



---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM**  
**Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar**  
**Oláh György Doktori Iskola**  
**Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék**

## Szervesanyag-tartalmú hulladékvizek nedves oxidációja

Ph.D. értekezés

Készítette: Szabados Erika  
okleveles vegyész

Témavezető: Dr. Tungler Antal  
professor emeritus



MTA Energiatudományi Kutatóközpont  
Energia- és Környezetbiztonsági Intézet  
Felületkémiai és Katalízis Laboratórium

2016

## Tartalomjegyzék

<b>Gyakran használt rövidítések</b>	4
<b>1. Irodalmi bevezetés</b>	5
1.1 Ipari hulladékvizek környezetterhelésének csökkentése	5
1.1.1. Gyógyszeripari hulladékvizek kategorizálása, biodegradálhatóság szerinti felosztás	6
1.1.2. Gyógyszeripari hulladékvizek kezelési eljárásai	8
1.1.2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP)	10
1.2 Nagy szervesanyag-tartalmú vizek nedves oxidációja (WAO)	13
1.2.1. A WAO kémiai háttere, kinetikája	14
1.2.1.1. WAO – gyökös reakció mechanizmus	16
1.2.1.2. WAO – nem gyökös reakciók (ionos)	18
1.2.2. Egyes szennyező anyagok részletesen tanulmányozott nedves oxidációja	18
1.2.3. WAO ipari megvalósításai	20
1.3 Nagy szervesanyag-tartalmú vizek katalitikus nedves oxidációja	21
1.3.1. Homogén CWAO és ipari megvalósításai	21
1.3.2. Heterogén CWAO	23
1.3.2.1. Heterogén katalitikus módszerek áttekintése, különös tekintettel a nemesfém katalizátorokra	24
1.3.2.2. Monolit katalizátorok alkalmazása a nedves oxidációban	30
1.4. A nedves oxidáció hatékonyságának növelésére alkalmazott egyéb módszerek	31
1.4.1. Optimalizálás, méretnövelés kísérlettervezés használatával	31
1.4.2. Kombinált technológiai megoldások	32
<b>2. Célkitűzés</b>	34
<b>3. Kísérleti módszerek, eljárások</b>	35
3.1. A katalitikus reakciókban használt katalizátorok	35
3.2. A katalizátorok jellemzésére használt anyagvizsgálati módszerek	36
3.2.1. Prompt Gamma Aktivációs Analízis (PGAA)	36
3.2.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)	38

3.2.3 Pásztázó elektron mikroszkóp (SEM) felvételek készítése, elemi összetétel meghatározása energiadiszipatív röntgen-spektroszkópiával (EDX)	39
3.2.4. Hőmérséklet-programozott redukció (TPR)	39
3.2.5. Induktív csatolású plazma spektrometria (ICP-MS)	39
3.3. Az oxidációs reakciók kivitelezése, reaktorok, a reakciók körülményei, valamint a konverzió követéséhez használt paraméterek meghatározása	41
3.3.1. A termikus és katalitikus oxidációs reakciók menete	41
3.3.1.1. Elektronsugárzás és nedves oxidáció kombinációja	41
3.3.1.2. Kísérlettervek végrehajtása	43
3.3.1.3. Monolit katalizátorok összehasonlítása	44
3.3.2 Kémiai Oxigén Igény meghatározás (KOI)	45
3.3.3. Teljes szerves széntartalom (TOC), és teljes nitrogén tartalom (TN) meghatározás	47
3.3.4. Biológiai Oxigén Igény meghatározás (BOI)	49
3.3.5. UV-Vis spektrofotometria	49
3.4. Kísérlettervezés	50
<b>4. Eredmények és értékelésük</b>	<b>54</b>
4.1. Oxidációs módszerek kombinálása a hatékonyság növelése érdekében: a fenol elektronsugárzással indukált nedves oxidációja	54
4.2. Katalizátor alkalmazása WO hatékonyságának növelésére - a nemesfémek oxidációs állapotának és a Ru-Ir/Ti monolit katalizátor katalitikus aktivitásának összefüggése: <i>N,N</i> -dimetil-formamid oxidációja kísérlettervek szerint	59
4.3 Nemesfém réteggel borított titánháló katalizátorok aktivitásának vizsgálata paracetamol oxidációjában	81
<b>5. Összefoglalás</b>	<b>97</b>
<b>6. Tézisek</b>	<b>100</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>102</b>
<b>Függelék</b>	<b>113</b>
<b>Közlemények, előadások</b>	<b>116</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>118</b>
<b>Nyilatkozat</b>	<b>119</b>

## Gyakran használt rövidítések

KOI	kémiai oxigénigény
TOC	teljes szerves széntartalom (total organic carbon)
BOI	biológiai oxigénigény
VOC	illékony szerves vegyületek (volatile organic compounds)
TOX	toxicitás
TN	teljes nitrogéntartalom
AOX	adszorbeálható szerves halogéntartalom (adsorbable organically bound halogens)
AOP	nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (advanced oxidation processes)
WAO	nedves levegős oxidáció (wet air oxidation)
WO	nedves oxidáció (wet oxidation)
CWAO	katalitikus nedves levegős oxidáció (catalytic wet air oxidation)
CWO	katalitikus nedves oxidáció (catalytic wet oxidation)
DMF	<i>N,N</i> -dimetil-formamid
PAR	paracetamol
PGAA	prompt gamma aktivációs analízis
XPS	röntgen fotoelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning electron microscopy)
EDX	energiadiszperzív röntgen-spektroszkópia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
TPR	hőmérséklet programozott redukció (temperature programmed reduction)
ICP-MS	induktív csatolású plazma spektrometria (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)

## **1. Irodalmi bevezetés**

A Föld édesvízkészlete véges, az egy főre jutó mennyisége gyorsan csökken, különösen bizonyos régiókban. Emiatt és a vízminőség megóvása érdekében fontos kutatási terület mind a kommunális, mind az iparban keletkező szennyvizek tisztítása, a természetes körforgásba történő visszaforgatásuk. A lakossági fogyasztás mellett jelentős mennyiségű vizet hasznosít az energia-, élelmiszer- és a vegyipar, valamint a mezőgazdaság. A felhasznált, nem kommunális víz jelentős része kissé szennyezett, többnyire változatlanul visszakerül a környezetbe, mivel hűtővízként, öntözővízként szolgál (pl. energiatermelésnél ~95-98%, mezőgazdasági felhasználás esetén ~30-40%). Kisebb, de még mindig jelentős mennyiség vesz részt az ipari folyamatokban (oldószerként, reagensként, stb.), ennek során szennyeződik, így a természetbe történő kibocsátása előtt szükséges a tisztítása [1].

### **1.1 Ipari hulladékvizek környezetterhelésének csökkentése**

Számos vegyipari, élelmiszeripari, illetve mezőgazdasági termelésből származó folyékony, víztartalmú hulladék ártalmatlanítása összetett feladat. Ezek olyan vizet is tartalmazó, ismeretlen vagy csupán részben ismert összetételű keverékek, melyek részletes analízise túl nagy költséggel járna. Tipikus példaként szolgálnak a gyógyszeripari technológiák hulladékvizei [2]. Ezek a folyékony, víztartalmú hulladékok nem kezelhetők azonos módon a kommunális szennyvízzel, mivel környezetre ártalmas, esetenként bioaktív vegyületeket tartalmaznak, nagyrészt veszélyes hulladék besorolásúak. Gyakori megoldásként az égetést választják ártalmatlanításukra, ami nagy energiaigényű, igen drága és nem környezetbarát megoldás. Az ilyen folyékony, víztartalmú hulladékok szennyvíztelepre kerülve toxikusak lehetnek az eleveniszapra, valamint abban az esetben, ha nem, illetve nem teljesen biodegradálhatóak, akkor átjuthatnak a szennyvíztisztítási folyamaton [3 - 5]. Biológiai feldolgozásuk előtt valamilyen fizikai, fizikai-kémiai, vagy kémiai kezelésre van szükség. Előkezelést követően viszont hasznosíthatók a biodegradációs folyamatban, nevezetesen a denitrifikációban, melyhez szerves szén, mint redukáló ágens jelenléte szükséges. A magyarországi kommunális szennyvizek szerves széntartalma általában kisebb a szükségesnél, a denitrifikáció folyamatához érve a rendszer már szénforrás-hiányos, így sok esetben kiegészítő szénforrás (pl. metanol) adagolására van szükség [6], amit ki

lehetne váltani az előkezelt és a biodegradálható szennyvizeknek megfelelő ponton az eleven iszapos technológiába történő beadagolásával.

### 1.1.1 Gyógyszeripari hulladékvizek kategorizálása, biodegradálhatóság szerinti felosztás

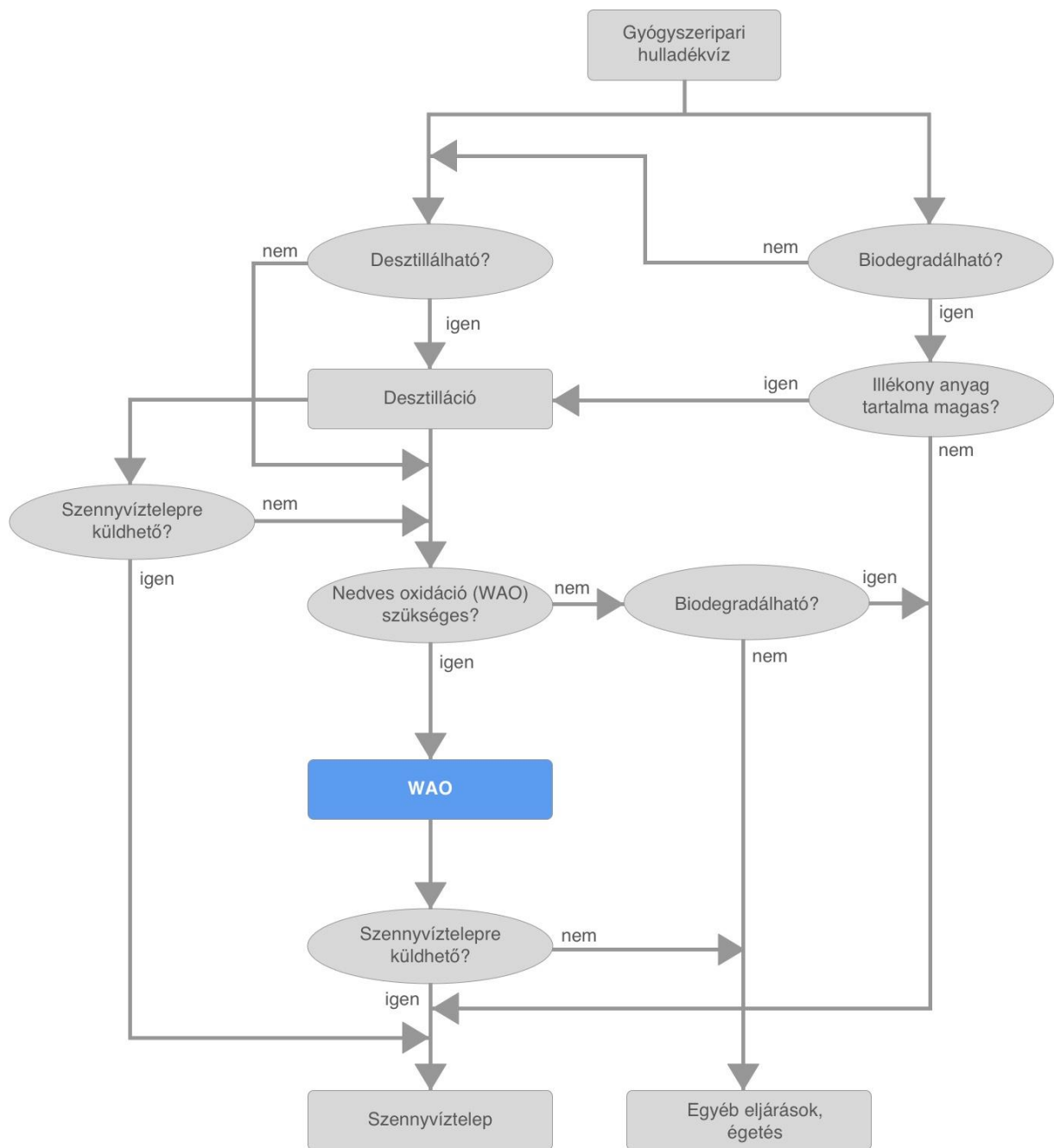
A szükséges előkezelés jellege a hulladékvíz alapos karakterizálása alapján határozható meg. Ez alatt nem a korábban már említett, komponensenkénti, költséges analízist értjük, hanem a vízkémiai összegparaméterek meghatározását. A legfontosabb ilyen paraméterek a teljesség igénye nélkül a következők: kémiai oxigénigény (KOI), teljes szerves széntartalom (TOC), a biológiai oxigénigény (BOI), illékony szerves anyag tartalom (VOC), toxicitás (TOX), teljes nitrogéntartalom (TN), adszorbeálható szerves halogének (AOX) [7]. A hulladékvizek besorolhatók a) biodegradálható, b) nem, vagy nehezen biodegradálható, nem toxikus, c) nem, vagy nehezen biodegradálható, toxikus csoportokba. Nincsenek általánosítható, jól definiálható paraméter intervallumok az a), b), c) csoportok kvantitatív leírására. Biotechnológus kollégáink példájával élve: ha egy kommunális szennyvízzel hígított gyógyszeripari hulladékvíz  $BOI \times KOI^{-1}$  aránya  $< 0,2$  akkor egyértelműen rosszul, ha  $BOI \times KOI^{-1} > 0,8$ , akkor egyértelműen jól biodegradálható. A köztes tartomány a szennyező komponensektől, azok koncentrációjától, az eleven iszap adaptációs idejétől függ. A biodegradálhatóság és a toxicitás megállapítására több, különböző teszt létezik (respirometria, *Vibrio Fisheri* teszt, Zahn-Wellens teszt, *Daphnia Magna* teszt, eleveniszapos toxicitás teszt, stb.), így mértékük az alkalmazott mikroorganizmustól és a mérési metodikától is függ.

