 - 900  $\text{min}^{-1}$ ), different catalyst mass (5 - 25  $\text{g dm}^{-3}$ ) and different temperature (323 - 353 K). Hydrogen peroxide concentrations ranged from 0.5 to 1.34  $\text{mol dm}^{-3}$ , while the total phenol concentration was constant. The catalyst efficiency was monitored through phenol conversion, total organic carbon, chemical oxygen demand and copper removal from the mount. The obtained experimental data were tested with the following kinetic models:  $r_{\text{UF}}=k_{\text{UF}}\cdot(c_{\text{UF}}\cdot c_{\text{VP}})^2$  for oxidation of total phenols and  $r_{\text{VP}}=k_{\text{VP}}\cdot(c_{\text{VP}})^2$  for decomposition of hydrogen peroxide. Kinetic parameters were estimated by means of the Nelder - Mead method of non-linear optimization. The calculated activation energies for the reaction of phenol oxidation and decomposition of hydrogen peroxide equal 84.9  $\text{kJ mol}^{-1}$  and 71.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectively.

Based on experimental data it can be concluded that the CWPO process is a promising treatment technology for olive oil mill wastewater, since the phenol compounds at mild reaction conditions oxidise very easily into less toxic intermediate products of the reaction and thus achieve a significant removal of colour, turbidity, odour and organic indicators of the efficiency of the OOMW treatment process.

**Ključne riječi:** olive oil mill wastewater (OOMW), water treatment, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), kinetic analysis

## DIE BEHANDLUNG DES ABWASSERS AUS DER OLIVENVERARBEITUNG DURCH KATALYTISCHE NASSOXIDATION MIT WASSERSTOFFPEROXID

**Zusammenfassung.** Im Artikel wird eine Möglichkeit der Anwendung der katalytischen Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid (catalytic wet peroxide oxidation, CWPO) zur Aufbereitung des Abwassers aus der Verarbeitung von Oliven zu Öl dargestellt. Der Einfluss von Prozessparametern auf die Aktivität und Stabilität des kalzinierten Katalysators Cu/13X-K1273 wurde untersucht. Die Reaktion wurde im Chargenreaktor mit unterschiedlicher Drehzahl des Rührwerks (50 - 900  $\text{min}^{-1}$ ), unterschiedlicher Katalysatormasse (5 - 25  $\text{g dm}^{-3}$ ) und bei unterschiedlicher Temperatur (323 - 353 K) durchgeführt. Die Wasserstoffperoxid-Konzentrationen waren zwischen 0,5 und 1,34  $\text{mol dm}^{-3}$ , während die Gesamtphenolkonzentration konstant war. Die Wirksamkeit des Katalysators wurde durch die Phenolumwandlung, den gesamten organischen Kohlenstoff, den chemischen Sauerstoffbedarf und die Entfernung des Kupfers auf einem Träger nachverfolgt. Die ermittelten Angaben wurden in den folgenden kinetischen Modellen geprüft:  $r_{\text{UF}}=k_{\text{UF}}\cdot(c_{\text{UF}}\cdot c_{\text{VP}})^2$  für die Oxidation von Gesamtphenolen und  $r_{\text{VP}}=k_{\text{VP}}\cdot(c_{\text{VP}})^2$  für den Wasserstoffperoxidzerfall. Die kinetischen Parameter wurden mithilfe des Nelder-Mead-Verfahrens zur Optimierung nichtlinearer Funktionen bestimmt. Die berechneten Aktivierungsenergien betragen für die Phenoloxidation 84,9  $\text{kJ mol}^{-1}$  und für den Wasserstoffperoxidzerfall 71,4  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Auf Grund der experimentellen Angaben kann man schließen, dass die katalytische Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid eine vielversprechende Technologie zur Aufbereitung des Abwassers aus der Olivenverarbeitung ist, weil die Phenolverbindungen unter milden Reaktionsbedingungen sehr leicht in weniger giftige Zwischenprodukte des Reaktionsablaufes oxidieren und Farbe, Trübe, Geruch und organische Indikatoren der Wirksamkeit des Verfahrens zur Aufbereitung der Abwässer aus der Olivenverarbeitung entfernt werden.

**Schlüsselwörter:** Abwasser aus der Olivenverarbeitung, Wasseraufbereitung, katalytische Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid (CWPO), kinetische Analyse