A vízkémiai paraméterek ismeretében eldönthető, hogy az adott technológiai hulladékvíz körülbelül milyen besorolását, és ez alapján milyen előkezelésre szorul a toxicitás megszüntetéséhez, biológiai bonthatóságának növeléséhez. A hulladékvíz eredetének, hozzávetőleges összetételének ismerete meglehetősen hasznos, mivel ezáltal az előre meghatározandó paraméterek száma csökkenhet (pl. ha kizárható halogéntartalmú szerves anyag jelenléte, AOX mérése nem szükséges).

Első lépésként a VOC és BOI meghatározása ajánlott (1. ábra, [8]). Jelentős VOC koncentráció első lépésként fizikai-kémiai elválasztást tesz szükségessé (pl. desztilláció, extrakció), míg viszonylag könnyű biodegradálhatóság esetén nincs szükség kémiai, oxidációs előkezelésre. BOI meghatározásánál érdemes méréseket végezni, hogy kommunális szennyvízzel történő összekeverés (hígítás) esetén megnövelhető-e a biodegradálhatóság. Kutató közösségünk korábbi eredményei azt mutatták, hogy a gyógyszeripari hulladékvizek jelentős hányada biodegradálhatóvá válik kommunális

szennyvízzel keverve, ugyanis az esetek nagy részében az eleveniszap képes adaptálódni a keverékhez [8]. Amennyiben a kezelendő szennyvíz olyan komponenst tartalmaz, mely kis koncentrációban is képes gátolni az eleveniszap működését, vagy nem bontható biológiailag, akkor szükséges a kémiai előkezelés.

A BOI, KOI, TOC értékek, és egymáshoz viszonyított arányaiknak ismételt meghatározása után dönthetünk a folyamat következő lépéseiről. Például a desztillációs maradék kezelésére jól használható módszer a WO. Ezen a kezelésen kívül számtalan egyéb oxidációs módszer ismeretes a hulladékvizek eltérő mennyisége és minősége miatt [2, 4].

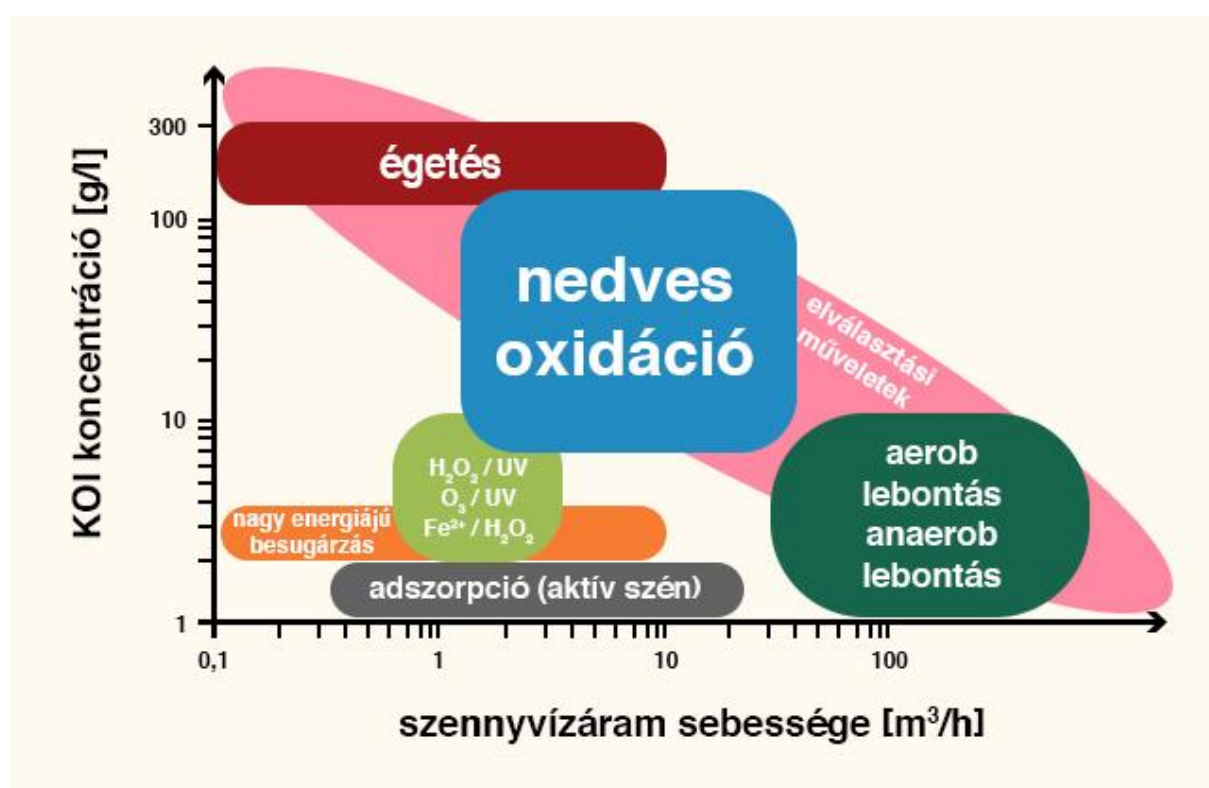


**1. ábra:** A gyógyszeripari hulladékvizek optimális tisztítási folyamatát ábrázoló döntési fa [8]

### 1.1.2. Gyógyszeripari hulladékvizek kezelési eljárásai

Az egyes tisztítási eljárások alkalmazhatóságát nagyban meghatározza a kezelendő szennyvíz mennyisége és szerves anyag tartalma (jelen ábrázolás esetében KOI koncentrációja, (2. ábra)). A 2. ábra jól szemlélteti az egyes módszerek alkalmazási tartományait. Adszorpciós módszert nem gazdaságos tömény szennyvizek tisztítására használni, mivel túl gyorsan telítődik az adszorbens, gyorsan szükségessé válik a

regenerálás, a rövid szakaszos üzem mód nem gazdaságos. Ez igaz a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokra is (advanced oxidation processes, AOP's), ugyan koncentrációtól függetlenül folyamatosan üzemeltethetők, viszont egy bizonyos szennyezőanyag koncentrációtartományon felül már nem gazdaságosak. Fotokatalitikus módszerek használatának sem kedvez a nagy szennyezőanyag tartalom, mivel a lebontási reakcióhoz szükséges fény abszorbeálódott hányada korlátozódik. A nagy szervesanyag-tartalmú gyógyszeripari hulladékvizek sokfélesége miatt azonban a 2. ábrán feltüntetett módszerek mindegyikét alkalmazzák a gyakorlatban, így az alábbiakban részletesen kifejtem ezeket.



**2. ábra:** A szennyvíztisztításban alkalmazott degradációs módszerek alkalmazhatósági tartománya a szennyvíz mennyiségétől és KOI koncentrációjától függően

A **biológiai kezelés** mind műszaki, mind gazdaságossági szempontból az egyik legelőnyösebb. Számos kutatás foglalkozik eleveniszapok, mikrobiológiai rendszerek olyan irányú módosításával, mely során az egyébként nem/nehezen biodegradálható molekulák lebontására is alkalmassá válnak [2 - 3]. A gyakorlatban azonban problémát okoz, hogy a szennyvíztelepekre kerülő víz minősége napról-napra változik, nem ér meg

elegendő iszapkor a mikroba, mely alkalmazkodhatna a gondot okozó szennyezésekhez. A gyógyszeripari hulladékvizek biológiai kezelésének optimalizálásával nagyon sok kutatás foglalkozik.

- aerob lebontás: pl.: levegőztetett eleveniszapos eljárás, aktív szén szemcsés eleveniszapos eljárás, membrán bioreaktor (nagy iszapkor is elérhető!)
- anaerob lebontás: folyamatosan kevertetett tankreaktor, fluidágyas reaktor, up-flow anaerob iszapreaktor

**Membránszűrés:** fordított ozmózison alapuló víztisztítási eljárás. Megkülönböztetünk mikroszűrést, nanoszűrést és ultraszűrést. Nagy hatékonysággal képesek működni, akár ivóvíz tisztítására is. Ez esetben problémát okozhat a visszamaradó, koncentrált, szennyezett oldat, amit szintén ártalmatlanítani szükséges.

**Adszorpciós megkötés (pl. aktív szén):** jó hatékonysággal működő adszorbens a feltétele. Fő problémája lehet például az aktív szén elválasztása a kezelt víztől, ami szűrési lépés beiktatását teszi szükségessé.

**Membránesztiláció:** jelenleg nagy tisztaságú víz előállítására használják.

#### 1.1.2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP)

Vizes közegben használt oxidációs módszerek, melyek nagy reaktivitású gyökökkel, mint például (de nem kizárólagosan) a hidroxilgyök ( $HO^\bullet$ ), oxidálják a lebontandó molekulákat [9-10]. A gyógyszeripari hulladék típusát tekintve használhatóak önálló módszerként, vagy fizikai-kémiai módszerrel, esetleg biológiai eljárással együtt [11]. Alkalmazási területük a híg, vagy már biológiailag kezelt hulladékvizek. Használatukkal nem csak a kémiai szennyeződések bonthatók le, de a mikroorganizmusokat is el lehet pusztítani.

**Fenton-reakció:** a  $HO^\bullet$  képzés Fenton-reagenssel a következő egyenlet szerint történik [12]:



Viszonylag egyszerű módja a hidroxilgyökök előállításának, mindazonáltal vonzó szennyvíztisztítási módszer, ugyanis nincs szükség speciális készülékre vagy különleges reagensre. A vasionok nem toxikusak a környezetre, a hidrogén-peroxid pedig könnyen

lebomlik. 2,7-2,8-as pH-n a  $Fe^{3+}$  visszaredukálódik  $Fe^{2+}$ -vé, ilyen körülmények között a folyamat tényleges katalizátora lesz [13].

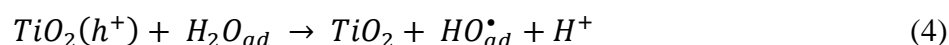
**Foto-Fenton-reakció:** a szerves szennyezők lebontása UV-Vis besugárzással gyorsabban megy végbe. 300 nm hullámhossz feletti UV-Vis fényel történő besugárzás hatására a  $Fe^{3+}$  komplexek fotolízisének következtében  $Fe^{2+}$  ionok keletkeznek [14 - 15].



**Fotokatalízis:** a katalizátor félvezető fénoxid (leggyakrabban  $TiO_2$ -ot használnak, anatóz formában), az oxidáló reagens oxigén. A fotokatalízis kiinduló lépése a fény elnyelésével keletkező elektron-lyuk pár:

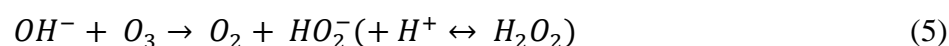


A keletkező elektronok redukálhatják a fémeket és az oldott oxigént (ekkor szuperoxidgyök,  $O_2^{\bullet-}$  keletkezik), aminek következtében a  $TiO_2$  képes az adszorbeált  $H_2O$ -t vagy  $OH^-$ -t oxidálni, rendkívül reaktív  $^{\bullet}OH$ -t képezve:



Fotokatalízis gazdaságos használata gyógyszeripari szennyvizek tisztítására akkor lehetséges, ha napsugárzással működtethető a rendszer [16 - 18].

**Oxidáció ózonnal:** erősen pH függő, bázikus pH szükséges a hatékony oxidációhoz. Ez azért fontos, mert a láncreakció induló lépésénél  $OH^-$  az iniciátor [19].



A mechanizmusból adódik, hogy  $H_2O_2$  adagolásával növelni lehet a reakció sebességét. ( $H_2O_2$  adagolása nem teszi szükségessé speciális készülék kialakítását a kizárólag  $O_3$  használatához képest.) Nem csak  $H_2O_2$  adagolásával, de UV besugárzással is növelhető a  $^{\bullet}OH$  koncentráció a rendszerben ( $\lambda=254$  nm).

**Elektrokémiai oxidáció/degradáció:** a  $\cdot\text{OH}$  in-situ előállításán alapszik. Anódként gyakran használnak bórral dópolt gyémántot (boron doped diamond, BDD), ami ellenáll a korrózióknak [20]. A hatékonyságot növelheti oldott  $\text{Fe}^{2+}$  ionok jelenléte, ami elektro-Fenton eljárásban a  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlását segíti elő hidroxilgyökökké. Bizonyították, hogy elektro-Fenton reakcióban BDD elektród használata mellett csökkent az elektrokémiai oxidációban kialakuló toxikus melléktermékek képződése [21 - 22].

**Ultrahangos besugárzás:** nagy intenzitású ultrahangos kezelés, olyan frekvenciával, ami kavitáció kialakulásához vezet (25 kHz). A kavitáció hatására kialakuló buborék mikroreaktorokban szimultán gyökök alakulnak ki. Ez a technika hatékonyan használható kétfázisú szennyvizek kezelésére, ahol nagy a kis oldhatóságú szerves anyag mennyisége. Kombinálják UV besugárzással,  $\text{H}_2\text{O}_2$  adagolásával [23 -24].

**$\gamma$ -sugárzás, elektronsugárzás:** hatékonysága a vizes közegen alapszik: a víz radiolíziséből keletkező reaktív intermedierek, úgy, mint hidratált elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ), hidroxilgyök ( $\cdot\text{OH}$ ) és hidrogén gyök ( $\cdot\text{H}$ ) indítják a szerves szennyezők oxidációjához vezető láncreakciókat. Hátránya, hogy költséges a berendezés kiépítése (pl. elektrongyorsító), előnye viszont a kezdeti befektetést követő olcsó üzemeltetés, ugyanis oxidálószer hozzáadására nincs szükség [25 - 26].

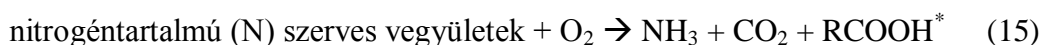
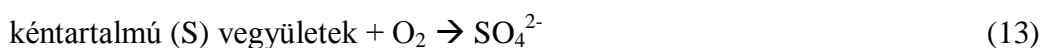
**AOP hibrid technológiák:** az egyes eljárásoknál már említett kiegészítő lehetőségek tulajdonképpen lefedik az egyes AOP módszerek kombinációját. Az ózonos kezelés hatékonyságát növelni lehet hidrogén-peroxid, valamint katalizátor adagolásával, de az ultrahangos kezelés is kombinálható UV besugárzással, stb. A cél minden esetben a  $\cdot\text{OH}$  hozam növelése [27 - 28]. A kombinált eljárásokkal bizonyítottan jobb eredményt lehet elérni, mint az önálló módszerekkel külön-külön, azonban az eljárás költségét értelemszerűen növeli az adalék oxidálószer hozzáadása ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), valamint egyes esetekben a technológiához tartozó készülék módosítása (pl. UV bevilágítás lehetővé tétele).

## 1.2 Nagy szervesanyag-tartalmú vizek nedves oxidációja (WAO)

A nagy szervesanyag-tartalmú hulladékvizek ártalmatlanítására jól ismert módszer a WAO. Az első szabadalmaztatott eljárás Zimmermann és Diddams nevéhez köthető, melyben papíripari alkalmazását írták le 1960-ban [29]. Ez a Zimpro®-eljárás, amely azóta több tulajdonos birtokában volt (US Filter, Veolia), továbbfejlesztették különböző célokra, jelenleg a Siemens AG forgalmazza elsősorban petrolkémiai üzemek lúgos szennyvizének (un. MEROX lúg) kezelésére [30]. Egy tipikus WAO rendszer folyamatos eljárásként működik: forgódugattyús kompresszor és egy pumpa sűríti a levegőt (vagy az oxigént), és táplálja a folyadékáramba a működéshez szükséges nyomáson. Hőcserélőkkel nyerik vissza a hőt a reaktorból távozó elfolyóból, és ezt használják a betáplált tisztítandó anyag előmelegítésére. A tartózkodási idő a reaktorban néhány óra azon a hőmérsékleten, mely szükséges az oxidációhoz, esetleg a teljes mineralizációhoz. A reaktor buborék oszlopos, és a hőcserélőt egy szeparátor követi, amely elválasztja a folyadék elegyet, és a termék gázokat. Mivel a reakció exoterm, egy bizonyos KOI koncentráció felett ( $> 10.000 \text{ mg/l}$ ) a rendszer stacioner állapotban, hőközlés nélkül is működhet (3. ábra) [31].

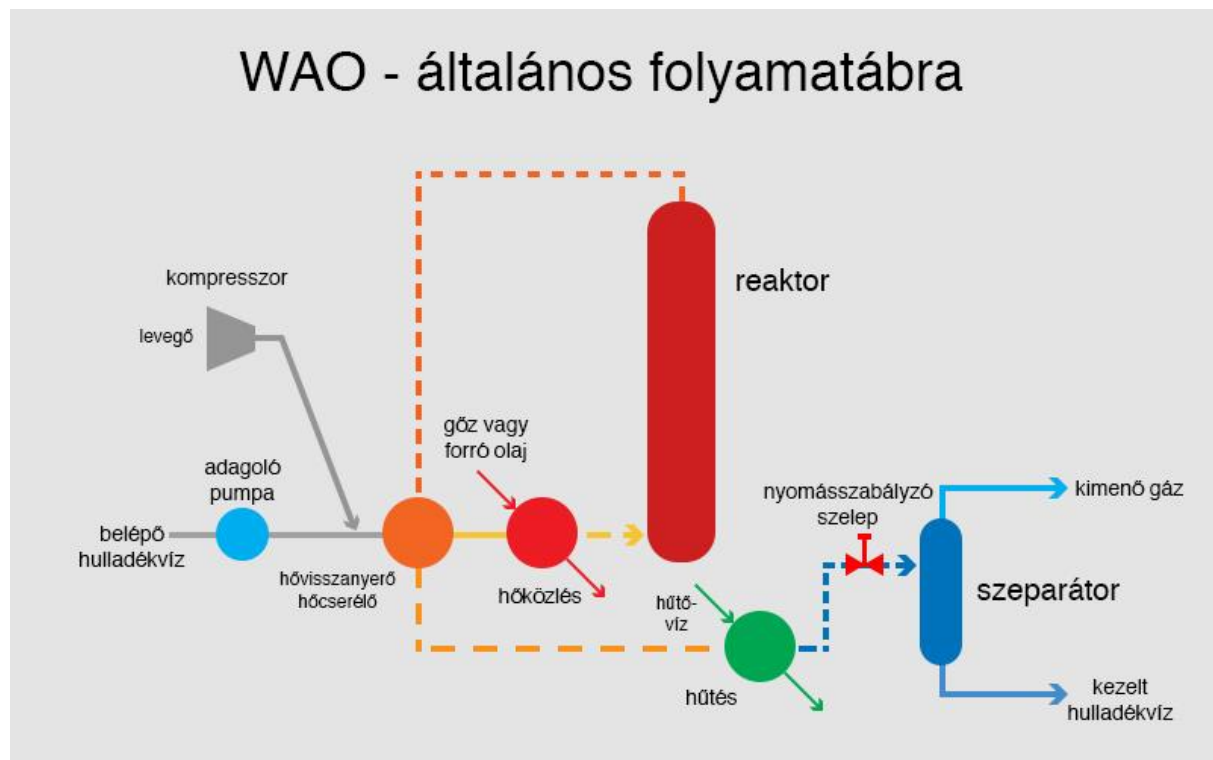
A WAO módszer lényege tehát, hogy a nagy szervesanyag-tartalmú, azt szuszpendált, vagy oldott formában tartalmazó folyékony elegyeket oxidálják, nagy nyomáson oldott oxigénnel (levegővel, vagy tiszta oxigénnel), nagy hőmérsékleten.

A WAO során végbe menő főbb reakciók [31]:



Ha az oxidációt egészen  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  termékig folytatják, az az ún. teljes mineralizáció. A gyökös oxidációhoz oldott oxigén és nagy hőmérséklet szükséges, míg nagy nyomás az elegy folyadék halmazállapotban tartásához és az oldott oxigén megfelelő koncentrációjának biztosításához kell. Olyan esetekben alkalmazható hatékonyan, mikor a kezelendő oldat híg az égetéshez, de nagyobb töménységben tartalmaz nem, vagy nehezen biodegradálható szerves anyagot a biológiai kezeléshez (pl.

desztillációs maradék biodegradálhatóságának növelése [32]). A legtöbb folyékony vizes hulladék oxidálódik a WAO hőmérséklettartományán belül, beleértve a gyógyszeripari hulladékvizeket, növényvédő-szereket, oldószereket, de ártalmatlanítható ezzel a módszerrel a papíripari hulladék is [33 - 31]. Első szennyvízipari alkalmazása a keletkező többlet iszap kezelése volt (ATHOS eljárás).



**3. ábra:** WAO technológia általános folyamatábrája [31]

### 1.2.1. A WAO kémiai háttere, kinetikája

A WAO sokféle kémiai folyamat összessége. Számos lehetséges reakció játszódhat le nedves oxidáció során, úgy mint auto-oxidáció (oxigén részvételével végbemenő szabadgyökös reakciók), heterolitikus/homolitikus hasítás (oxidatív vagy nem oxidatív termikus, gyökös degradáció), hidrolízis, dekarboxileződés, alkoxid képződése (amelyet bázikus közegben azonnal további oxidációs lépés követ), karbanionképződés (amelyet bázikus közegben szintén azonnal további oxidációs lépés követ) [35]. A nedves oxidáció sebességét meghatározó, két fő lépés: 1) az oxigén beoldódása a gázfázisból a folyadék fázisba, 2) a reakció a folyadékfázisban oldott oxigén (vagy az oxigénből

kialakult oxidatív közti termékek) és az oxidálandó szerves anyag között [36]. A gáz és folyadék közötti oxigén transzfer limitáló tényező a gáz-folyadék határfelület (filmmodell), a következő megközelítésekkel írható le: 1) az oxigén a filmrétegben, gyors kémiai reakcióban elreagál (ebben az esetben nagy az oxigén beoldódási sebessége), 2) az oxigén az oldatban reagál el gyorsan, ezért koncentrációja itt nullához közeli (a sebességmeghatározó részfolyamat az oxigén beoldódási sebessége), 3) az oxigén koncentrációja az oldaton belül és a határfelületi rétegben is közel egyensúlyi (a sebességmeghatározó részfolyamat a szerves anyaggal végbemenő reakció, ami általában lassú). Az oxigén transzfer sebességmeghatározó hatása intenzív kevertetéssel csökkenthető [36].

Az oxidálandó szerves anyaggal történő reakciót számos tényező befolyásolja: a hőmérséklet, az oxigén parciális nyomása, az oxidálandó szerves molekulák, a reaktor geometriája, a reaktor falának anyaga, valamint az oxidáció során kialakuló köztitermékek kémiai tulajdonságai [37 - 38].

Az egyszerű, egy komponensű szennyvizek nedves oxidációjának kinetikája a következő egyenlettel írható fel:

$$r_r = A \times e^{-E/(R \times T)} \times (C_{sz})^m \times (C_{O_2,f})^n \quad (17)$$

ahol  $r_r$ : a reakció sebessége

$A$ : pre-exponenciális tényező

$E$ : aktiválási energia

$T$ : hőmérséklet

$R$ : gázállandó ( $8,314 \text{ J} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$ )

$C_{sz}$ : szerves anyag koncentrációja az oldatban

$C_{O_2,f}$ : oxigén koncentrációja az oldatban

$m, n$ : a reakció rendje

Az összetett, keverék szennyvizek nedves oxidációjának kinetikája már jóval bonyolultabb. Reakcióképességük alapján több csoportba sorolhatóak, így el kell különítenünk: 1) olyan vegyületeket és köztitermékeiket, melyek viszonylag gyorsan oxidálhatóak szén-dioxiddá és vízzé, 2) olyan vegyületeket és köztitermékeiket, melyek

nehezen oxidálhatóak (pl. ecetsav, 320 °C, 2,5 h, 1. táblázat), 3) olyan vegyületeket, amelyek oxidációjának első lépései gyorsak, de nehezen oxidálható köztermékeket adnak [37 - 39].

### 1.2.1.1 WAO – gyökös reakció mechanizmus

Az irodalom alapján összeállítható, a gyökös reakciómechanizmust általánosan leíró egyenleteket Bhargava és munkatársai gyűjtötték össze [35].

#### Láncindító lépések

Bimolekuláris reakciók:



Unimolekuláris reakciók:



Trimolekuláris reakció:



Bázikus körülmények között (X=karboxilát-csoport):

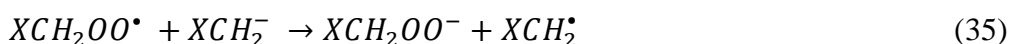


#### Láncvivő lépések





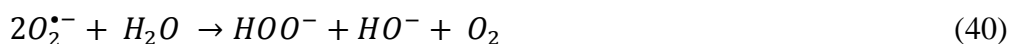
Bázikus körülmények között (X=karboxilát-csoport):



Lánczáró lépések



Bázikus körülmények között (X=karboxilát-csoport):



A reakciósebesség növeléséhez az egyes elemi reakciók megértése elengedhetetlen. Számos kutatás a gyökös mechanizmust tekinti egyértelműnek a nedves oxidáció esetében, azonban kevés közvetlen kísérleti bizonyítékot publikáltak. Egy ilyen példa a cellulóz nedves oxidációjáról írt közlemény, melyben ESR vizsgálatokkal mutattak ki a hidroxilgyököt [40].

Indirekt módon ko-oxidációval (a szerves vegyület oxidációja gyökös intermedierekkel, amelyek egy másik anyag oxidációjából származnak) is bizonyították a

gyökös mechanizmust igazoló köztitermék gyökök jelenlétét [41 - 44]. Ezen kívül klasszikus módszerekkel is alátámasztották a gyökös mechanizmust, például a gyökfogó, terc-butil-alkohol jelenlétében a fenol nedves oxidációja lassul [45 - 46].

#### A pH befolyása a gyökös reakció mechanizmusra

A WAO erős és egyértelmű pH függését láthatjuk a mechanizmus (27) – (44) egyenletei alapján. Néhány reakció kifejezetten csak bázikus pH-n megy végbe, semleges vagy savas pH-n nem. A pH nemcsak a lehetséges reakció utakat befolyásolja, de a kialakuló köztitermékeket is, azok stabilitását is meghatározza. Legtöbb esetben bázikus pH-n a további oxidációval szemben ellenállóbb köztitermékek alakulnak ki [35].

#### 1.2.1.2 WAO – nem gyökös reakciók (ionos)

Habár a nedves oxidációs reakciók nagy része gyökös mechanizmussal megy végbe, az adott körülmények között számos egyéb reakció is vezethet a szerves vegyület oxidációjához. Ilyen lehet pl. karbanion, vagy alkoxid képződése.

Karbanionképződés (X=karboxilát-csoport):



Alkoxidképződés:



Retro-aldol reakció:



#### 1.2.2. Egyes szennyező anyagok részletesen tanulmányozott nedves oxidációja

Az elmúlt néhány évtizedben számos vegyület nedves oxidációját vizsgálták. Karbonsavak, alkoholok, aldehidek, ketonok, amidok, valamint szulfonátok esetében is felmerült a WAO, mint ártalmatlanítási eljárás. Számptalan adat gyűlt össze az elmúlt évek során különböző vegyületcsoportok tipikus képviselőinek oxidációs körülményeiről, oxidálhatóságának fokáról.

Karbonsavak és sóik nedves oxidációja:

- karbonsavak és sóik hiába hasonlítanak nagyban szerkezetileg, nem szükségszerűen oxidálhatóak azonos körülmények között (a TOC, KOI konverziókat figyelembe véve), pl. ecetsav, és nátrium acetát közül a nátrium-acetát nehezebben oxidálható [33].
- az oldat pH-ja erősen befolyásolja a karbonsav/só WAO reakcióját (TOC konverzióval jellemezve), alacsony pH-n (pH~2), azonos körülmények között sokkal nagyobb a reakció sebessége, mint bázikus pH-n (pH>14) [35].
- viszonylag kis szerkezeti változás is nagy különbséget eredményez az oxidálhatóságban (pl. 2 óra, 220 °C-os WAO-val hangyasav esetében 99%-os TOC csökkenést értek el, míg ecetsav esetében 4%-ot [47])

Az ecetsav nedves oxidációs körülmények között az egyik legnehezebben oxidálható molekula. A reakciókörülmények hatását az oxidációjára behatóan tanulmányozták, rengeteg adat áll rendelkezésre, annak ellenére, hogy az ecetsav jól biodegradálható (referencia szubsztrátumként is alkalmazzák) (1. táblázat). Az ecetsav 99%-os lebontásához egészen magas hőmérsékletre, 320 °C-ra, és 2 órás tartózkodási időre van szükség [48]. 200 °C alatt gyakorlatilag nem történik átalakulás, sem az ecetsav koncentrációját követve, sem a KOI, TOC konverziót nézve. Ezzel szemben az ecetsav biológiai bonthatósága kiváló, így WAO technológia alkalmazása esetén ecetsavban gazdag hulladékvizek kezelését nem ajánlott a teljes mineralizációig, de még az ecetsav tartalom lebontásáig sem folytatni, mivel költséghatékonyabb biológiai kezeléssel eltávolítani az elegyből.

**1. táblázat:** Ecetsav vizes oldatának nedves oxidációjában elért eredmények

<b>p<sub>o2</sub></b> <b>(bar)</b>	<b>T</b> <b>(°C)</b>	<b>t</b> <b>(h)</b>	<b>Konverzió</b>	<b>Referencia</b>
5	165	2	< 2% ΔTOC	[49]
10	247	1	42% ΔTOC	[47]
12	190	7	1% ecetsavra	[50]
20	200	1	0,4% ecetsavra	[51]
24	320	2,5	99% ecetsavra	[48]
29	235	2	12% ΔKOI 10% ΔTOC	[52]
30	220	2	10% ΔKOI 4% ΔTOC	[47]

Fenol és egyéb aromás vegyületek nedves oxidációja:

A fenol, mint az egyik gyakran előforduló vízszennyező aromás vegyület, WAO reakcióit nagyon részletesen tanulmányozták és írták le az irodalomban (2. táblázat). Ez többek között annak köszönhető, hogy a fenol oxidációja jól használható modellként más aromás vegyületek kezeléséhez. Ezen felül a fenol petrokémiai, papíripari, műanyagipari hulladékvizek szennyezője, biológiailag nehezen bontható. Már kis koncentrációban toxikus a kommunális szennyvíztisztításban és a környezetben gyakran előforduló mikrobák számára, bár értek el jó eredményeket speciális fenol bontó baktériumokkal [53 - 54]. Ezzel szemben, WAO kezeléssel a könnyen oxidálható vegyületek közé tartozik. 150 °C-on, 5 h idő alatt már el lehet jutni a fenol 95%-os lebontásáig [55], 250 °C-on, elegendő oxigénfelesleg mellett pedig 15 perc alatt 99%-os konverziót értek el [56].

**2. táblázat** Fenol vizes oldatának nedves oxidációja különböző körülmények között

<b>pO<sub>2</sub></b> <b>(bar)</b>	<b>T</b> <b>(°C)</b>	<b>t</b> <b>(h)</b>	<b>Konverzió</b>	<b>Referencia</b>
5	130	2	5% $\Delta$ TOC	[57]
7	150	5	95% fenolra, 58% $\Delta$ TOC	[55]
9,3	155		< 2 % $\Delta$ KOI	[43]
10	248	20 min	93,4% $\Delta$ TOC	[58]
30	220	2	93% $\Delta$ KOI, 88% $\Delta$ TOC	[47]
103	300	1	100% $\Delta$ KOI	[59]
	275	1	99,8% fenolra	[60]
150	250	15 min	99% fenolra	[56]

### 1.2.3. WAO ipari megvalósításai

Zimpro-eljárás: a legrégebbi és legszélesebb körben alkalmazott technológia, több mint 200 egységet helyeztek üzembe különböző fajta hulladékok kezelésére. Oxidálószerként oxigént vagy levegőt használnak. Az oxidációra alkalmazott hőmérséklet viszonylag széles tartományban: ~100-320 °C, a nyomás 20-200 bar, a tartózkodási idő átlagosan 20 perc és 4 óra között változhat. Általában minimális visszakeveredésű buborék oszlopokat alkalmaznak. Az általános működési paraméterek, mint pl. az oszlop átmérő/hossz aránya, valamint a reakció körülményei nagyban függenek a kezelendő hulladék minőségétől. Szennyvíziszap tömörítést 150-200 °C-on végeznek, ha a komponensek teljes oxidációjára van szükség, akkor akár 325 °C-on is üzemelhet a rendszer [31 - 35].

VerTech-eljárás: tiszta oxigént használó iszapkezelési eljárás. Különlegessége, hogy a reaktort föld alá fúrják, ~1200 m mélységbe. Kivitelezéséhez olajiparban használt eszközökre van szükség. A reaktor alján ~85-100 bar nyomás, ~177-280 °C van, így nincs szükség felszíni nagy nyomású szivattyúkra [35].

### **1.3 Nagy szervesanyag-tartalmú vizek katalitikus nedves oxidációja (CWAO)**

A WAO viszonylag nagy energiaigényű technológia, hiszen nagy hőmérséklet, nagy nyomás és sokszor hosszú reakcióidő szükséges a szennyezőanyagok lebontásához, adott esetben a teljes mineralizációjához. Ezért intenzíven kutatnak, fejlesztenek olyan módszereket, amelyek a reakciósebesség jelentős növelését célozzák meg, aminek következménye lehet a hőmérséklet és a nyomás csökkentése. Ennek egyik legkézenfekvőbb módszere a katalizátorok használata. A katalizátor nem változtatja meg a reakció gyökös mechanizmusát, a gyökök képződését segíti elő, ezzel gyorsítva a folyamatot.

#### *1.3.1 Homogén CWAO és ipari megvalósításai*

Főként bázikus, vízben oldható fémsókat alkalmaznak homogén katalizátorokként. Alapvetően olcsóbbak, mint a heterogén katalizátorok, azonban szükséges az elválasztásuk a kezelt reakcióelegytől, így költségessé teszik a folyamatot. Kimondottan aktív katalizátoroknak bizonyultak a réz vegyületei. Réz vegyületeken kívül alkalmaztak már vas, mangán és egyéb átmenetifém vegyületeket is, azonban azonos körülmények között a réz-nitrát használata tűnik a leghatékonyabbnak például az ecetsav oxidációjában (3. táblázat) [33, 47, 52]. A  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , és  $\text{Cu}^{2+}$  eltérő katalitikus aktivitása az eltérő redox-potenciálokkal magyarázható, mivel ezek határozzák meg a katalizátor-szubsztrátum-oxigén rendszer elektron-transzfer/csere sebességét [61 - 63].

**3. táblázat** Ecetsav vizes oldatának homogén katalitikus oxidációja ( $p_{O_2}=29$  bar,  $T=235$  °C,  $t=2$  óra)

Katalizátor*	$\Delta KOI$ (%)	$\Delta TOC$ (%)
-	12	10
$Cu^{2+}$	53	43
$Fe^{3+}$	26	17
$Zn^{2+}$	10	8
$Mn^{2+}$	16	10
$Ni^{2+}$	12	10
$Cr^{2+}$	14	9
$Co^{2+}$	16	11

\* $C_{ecetsav}=5000$  ppm,  $C_{fém-nitrát}=5$  mM

A homogén katalizátorok aktivitását nagymértékben befolyásoló tényezők a következők: az aktív komponens oxidációs állapota, az ellenion típusa, és az oldhatóság. A homogén katalizátorként gyakran használt vasionok jó példák arra, hogy a körülményektől függően más oxidációs állapotuk dominál (pH, oxigén parciális nyomása) [35]. Kis pH-n a  $Fe^{2+}$  ionok a stabilabbak, nagyobb pH-n a  $Fe^{3+}$  ionok. Az aktív fémkomponensek általában a magasabb oxidációs állapotukban vannak jelen a CWAO-ban alkalmazott oxidatív körülményeknek köszönhetően. Az ellenion befolyását a katalitikus hatásra rézionokkal Imamura és csoportja tanulmányozták részletesen [52]. Ecetsav oxidációjában a  $Cu(NO_3)_2$  sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a klorid-, vagy a szulfát származék. Ezt azzal indokolták, hogy a  $NO_3^-$  aktiválódik a  $Cu^{2+}$  hatására, veszít egy O atomot, amely oxidáló ágensként vesz részt a reakcióban. A homogén katalizátor oldhatóságát befolyásoló tényezők a hőmérséklet és a pH. Mivel a reakció során változhat a pH, mindenképpen figyelembe kell venni az alkalmazott homogén katalizátor oldhatóságának pH-függését.

**Bayer-LoProx-eljárás:** kifejezetten biológiai tisztítást megelőző lépésként fejlesztették ki. Olyan szerves anyagokat tartalmazó hulladékvizeket kezelnek ezen eljárással, melyek nem kezelhetők közvetlenül biológiailag. Az eljárás 5-100 g/l KOI tartományban működtethető ideálisan. A hőmérséklet  $< 200$  °C, a nyomás 5-20 bar. Tartózkodási idő 1-3 óra. Katalizátorként  $Fe^{2+}$  -ionokat, valamint kinonokat képző szerves vegyületeket adagolnak, melyek  $H_2O_2$  keletkezéséhez vezetnek. A  $Fe^{2+}$  -ionok elősegítik a  $H_2O_2$  bomlását, és gyors oxidáció megy végbe a keletkező  $\cdot OH$  által [38]. A pH 1-2 között van, ezért zománcbélésű készülékek szükségesek az eljáráshoz.

ATHOS-eljárás: felesleges eleveniszap kezelésére tervezték, a Zimpro-technológia újabb változatának tekinthető. Komplex eljárás, melyben az iszap szeparációját követően történik az oxidáció, majd a keletkező hő visszaforgatása a technológiába, utolsó lépésként pedig a termék vízmentesítése. Az alkalmazott reaktor tökéletesen kevertként működik, mivel cirkulációs hurkot tartalmaz (un. loop reaktor) [64].

WPO-eljárás (Wet Peroxide Oxidation):  $H_2O_2$ -t használ oxidálószerként. Előnye a WAO-hoz képest, hogy rövidebb tartózkodási idővel érhető el hasonló konverzió, mivel a gáz-folyadék határfelületen történő oxigén transzfer, mint sebességmeghatározó lépés, kiiktatódik. Hatékonysága növelhető olyan fém-sók adagolásával, melyek elősegítik a  $H_2O_2$  bomlását, pl.  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  [38] [65].

Ciba-Geigy-eljárás: réz-vegyületeket használnak katalizátorként. A katalitikusan aktív fémiont, a reakciót követően, réz-szulfidként választják le és hasznosítják újra.  $\sim 300$  °C-on és  $\sim 100$  bar nyomáson működik az eljárás. Gyógyszeripari és vegyipari hulladékvizek ártalmatlanítására alkalmazzák. Jelenleg két üzem működik; Németországban és Svájcban [31].

### 1.3.2 Heterogén CWAO

A homogén katalitikus rendszerek nagy hátránya, hogy sokszor körülményes a katalizátor maradéktalan visszanyerése a rendszerből. Ez nemcsak az újra felhasználhatóság miatt fontos, a katalizátor eltávolítása a reakciótermékből azért is lényeges, mert a további feldolgozás során a fémionok mérgezőek lehetnek a mikrobiológiai rendszerekre. Emiatt számos kutatás foglalkozik heterogén katalizátorok fejlesztésével nedves oxidációs reakciókhoz.

Aktív és stabil heterogén katalizátor fejlesztése bonyolult összetételű, a szennyezőket széles koncentrációtartományban tartalmazó finomkémiai, gyógyszeripari szennyvizek nedves oxidációjához nagyon nehéz és komplex feladat. Az alkalmazott reakciókörülmények között, nagy nyomáson és emelt hőmérsékleten még bázikus pH-n is előfordulhat, hogy a katalizátor aktív komponensei a reakció elegybe oldódnak. Katalitikusan aktívnak bizonyultak átmenetifémek és oxidjaik, hordozós nemesfémek és oxidjaik, ritkaföldfémek és oxidjaik és ezek kombinációi (pl. Mn/Ce, Co/Bi, Ru/Ce), valamint bizonyos szénfeleségek is (aktív szén, grafit-oxid, stb.).

### 1.3.2.1 Heterogén katalitikus módszerek áttekintése, különös tekintettel a nemesfém katalizátorokra

Számos tanulmány született már az eltérő módon készített katalizátorok közötti különbségek kimutathatóságáról. Hočevar és munkatársai bebizonyították, hogy két, azonos réztartalmú, de eltérő módon előállított CuO-CeO<sub>2</sub> katalizátor más hatékonyságot mutat fenol nedves oxidációjában. A készítési mód szol-gél és együttes lecsapás volt, a szol-gél módszerrel gyártott katalizátor azonos körülmények között aktívabb volt, valamint ~25%-kal nagyobb szelektivitást mutatott CO<sub>2</sub> képződésre [66]. A nagyobb aktivitást és szelektivitást a CuO nagyobb diszperziójának tulajdonították.

Ez a különbség nemcsak modell vegyületek oxidációjában mutatkozik meg, papíripari hulladékvíz oxidációjában használt PtPdCe<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor aktivitása is jelentősen változott a kalcinálás hőmérsékletével [67]. A különbség a katalizátor fajlagos felületével hozható összefüggésbe, mely csakúgy, mint a katalizátor aktivitása, 500 °C-os kalcinálás után bizonyult a legnagyobbak.

Az aktivitás mellett a másik legfontosabb tényező a katalizátor stabilitása. Gazdasági és környezetvédelmi szempontból is az egyik legfontosabb faktor, hiszen a kimosódó katalizátor komponens nemcsak anyagi veszteség, hanem a környezetbe kerülve akár ártalmas, toxikus is lehet. A katalizátor aktivitásának csökkenése azt is eredményezheti, hogy az oxidációs folyamat kisebb hatékonyságú, így megnőhet a káros köztitermékek aránya a termékelegyenben, ami szintén növelheti a környezeti terhelést [35]. A katalizátor dezaktiválódásához vezető folyamat lehet a részecskék szinterelődése, mechanikai sérülés, az aktív helyek mérgeződése (szén lerakódások, katalizátormérgek, szennyeződések által), valamint az aktív komponens vagy a hordozó reakcióelegybe mosódása [68 - 69]. Stabil, és egyúttal aktív katalizátor fejlesztése nehéz feladat a CWO körülményei között (nagy hőmérséklet, jelentős oldott oxigén koncentráció, gyakran savas pH). Mn-Ce-O katalizátor felületén lerakódó szénféleségek csökkenését kálium adagolásával érték el [70], Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilitását oxálsav oxidációjában pedig CeO<sub>2</sub> hozzáadásával növelték [71]. A dezaktiválódott katalizátorok regenerálásának módja a lerakódott szénképződmények oxidatív atmoszférában, termikus kezeléssel történő eltávolítása, ezen kívül esetenként redukciónak alkalmaznak, ha az aktív komponens oxidációja miatt csökken az aktivitás.

A hőmérsékleten és pH-n kívül a kiindulási szubsztrátum, ipari szennyvíz esetén a keverék kémiai tulajdonságai is jelentős befolyással lehetnek a stabilitásra, hiszen akár komplex-képzéssel elősegíthetik az aktív komponens kioldódását.

Cu aktív komponensű heterogén katalizátorok hiába bizonyultak aktívnak (pl. fenol oxidáció [72]), a fémtartalom jelentős kioldódását azonban különféle módosításokkal sem sikerült teljes mértékben megakadályozni, viszont bebizonyították az összefüggést az elegybe mosódó Cu-tartalom homogén katalitikus hatása és az elért fenol-konverzió értékek között [69, 63, 73, 66, 55]. Fémionok homogén katalitikus hatása gyógyszeripari szennyvizek nedves oxidációjában is egyértelműen kimutatható volt [8].

Cu és Mn aktív komponensű heterogén katalizátorok aktívnak bizonyultak a nehezen oxidálható modell vegyület, ecetsav oxidációjában (4. táblázat). Kiemelkedően aktívnak mutatkozott Mn/Ce 7:3 fémarányú, valamint Co/Bi 5:1 kombinációja [74]. A Mn/Ce összetételű katalizátor aktivitását annak a hatásnak tulajdonították, hogy a Ce segíti a Mn magasabb oxidációs állapotban történő stabilizációját, aminek következtében a Mn kémiai környezetében több oxigén található [47]. A Co/Bi katalizátor az ecetsav mellett számos más karbonsav oxidációjában is jó aktivitást mutatott. Ezt az aktivitást a katalizátor bázikus tulajdonságához köthették, amely miatt a savak könnyebben képesek adszorbeálódni rajta [75]. Hosszú távú kísérletekben azonban ezek a katalizátorok sem mutattak kellő stabilitást, a dezaktiválódáshoz vezető szénlerakódások miatt [70, 76], valamint az anilin oxidációjában a komplex-képződés miatt [77].

**4. táblázat:** Különböző aktív komponensű katalizátorokon elért eredmények ecetsav CWO reakcióiban

katalizátor	P <sub>O2</sub> (bar)	T (°C)	t (h)	Konverzió (%)	Referencia
Co/Bi	10	248	20 min	67% ΔTOC	[75]
CuSO <sub>4</sub>	6,9	235	5	80% ΔKOI	[78]
Ru/Ce	10	200	1	44,5% ΔTOC	[74]
Co	10	248	1	16% ΔTOC	[79]
Bi	10	248	1	21,3% ΔTOC	[79]
Co/Bi (1:1)	10	248	1	31,5% ΔTOC	[79]
Co/Bi (5/1)	10	247	1	95,5% ΔTOC	[74]
Mn/Ce (7/3)	10	247	1	99,5% ΔTOC	[74]
Ru/CeO <sub>2</sub>	20	200	100 min	100% ecetsavra	[51]
Ru/CeO <sub>2</sub>	15	190	1	>95% ecetsavra	[80]
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =40	200	2	14% ΔKOI	[81]
RuO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =40	200	2	12% ΔKOI	[81]
RuO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =40	200	2	>95% ΔKOI	[81]
RuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =40	200	2	>95% ΔKOI	[81]

A nemesfém katalizátorok kémiai tulajdonságai nagyobb stabilitást ígértek. Nemesfém alkalmazása katalizátorként megnöveli a költségeket, azonban ha regenerálható, és kellőképpen aktív, akkor a hosszabb élettartam kiegyenlítheti az olcsóbb katalizátorokkal szembeni hátrányt. A nemesfémek közül fenol oxidációjában Ru bizonyult a legtöbb esetben a legaktívabbnak, bár bizonyos szubsztrátumoknál Pt-tartalmú katalizátorokon is nagy konverziókat értek el [27] (5-6. táblázat). Hordozóként TiO<sub>2</sub>-ot, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot, CeO<sub>2</sub>-ot, grafitot/aktív szenet, ZrO<sub>2</sub>-ot, szén nanocsöveket alkalmaznak, melyek közül fenol oxidációjában a CeO<sub>2</sub> már önmagában is aktivitást mutat, hordozóként pedig különösen jó konverziókat értek el használatával. A hordozó kiválasztásával, adalékolásával, esetleg többkomponensű katalizátorokkal növelni tudják a nemesfém katalizátorok stabilitását, így érve el pl. a szénlerakódások képződésének visszaszorítását, vagy az aktív komponens kioldódásának csökkentését.

**5. táblázat:** Különböző aktív komponensű katalizátorokon elért eredmények fenol CWO reakcióiban

Katalizátor	P <sub>O2</sub> (bar)	T (°C)	t (h)	Konverzió (%)	Referencia
Co/Bi	10	248	20 min	95,8% ΔTOC	[58]
Ru-Ce/C	20	160	3	100% fenolra	[82]
Ru-CeO <sub>2</sub> /C	20	160	3	92% fenolra	[82]
Ru/C	20	160	3	82% fenolra	[82]
Mn-Ce-O	5	110	10 min	80-90% ΔTOC	[83]
Ru/Ce	10	200	1	94,8% fenolra	[74]
Pt/graphite	18	150		99% fenolra	[84]
Cu-Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	210	30 min	98,2% ΔKOI	[85]
grafit-oxid (GO)	18	155	2	>85% ΔTOC	[86]

Grafit-oxid, grafit, és funkcionálisított többfalú szén nanocsövek is aktív katalizátornak bizonyultak a fenol oxidációjában. Ezeket a katalizátorokat maximum 2 órás reakciókban vizsgálták, sajnos azonban újra felhasználhatóságukról nem közöltek adatot [86] [87] (5. táblázat). Ennek vizsgálata azért lenne érdekes, mert korábbi kísérletek alapján léteznek olyan adatok, amelyek az aktív szén fogyását jelezték a katalitikus reakcióban [88].

Heteroatom jelenléte, különösen a *N*-tartalmú szubsztrátumoknál jelentős mértékű kioldódást eredményezett nemesfém katalizátoroknál. Bizonyos katalizátorok (Pt, Ru) kiváló stabilitásúak karbonsavak oxidációjában [89], ám *N*-tartalmú vegyület nedves oxidációja során (pl. *N,N*-dimetil-formamid, metil-amin) jelentős mennyiséget vesztenek az aktív komponensükből [90 - 92]. Az irodalomban található olyan általános megállapítás, amely szerint a nemesfém-oxidok hajlamosabbak a reakcióelegybe mosódni, mint az ellenállóbbnak vélt nemesfémek [93]. *N,N*-dimetil-formamid oxidációjában azt is tapasztalták, hogy a Ru, valamint a Pt katalizátorokon nagy szelektivitással képződik N<sub>2</sub> a reakcióban, ami rendkívül hasznos lehet szennyvíztisztítási szempontból [94]. A már említett, az intézetünkben korábban tesztelt Ru-Ir/Ti háló stabilitása és aktivitása biztatónak tűnt, valódi ipari szennyvizekkel végzett kísérletekben, annak ellenére, hogy a felületvizsgálati módszerek eredményei szerint a nemesfém réteg nagyrészt oxid fázisú [8]. Sőt, közvetlen összehasonlításban aktívabbnak bizonyult por alakú katalizátoroknál [95].

A példaként említett *N,N*-dimetil-formamid (továbbiakban DMF) vegyület oxidációját részletesen tanulmányozták, hiszen rendkívül gyakran előforduló komponens a finomkémiai hulladékvizekben, és nehezen biodegradálható. Poláros, aprotikus oldószerként használják szintézisekben, és a technológiából kikerülve megnehezíti ártalmatlanítását az, hogy korlátlanul elegyedik vízzel, de forráspontja miatt (153 °C) desztillációval nem elválasztható. Biodegradálhatósága, mint oly sok vegyület esetében, erősen függ a koncentrációjától. Speciális baktérium telepekkel, adaptált eleven iszapos kezeléssel már nagyon jó eredményeket értek el az ártalmatlanításában biológiai kezeléssel is [96 - 98]. Ezek a kutatások azonban specifikusak; csak tiszta, viszonylag alacsony koncentrációjú DMF oldat biológiai kezelését valósították meg, amely természetesen komplex vizek esetében nem használható, mivel bármilyen más komponens hozzáadása a rendszerhez teljesen megváltoztathatja a baktériumok lebontó képességét. A DMF nedves oxidációjának vizsgálatát nemesfém aktív komponensű monolit katalizátoron figyelemre méltó problémakörnek ítéltük, mivel a kutatások ellentmondásos eredményeket közöltek: különböző hordozókra felvitt Ru, Pt aktivitását bizonyították az oxidációban (hogyan oxidiként vagy fém állapotban, erről megoszlanak a vélemények), de az egyes katalizátorok stabilitása és a diszperzitás, valamint a fémtartalom kioldódásának mértéke és okai nem tisztázottak.

A nitrogén, mint heteroatom különösen jelentős a gyógyszeripari szennyvizet alkotó vegyületek esetében, hiszen rengeteg gyógyszerhatóanyag, alapanyag, szintézis melléktermék, biológiailag aktív vegyület tartalmaz nitro-, amino-, amidcsoportot, esetleg heterociklusos gyűrűt. A heteroatomként vegyületalkotó nitrogén konverziója elemi N<sub>2</sub>-né, de legalább ammóniává rendkívül fontos lépése az oxidációnak. Számos gyógyszermolekulát, úgy mint ibuprofen, ketoprofen, paracetamol, mutattak már ki természetes folyóvizekben és tavakban egyaránt [99 - 100] [4]. Ezek a molekulák általában mikroszennyezőként vannak számon tartva, vagy ún. csővégi, a szennyvíztelep elfolyóját kezelő eljárásokkal, vagy biológiai adaptációval próbálják csökkenteni mennyiségüket [101 - 104]. A probléma azonban megközelíthető más oldalról is: közvetlen, a gyógyszergyártó technológiából kikerülő hulladékvíz kezelésével. Jó példa erre az Eastman Fine Chemicals (Newcastle, UK) üzemében alkalmazott nedves oxidációs kezelés, amelyet más szennyezők mellett paracetamolt is nagy mennyiségben tartalmazó, 70.000-80.000 mg/l-es KOI értékű technológiai hulladékvíz kezelésére használnak. A paracetamol (továbbiakban PAR) ebben az esetben módfelett kezelhetőnek bizonyult nedves oxidációval, ipari méretben (265 °C, 110 bar, 2.5 h reakció idő alatt a

KOI konverzió >99%) [105 - 106]. PAR CWO reakcióira nem igazán van példa az irodalomban, ez eddig kevésbé tanulmányozott reakció [107]. Mivel tartalmaz N-t, érdemes lehet megvizsgálni CWO reakcióit nemesfém katalizátorokon.

**6. táblázat:** Nemesfém-tartalmú katalizátorokon elért eredmények fenol CWO reakcióiban [27]

Katalizátor	pO <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (h)	Konverzió (%)	Referencia
Ru/CeO <sub>2</sub>	10	200	1	94,8% ΔTOC	[74]
Pt(1%)/CeO <sub>2</sub>	20	170	4	100% fenolra	[108]
Ru/C	20	160	3	85% fenolra	[82]
Ru-CeO <sub>2</sub> /C	20	160	3	99,5% fenolra	[82]
Ru-CeO <sub>2</sub>	20	160	3	93,8% fenolra	[82]
Ru/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , friss	7,09	140	7	30% fenolra	[109]
Ru/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =40	140	100	~100% fenolra	[110]
Pt/TiO <sub>2</sub>	p <sub>levegő</sub> =34,45	175	30 min	100% fenolra	[111]
Pt <sub>x</sub> Ag <sub>1-x</sub> MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	5	80	1	80% ΔTOC	[76]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prep. H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> -ból	p <sub>levegő</sub> =50,5	170	2	100% fenolra	[112]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prep. H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> -ból	p <sub>levegő</sub> =50,5	200	1	100% fenolra	[112]
Pt-grafit	18	150	1	99% fenolra	[84]
MM-HPS-Pt	O <sub>2</sub> áramlási sebesség: 10 <sup>-2</sup> dm <sup>3</sup> /s	95	5	100% fenolra	[113]

### 1.3.2.2 Monolit katalizátorok alkalmazása a nedves oxidációban

A nedves oxidációban tesztelt por alakú katalizátorok ipari alkalmazásáról nem találtam adatokat, holott a nem-katalitikus Zimpro-technológia és „klónjai” számos helyen működnek a világban, nagyüzemi méretben. Ennek az lehet az oka, hogy a por alakú katalizátorokkal működő nedves oxidációk méretnövelése komoly nehézségekbe ütközött, mint a katalizátor aktívanyag vesztese, mérgeződése, a porok összetapadása, melyeket a laboratóriumunkban korábban végzett kísérletek során mi is tapasztaltunk. A monolit katalizátorok alkalmazása előnyös lenne, mert nincs összetapadás s így elválasztási probléma sincs, viszont a kioldódás és dezaktiválódás problémája itt is jelentkezik. Az irodalomban számtalanszor hivatkozott, az alábbiakban részletezett két eljárásban monolit katalizátor használatát írják le [114]. A katalizátorok hosszú élettartamáról megadott adatok megbízhatóságáról kételyei támadhatnak a szakirodalmat tanulmányozónak, hiszen ezek a több mint húsz éves technológiák nem terjedtek el, nem tudható, hogy működnek-e, szemben a Zimpro-eljárással.

Nippon Shokubai-eljárás: az folyamatot 160-270 °C között, 9-80 bar nyomáson, átlagosan 1 óras tartózkodási idővel működtetik. A szabadalom szerint ez az eljárás képes a szerves, szervesetlen szennyezőket a hulladékvízből nitrogénné, szén-dioxiddá, és vízzé alakítani. A katalizátor aktív komponensei lehetnek Mn, Fe, Co, Ni, W, Cu, Ag Au, Pt, Pd, Rh, Ru and Ir, a hordozó titán-dioxid, vagy cirkónium-oxid (ami robusztusabb szerkezetet biztosít, mint az alumínium-oxid), kombinálva a lantanoida sor valamely oxidjával. [38]

Osaka Gas-eljárás: hasonló a Zimpro-eljáráshoz, ez esetben azonban összetett, Fe-Co-Ni-Ru-Pd-Pt-Cu-Au-W katalizátort alkalmaznak, TiO<sub>2</sub> és ZrO<sub>2</sub> hordozón. A kezelés körülményeit az adott hulladékvízhez határozzák meg. 250 °C-on, 69 bar nyomáson 11.000 órát használva ezt a katalizátort, nem mutatott aktivitásbeli változást. 24 perces tartózkodási idővel 5870 mg/l-es KOI-t 10 mg/l-re csökkentettek [38].

A technológiák területén meglévő hiány, és a porkatalizátorok használatánál tapasztalt nehézségek indították el azokat a kutatásokat a laboratóriumunkban, amelyek célja aktív és stabil monolit katalizátorok fejlesztése. Alapként az elektrokémiai eljárásokban anódként használt, felületén nemesfémeket tartalmazó Ti-háló szolgált [115] [8].

## 1.4 A nedves oxidáció hatékonyságának növelésére alkalmazott egyéb módszerek

A WAO technológiai követelményei a teljes mineralizáció eléréséhez jelentős mennyiségű energiát és speciális készülékeket igényelnek. Mint már említettem, a technológiai hulladékvizek esetében nem érdemes teljes mineralizációra törekedni, mivel elegendő a megfelelő biodegradálhatóság elérése, ehhez a reakció sebességet növelhetjük megfelelő katalizátor alkalmazásával. A komplex vizeket alkotó komponensek eltérő oxidálhatósága miatt azonban a biodegradálhatóság növelése nem mindig teljesíthető kizárólag részleges WAO kezeléssel, sokszor alkalmaznak kiegészítő kezeléseket, illetve kombinálják a nedves oxidációt egyéb eljárásokkal. Az egyes országokra érvényes különböző szabályozások, valamint a feldolgozásra kerülő technológiai vizek sokfélesége miatt előkísérletek alapján szükséges optimalizálni a kezelést, esetleg kiegészíteni a (C)WAO-t valamilyen egyéb módszerrel.

### 1.4.1. Optimalizálás, méretnövelés kísérlettervezés használatával

Kísérlettervezést hosszú ideje és hatékonyan alkalmaznak kísérleti paraméterek, körülmények optimalizálására [116 - 117]. A módszer lényege, hogy statisztikai eszközök használatával maximalizálják a kísérleti eredményekből kinyerhető információt. Használható folyamat optimalizálására, külső tényező miatt téves adat elkülönítésére, de hasznos információval szolgálhat méretnövelési számításokhoz is. Terv szerint végrehajtott kísérletek elemzése több információt szolgáltat az adott kísérleti rendszerről, mint szisztematikus kísérletek sorban elvégzése, ugyanis az egyes paraméterek közötti kölcsönhatások kimutatására is lehetőséget ad (szinergikus hatás, stb.). Számos publikációban használták AOP módszerek paramétereinek, úgy mint pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, szubsztrátum koncentráció, hőmérséklet, Fe<sup>2+</sup>-ion koncentráció, optimalizálására [118 - 119]. Ammónia biológiai kezelése során bekövetkező KOI változásra is illesztettek a kísérleti terv alapján kapott egyenletekből eredményfelületet [120]. Több publikáció született már a nedves oxidáció paramétereinek optimalizálásával kapcsolatban is [121 - 123].

Jelen kutatásban olyan eszközként használtam a kísérlettervezést, amely nemcsak az optimális paraméterek meghatározására alkalmas egy adott szubsztrátum CWO-jában, hanem a katalizátorok pontosabb összehasonlítását is lehetővé teszi a reakció paraméterfüggésének pontos leírásával.

#### 1.4.2. Kombinált technológiai megoldások

A kombinált AOP megoldásokhoz hasonlóan, a WAO-technológia hatékonyságának javítása az oxidáló szabadgyökök mennyiségének növelésével lehetséges. A nagy nyomású és hőmérsékletű reaktortér miatt általában elő- ill. utókezelésekkel egészítik ki a nedves oxidációs technológiát, mivel egyéb oxidálószer folyamatos adagolása (pl.  $H_2O_2$ ), ill. az esetleges állandó bevilágítás a fotokatalitikus folyamathoz nehezen kivitelezhető megoldásokat igényelne.

Ultrahangos előkezelést sikeresen alkalmaztak a reaktivitás növelése érdekében (SONIWO technológia, [28]). Valódi ipari hulladékvíz, ciklohexán oxidációs egységének szennyvizét kezelték. Nagyobb molekulák fragmentálását tudták elérni szonikálással, majd ezeket nedves oxidációval tovább bontották. WAO kezeléssel 16%, CWAO kezeléssel 36%, míg a SONIWO módszerrel 66%-os KOI csökkenést értek el [124].

Fenton-eljárással történő előkezelést is publikáltak CWO hatékonyságának növelésére. Fenol, *o*-krezol, és *p*-krezol elegyét kezelték elő különböző hőmérsékleteken (30-70 °C), a sztöchiometrikusnál kevesebb  $H_2O_2$  adagolásával (~40%), valamint olyan mennyiségű  $Fe^{2+}$ -ion koncentrációval ( $FeSO_4$ ), mely az adott környezetvédelmi szabályozás szerint szennyvizek elfolyójában még megengedett [125]. Ezt követte egy CWO-reaktor, melyben aktív szénét használtak katalizátorként, 127 °C-on, 16 bar össznyomáson. Az elegy toxicitásában bekövetkező csökkenés kétségkívül jó eredmény, azonban a katalizátorként használt vasionok visszanyerése nem megoldott egy ilyen rendszerben, így ugyanolyan állandó többletköltséget jelent, mint a  $H_2O_2$  adagolása. Ezenkívül az elfolyóban folyamatos monitorozásra szorulnak nemcsak a szerves szennyezők paraméterei, hanem a hozzáadott vas is. Véleményem szerint a leírt technológia méretnövelése gyakorlati szempontból aggályos, és a fenntartási összköltsége két, egymást kiegészítő reaktornak (mindkettőt fűteni szükséges, az egyik nyomástartó kell legyen, valamint regenerálandó katalizátort használ fel, míg a másikhoz folyamatos vegyszeradagolás szükséges) valószínűleg meghaladja a még fenntartható megoldás költség szintjét.

Intézetünkben olyan kombinált technológia fejlesztésébe kezdünk, amely egy komplex reaktorban egyesít két oxidációs módszert, ráadásul olyanokat, melyek az oxigénen kívül nem igényelnek folyamatos vegyszeradagolást. Elektronsugár bevezetésével egy nyomás alatt lévő, saválló acélból készült autoklávban már szobahőmérsékleten kimutatható volt a konverzió a fenol oxidációjában [126]. Kísérletet

tettek  $\gamma$ -sugárzással történő besugárzásra is, ám ezt a módszert a fejlesztés során kevésbé hatékonynak ítélték. Nem az elért konverziók miatt, hanem a  $\gamma$ -sugárzás hozzáférhetősége következtében: egy  $\text{Co}^{60}$  sugárforrás közvetlen közelében lévő térben kell a reakciót kivitelezni, valamint a  $\gamma$ -sugárzás nem irányítható, fókuszálható, így a méretnövelhetőséget technikailag megoldhatatlannak ítéltük. A további batch kísérleteket lineáris elektrongyorsítóval (LINAC) végeztük. A modellvegyület nátrium-fenolát vizes oldata volt, mivel ennek a vegyületnek (ill. szélesebb körben a fenol és vegyületei), mind a (katalitikus) nedves oxidációval (ld. 2., 5., 6., *táblázat*), mind az elektronsugárzással történő degradációja és annak kinetikája részletesen tanulmányozott az irodalomban, számos mechanizmust javasoltak a különböző katalizátorokra és körülményekre specializáltan [127 - 134]. A kiterjedt irodalmi háttér ismeretében a két módszer teljesítőképessége és degradációs mechanizmushoz történő hozzájárulása értelmezhető és értékelhető.

## 2. Célkitűzés

Jelen disszertáció témája egy komplex projekt (Swiss-Hungarian Cooperation, SH/7/2/14) részlete, így épít a projekt előzetes eredményeire, főbb következtetéseire. Ezek közül az egyik legfontosabb megállapítás, hogy komplex gyógyszeripari technológiai hulladékvizek kommunális szennyvízzel keverve biodegradálhatóvá válnak. Ez fontos a már említett, jellegzetesen magyar viszonyok miatt: a vízfogyasztási szokások megváltozása, a csatornarendszer elavultsága miatt a magyarországi kommunális szennyvizek jelentős része szénforrás-hiányos, így a denitrifikációs folyamat nem lesz teljes. A kiegészítő szénforrás adagolását lehetne elhagyni, olyan gyógyszeripari technológiai vizek betáplálásával, amelyek már nem toxikusak, kémiai előkezelést követően biodegradálhatóak [6].

A nedves oxidáció (WAO) alkalmas technológia az említett hulladékvizek részleges oxidálására. Ezen eljárás hatékonyságának növelése fontos feladat, mivel a technológia nagy nyomáson és hőmérsékleten üzemel, így a berendezés kivitelezése, a folyamat működtetése viszonylag költséges.

Az egyik, általam alkalmazott módszer a hatékonyság növelésére a nedves oxidáció elektronsugárzással történő kombinálása volt. A nagy energiájú sugárzás vizes oldatokban, oxigén jelenlétében bizonyítottan gyökkeltő hatású [126]. Ezek után egy olyan kísérleti berendezést készítettem és működtettem, amellyel a kombinált technológia maradéktalanul tesztelhető és reprodukálható eredményeket szolgáltat, nagyobb hőmérsékleten és nyomáson is. Fenolt használva modellvegyületként, szisztematikusan vizsgáltam az egyesített rendszer tulajdonságait.

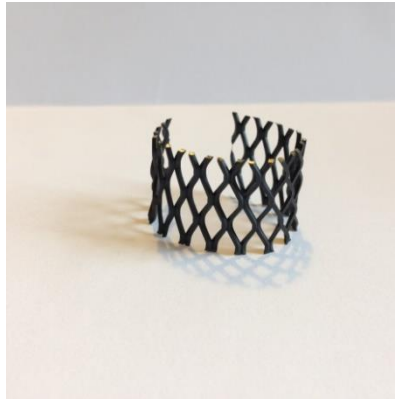
További cél volt olyan katalizátor tesztelése a nedves oxidációs folyamathoz, mely stabil, aktív, könnyen alkalmazható és a technológiája méretnövelhető. Ezeknek az elvárásoknak olyan, kereskedelmi forgalomban kapható, nemesfémekkel (és oxidjaikkal) borított titán háló felelhet meg, melyet eredetileg elektrokémiai célokra gyártanak. A Ru-Ir-réteggel borított változata katalitikus aktivitást mutatott valódi szennyvizek nedves oxidációjában [8] [95], így célom volt ennek az aktivitásnak az értelmezése (kapcsolat a fémek, valamint oxidációs állapotuk és katalitikus aktivitásuk között) modellvegyületek (fenol, DMF) oxidációjában. További feladat volt a többi, kereskedelmi forgalomban kapható egy- ill. kétfémes (Pt, Ru, Ir) titán hálók katalitikus aktivitásának vizsgálata, összevetése.

### 3. Kísérleti módszerek, eljárások

Az eredmények alapját képező kísérleti munka két részre tagolható: anyagvizsgálati módszerek az alkalmazott katalizátorok jellemzésére, fizikai-kémiai tulajdonságaik meghatározására, valamint a jellemzőik megismerése után aktivitásuk vizsgálata tesztreakciókban. Ezek a tesztreakciók a modellszennyvizek oldatainak nedves oxidációi. A választott modellszennyvizek olyan szerves molekulák oldatai, melyek jellemző kiindulási anyagai, oldószerei a finomkémiai iparban előforduló szerves szintéziseknek, illetve bizonyítottan potenciális szennyezők, mivel a természetes vizekben, szennyvíztelepek elfolyóiban kimutathatók.

#### 3.1. A katalitikus reakciókban használt katalizátorok

Az általam használt katalizátorhálók eredetileg elektrolízisben használatos elektródként kerülnek kereskedelmi forgalomba (Magneto Bv. Hollandia) [115]. Ezek az anódok titánháló alapra felvitt nemesfém rétegből állnak, előállítási módszerük lépésről lépésre nem ismert, de hozzávetőleg a következő lépésekből áll (a forgalmazó cég honlapjáról és technológiai leiratokból összegyűjtött információk alapján): nemesfém-só oldatát (oldószer lehet víz, valamilyen alkohol, vagy ezek keveréke) permetezik vékony rétegben a tisztított titánháló felületére, majd megszáritják és kalcinálják. A szárítás során, a felületen az alkohol redukálószerként viselkedik, és így a nemesfém-tartalom egy része elemi állapotban rögzül a felületen (Ru-, Ru-Ir-, Ir-, Pt-Ir-borítású hálók). A platinát elektrokémiai úton választják le a felületre, erre utal egy megjegyzés a cég honlapján, valamint a sokkal egyenletesebb, homogénebb borítású felszín, és a nagyobb fémtartalom. Nedves oxidációban a felhasználásuk monolit katalizátorként lehetséges: a titánháló felszíne  $\text{TiO}_2$ -réteggel borított, így kompozit hordozóként funkcionál, a háló kezelése bármilyen reaktorban sokkal praktikusabb, mint a por katalizátoroké, a reaktor méretének megfelelően vágható, alakítható (*1. kép*). Nem utolsó szempont az sem, hogy olyan anyagot használjunk, melynek ipari, nagy tételben történő előállítása már megoldott, s így az új funkcióval kibővíthető az alkalmazása.



**1. kép:** Méretre vágott monolit katalizátor

### **3.2. A katalizátorok jellemzésére használt anyagvizsgálati módszerek**

#### *3.2.1. Prompt gamma aktivációs analízis (Prompt Gamma Activation Analysis, PGAA)*

A PGAA módszer ismertetésére kicsit részletesebben kitérek, mivel különleges eljárásnak számít a többi, általam használt, és a katalízisben is rutinszerűen alkalmazott felületvizsgálati módszerhez képest.

Kvalitatív és kvantitatív analízis végezhető neutron aktivációs módszerekkel, ha a minta összetevőinek atommagjait gerjesztik, és a kilépő sugárzást detektálják. A kilépő sugárzás minősége és mennyisége alapján határozható meg a minta anyagi minősége.

A neutron-aktivációs analízis három területe:

- neutron-aktivációs analízis (NAA): a besugárzás és a  $\gamma$ -fotonok detektálása térben és időben elkülönítve történik meg, bomlási  $\gamma$ -fotonokat mérnek
- prompt- $\gamma$  aktivációs analízis (PGAA): az aktiválás és mérés egy időben történik
- neutron rezonancia-befogásos analízis (NRCA): az analitikai jel a neutronok rezonanciaszerű befogásakor keletkezik

Szabad neutronok csak magreakciókkal állíthatók elő. A neutronok energiájuk szerint csoportosíthatóak: termikus neutronok (környezetükkel termikus egyensúlyban vannak,  $kT=25,26$  meV karakterisztikus energia szobahőmérsékleten), hideg neutronok ( $\sim 5$  meV), epitermikus neutronok ( $>0,1$  eV), gyors neutronok (MeV-es tartomány). A neutronbefogás valószínűsége termikus és hideg neutronok esetében a legnagyobb.

A neutronok és az atommag kölcsönhatásának valószínűségét a hatáskeresztmetszettel ( $\sigma$ ) jellemezzük. Mértékegysége: barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ .)

$$\sigma = \sigma_0 \times \frac{v_0}{v} \quad (48)$$

ahol  $\sigma_0 = \sigma(v_0)$ , ún. termikus neutronbefogási hatáskeresztmetszet. Az elemek jellemzésére az izotópok hatáskeresztmetszetének a természetes gyakorisággal ( $\theta$ ) súlyozott átlagértéket használjuk:

$$\sigma = \sum_i \theta_i \sigma_i \quad (49)$$

A katalizátorok jellemzésére használt PGAA a sugárzásos neutronbefogás jelenségén alapszik. A folyamatban  $\gamma$ -sugárzás jön létre, amelynek energiájából és intenzitásából egyértelműen következtetünk a minta elemösszetételére. Az analitikai jel elsődleges forrása a sugárzásos neutronbefogás, más néven az (n, $\gamma$ )-reakció. Az (n, $\gamma$ )-reakcióban a mag befogási állapotból az alapállapot felé haladva, prompt  $\gamma$ -fotonokat bocsát ki. Ezek energiája és intenzitása a (A+1) tömegszámú magra, így közvetve a kiindulási nuklidra jellemző. A folyamat többnyire  $10^{-12}$  s alatt lezajlik, innen ered a „prompt” elnevezés.

A módszer elméletileg alkalmas valamennyi elem egyidejű meghatározására, mert a neutronbefogás minden nuklidon végbemegy (kivéve a hélium négyes tömegszámú izotópját). Egyetlen mérésből meghatározható egy ismeretlen minta valamennyi összetevőjének koncentrációja, vagy az adott körülmények között érvényes kimutatási határ, ezt panoráma analízisnek nevezzük.

Legfontosabb előnye munkám szempontjából a mintaelőkészítés egyszerűsége volt: a minta nem igényelt feltárást, roncsolást, stb, közvetlenül vizsgálható volt. A teljes analitikai eljárás roncsolás mentes, mivel nagyon kevés atommag alakul át, az izotóp-összetétel gyakorlatilag változatlan marad. Emiatt alkalmas értékes, például régészeti minták, vizsgálatára is. A fotonok energiája és intenzitása az atommag szerkezetétől függ, így legtöbbször függetlenek a kémiai kötésektől, ezért mátrixhatásoktól mentes. A módszer térfogati átlagösszetételt szolgáltat, mivel a neutronok és a keletkező  $\gamma$ -sugárzás vastagabb rétegeken is képesek áthatolni. Fókuszált neutronnyalábbal inhomogén minták összetételét is meg lehet határozni a hely függvényében. A kimutatási határok elemről elemre akár nagyságrendekkel is különbözhetnek; a kis hatáskeresztmetszetű elemek csak főkomponensként határozhatóak meg. A prompt jelek intenzitása arányos a besugárzási idővel, tehát hosszabb méréssel az eredmények pontossága növelhető. A módszer önmagát standardizálja, és az analitikai eredményeket könnyű visszavezetni standardokra, ez fontos szempont minőségbiztosítási megközelítésből. A hidrogén neutronbefogási

hatáskeresztmetszete a nukleáris technológiákban betöltött szerepe miatt nagyon pontosan meghatározott. Erre, valamint az elsődleges elemként számon tartott N, S, C, Cl szintén pontosan ismert neutronbefogási hatáskeresztmetszetére vonatkoztatnak a mérés kiértékelésénél, hogy egyéb körülményektől teljesen függetlenül mennyiségi meghatározást végezzenek az adott mintára, anélkül, hogy külön kalibráció kellene. Az MTA EK kutatói a világon elsőként alkottak meg egy algoritmust és PGAA adatbázist [135], aminek segítségével a bonyolult spektrumokból kiszámolhatók és validálhatók az összetétel értékek.

Időre vonatkoztatott hatékonysága, az elemzés költségei és a kiértékelés bonyolultsága miatt a PGAA hátrányban van más elemanalitikai technikákkal szemben. Az MTA EK telephelyén rendelkezésre álló kutatóreaktor miatt számunkra lehetséges volt e módszer használata, ugyanis itt 1995 óta működik PGAA laboratórium [135 - 136].

### *3.2.2 Röntgen fotoelektron spektroszkópia (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)*

A mérés során röntgensugárzás hatására az anyagból kilépő elektronokat detektálják. A módszer lényege, hogy az ismert energiájú besugárzás hatására kiváltott fotoelektron karakterisztikus a mintában található elemekre, így a detektálásakor rögzített csúcsok energiáinak és intenzitásainak meghatározásával azonosítani lehet a mintában előforduló elemeket, esetenként azok kémiai állapotait, valamint a vizsgált rétegvastagságban meghatározható koncentrációik egymáshoz viszonyított aránya. A méréseket ultra nagy vákuumban végzik. A katalitikus vizsgálatok szempontjából ez a mérési módszer különösen hasznos információt szolgáltat, mivel ténylegesen a minta legfelső néhány atomi rétegeről ad kémiai információt, és ezek azok a rétegek, melyek részt tudnak venni aktív centrumként a katalitikus reakciókban. Az XPS mérések kivitelezésére egy KRATOS XSAM 800 XPS készülék állt rendelkezésre. Gerjesztésre Al anódú röntgen cső karakterisztikus  $K\alpha$  vonalait használták (1,486 KeV), 40 eV áteresztési energiával („pass energy”, 0,2 eV felbontás), FAT módban (a beállítási módban az analizátor energiája konstans, „Fixed Analyzer Transmission”), a Ti 2p, O 1s, C 1s, Ru 3d, Pt 4f és Ir 4f pályák XPS vonalainak rögzítésére. Töltés kompenzációra a C 1s pálya kötési energiáját, 284,8 eV, használtuk referenciaként.

### *3.2.3 Pásztázó elektron mikroszkóp (SEM) felvételek készítése, elemi összetétel meghatározása energiadiszperzív röntgen-spektroszkópiával (EDX)*

A készülék elektronnyaláb segítségével pásztázza végig a minta felszínét, és képezi le annak topográfiáját. Az elektronnyalábbal történő kölcsönhatás során elektronok lépnek ki a mintából, melyek detektálása miatt lesz igazán nagy felbontású a SEM által készített kép, valamint karakterisztikus röntgensugárzás detektálása miatt az anyagi minőségre jellemző spektrum elkészítése is lehetséges. Méréseinkhez egy JEOL JSM 5600 LV típusú készüléket használtunk. A nagyítások 500x, 1000x, 2000x, 2500x és 5000x léptékben készültek. A felső réteg elemi összetétele meghatározásra került EDX spektrumok felvételével, amelyek az XPS eredményekhez képest (1-2  $\mu\text{m}$ ) mélyebb rétegről szolgáltatnak információt, azonban egy adott elem oxidációs állapotai nem különíthetők el.

### *3.2.4. Hőmérséklet-programozott redukció (TPR)*

Minden katalizátorból használat előtt, majd az oxidációs kísérletsorozatok után is vágunk mintát (~200 mg), és TPR mérést végeztünk rajtuk. Az általunk használt katalizátor karakterizáló készülék egy Micromeritics AutoChem II 2920 típusú eszköz volt, a hővezetőképességi detektorral (Thermal Conductivity Detector, TCD). A redukció körülményei a következők voltak, minden esetben: 10% hidrogén–argon keverékben, 50  $\text{cm}^3/\text{perc}$  áramlási sebességgel szobahőmérsékletről 450 °C-ig fűtöttük a mintákat, 10 °C/perc felfűtési sebességgel. A mérést követően a mintákat argon áramban hűtöttük le.

A mérés célja a friss mintákon az volt, hogy meghatározzuk a nemesfémek kiindulási oxidációs állapotát. A WO reakciókban történt, intenzív használatot követően arra voltunk kíváncsiak, mennyiben változott a katalizátor oxidációs állapota az oxidatív körülmények között.

### *3.2.5. Induktív csatolású plazma spektrometria (ICP-MS)*

Az ICP-MS kiváló elemanalizáló módszer, mely nagyon jó detektálási határokkal rendelkezik a periódusos rendszer 70-75 elemére (Ru, Pt, Ir esetében ez 0,0005  $\mu\text{g/l}$ ). Alkalmas gyors, sokelemes meghatározásra. Gyakran használják heterogén katalitikus módszerek esetében a fém katalizátorok kimutatására a reakcióelegyben. PAR oxidációját Ru/Ti hálós és Pt/Ti hálós katalizátorokkal 25, valamint 75 órás reakciókban is vizsgáltuk, 150 °C-on, 31 bar össznyomáson. Ezekben a reakciókban ugyanazt a katalizátorhálót használtuk, tehát összesítve a Ru/Ti hálós és Pt/Ti hálós is 100 órát töltött nedves oxidációs

körülmények között. A második, 75 órás reakció után a reakcióelegyet ICP-MS analízisre küldtük. A mérés egy Agilent ICP-MS 7500 készüléssel történt. A szervesanyag-tartalom miatt a minta feltárássra került: szárazra párlás után, 3 ml 2:1 arányú cc  $\text{HNO}_3$  : cc  $\text{H}_2\text{O}_2$  elegyét adták hozzá. Ezután újra bepárolták, 30 percig néhány ml királyvízzel forralták, majd hígítást követően mérték a két oldat Pt illetve Ru tartalmát.

### **3.3. Az oxidációs reakciók kivitelezése, reaktorok, a reakciók körülményei, valamint a konverzió követéséhez használt paraméterek meghatározása**

#### *3.3.1. A termikus és katalitikus oxidációs reakciók menete*

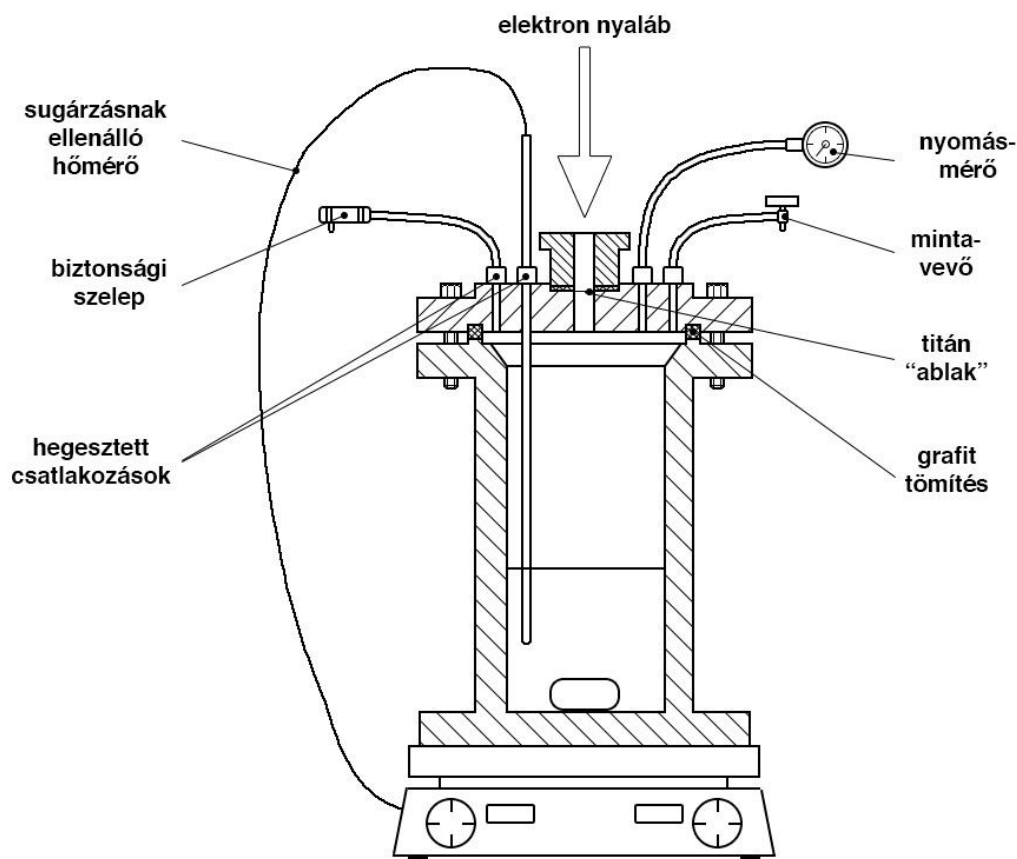
A nedves oxidációs reakciók kivitelezéséhez saválló acélból készült autoklávra van szükség. A reakcióelegy pH-ja a reakció során változhat, és általában változik is; a reakció főtermékének számító karbonsavak keletkezése következtében a pH csökken. Emiatt szükséges a fokozott korrózióvédelem. A reaktornak ezenkívül nyomástartónak, és hőállóknak is kell lennie. A felsorolt feltételek teljesüléséhez igen költséges anyagok felhasználására van szükség. Ezért is cél a nedves oxidáció enyhébb körülmények közötti végrehajtása, ami a technológia megvalósításához szükséges befektetési költségeket is csökkentené.

Az általam használt autoklávok Autoclave Engineers (mágneskuplungos, gázbeszívásos keverővel) és Technoclave (fűthető lapos, mágneses keverővel) gyártmányok. Az űrtartalmuk 30 ml-től 850 ml-ig terjedt.

#### *3.3.1.1. Elektronsugárzás és nedves oxidáció kombinációja*

A besugárzással kombinált mérésekhez egy különleges berendezés elkészítésére volt szükség. Az előzetes mérések során kiderült, hogy a hagyományos, teflon tömítések, műanyag hőmérőborítások, teflonnal borított mágneses keverő rudak már pár órás használat alatt károsodnak a nagy energiájú sugárzásoktól. Még a sugárzással közvetlen nem érintkező elemek sem bizonyultak tartósnak. Ez igen nagy problémát okozott, mivel az autokláv hamar eresztetni kezdett, a teflon tömítések porladtak, a mágneses keverő bevonata pedig féltő volt, hogy a reakció elegybe kerül. Ahhoz, hogy emelt hőmérsékleten is mérni tudjak, meg kellett oldani a hőmérséklet precíz szabályozását, hiszen az elektronsugárzás hatására lokális felmelegedés is bekövetkezik, melyet figyelembe kell venni.

A 4. ábrán látható készüléket és kiegészítő szerelvényeket speciálisan a kombinált módszer méréssorozataihoz állítottuk össze.



**4. ábra:** Speciális reaktor az elektronsugárzás kombinálásához nedves oxidációval

Az elektronsugár bejutását a reakció elegybe egy nagyon vékony (0,5 mm) titán lemez, ún. „ablak” biztosítja, mivel a titán kis atomszámú elem, nagymértékben átjárható az elektronsugárzás számára. A biztonsági szelep, a mintavevő csomagt, a manométer és a hőmérők csatlakozásai a fedélhez hegesztéssel illeszkednek, mivel az eredeti kivitelezésben több ponton is teflon tömítéssel kellene résmentesen zárniuk. A szerelvényeket meg kellett hajlítani annak érdekében, hogy a készülék beférjen az elektrongyorsító besugárzó feje alá, pontosan pozicionálva. A fedél és az autokláv test grafit tömítőgyűrűvel záródik résmentesen. Az üvegtechnikai műhelyben készítettünk egy speciális mágneses keverőrudat: a mágnesrudat üveggel borítottuk, megelőzve bármely műanyag oldatba kerülését a sugárkárosodás következtében. A fűthető mágneses keverő szabályozását a hőmérőkbe engedett ellenállás-hőmérővel oldottam meg, ennek borításához is kerámia anyagot használtunk a sugárvédelem érdekében. A speciális fedéllel ellátott reaktor 850 ml-es autokláv volt. Az elektrongyorsító típusa TESLA LPR-4-es LINAC, 4 MeV energiájú elektronokkal, 2,6  $\mu$ s impulzusokkal, 50 Hz-es ismétléssel.

Az oxidálandó modellvegyületként fenolt oldottam fel vízben,  $c=2 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, majd a pH-t ~8-9-re állítottam NaOH adagolásával. A 850 ml-es autoklávba 400 ml oxidálandó mintát mértem be, majd 20 bar parciális oxigénnyomást alkalmazva vizsgáltam a reakciót 25 °C-on, 100 °C-on, 125 °C-on, 150 °C-on. A kevertetés sebessége minden esetben 750 ford./perc volt. Katalitikus reakció esetén Ru-Ir keverék-oxiddal borított titán hálót helyeztem az autokláv belső falához illesztve, amelynek tömege 28,4 g volt (1,0 × 100 × 190 mm).

A fenol kombinált nedves oxidációjában a mintavételhez az elektrongyorsítót leállítottuk, a reaktort oldalra fordítva, kieresztettem a mintavételi csapon a szükséges mintamennyiséget, visszatettük az autoklávot az elektronnyaláb útjába, majd miután a betonkamrát elhagytuk, folytattam a besugárzást és a fűtést. A reakció követése nem nevezhető folyamatosnak, hiszen a mintavételhez a fűtést és besugárzást le kellett állítanunk, de amint ez megtörtént (2-3 perc), azonnal folytattuk tovább a reakciót.

A teljes reakcióidő kb 30-40 perc volt. Ezt az aktuális dozimetriai mérés eredménye határozta meg, igyekeztem az elnyelt dózisok értékeihez igazítva venni a mintákat a különböző hőmérsékletű reakciókban. Erre azért volt szükség, mert a LINAC, az elektrongyorsító működése, a kibocsájtott elektronnyaláb intenzitása egyik napról a másikra változhat (kora több, mint 30 év).

### 3.3.1.2. Kísérlettervek végrehajtása

A kísérlettervek végrehajtásához használt autokláv 30 ml-es, az Autoclave Engineers által gyártott készülék volt. Az autoklávban lévő reakcióelegy kevertetése változtatható fordulatszámú motor által hajtott, mágneskuplungos, gázbeszívós, propeller keverővel történt. Az oxigén gázt a keverő szárán keresztül szívta be majd oszlatta el az oldatban a keverő. A reaktor fűtése hőfokszabályzóval ellátott, kerámia rudakból álló kemencével történt, amely gyorszárral erősíthető a reaktortestre. A hőfokszabályzó hőmérője a reaktor belsejébe volt vezetve, így nem a külső, hanem a belső hőmérsékletet mértem és szabályoztam elektronikusan a külső fűtéssel. A felfűtés minden esetben programozottan történt, a felfűtés alatt bekövetkező kontrollálatlan konverzió kiküszöbölése érdekében. A hőmérséklet program optimalizálása a következő szempontok szerint történt: olyan felfűtési sebességet választottam, aminek a beállításával a felfűtés szakasza alatt nem volt jelentős konverzió, valamint nem emelkedett a célhőmérséklet fölé a reaktor hőmérséklete, ami szintén félrevezető eredményekhez vezetett volna. Így a kívánt hőmérséklet elérése után, a szükséges oxigén nyomás

beállítását követően indítottam a reakcióidő számlálását. A készülékhez az oxigénpalack oly módon volt csatlakoztatva, hogy a reakció közben bekövetkező oxigénfogyás esetén (nyomás csökkenés) a rendszer azonnal feltölthető volt. Az így összeállított készülék pontos szabályozhatósága nagyon fontos volt a kísérlettervek pontos kivitelezése szempontjából. A külső tényezők hozzájárulását a szóráshoz minél jobban vissza kellett szorítanom ahhoz, hogy a tervek kivitelezése értékelhető legyen. Az oxidálandó oldatot 11,5 g DMF 1 dm<sup>3</sup> vízzel történő elegyítésével készítettem el ( $c_0=157$  mmol/dm<sup>3</sup>,  $KOI_0\sim 10.000$  mg/l,  $TOC_0\sim 5500$  mg/l,  $TN_0\sim 2400$  mg/l). Minden egyes mérésnél 25 ml-t mértem az autoklávba a DMF-oldatból. A katalitikus reakciókban használt katalizátor a kereskedelmi forgalomban kapható, már említett, Ru-Ir/Ti háló volt, a kísérlettervek tárgyalásában ezt a továbbiakban **A** katalizátorként jelölöm (bemért tömege 1,86 g volt, mérete  $\sim 1,0 \times 20 \times 80$  mm). Egy másik, az **A**-val közelítőleg hasonló méretű katalizátor hálót 300 °C-on, H<sub>2</sub> gázban 1 órán át redukáltam, és ezt a redukált változatot (továbbiakban **C**, 1,90 g, mérete szintén  $\sim 1,0 \times 20 \times 80$  mm) használtuk kétfémes nemesfém katalizátorként. Az autoklávot először 5 bar O<sub>2</sub> nyomással töltöttem fel, majd elindítottam a felfűtést. Mikor a hőmérséklet elérte a kísérlettervben meghatározott értéket, lassan az előre meghatározott nyomásra töltöttem a reaktort, és ekkor indítottam a reakcióidő mérését. (Az egyes kísérleti körülményeket az Eredmények részben, a 10. táblázatban, a konverzió értékekhez rendelve tüntettem fel.) A kevertetés sebessége minden esetben 750 ford./perc volt. Az adatok statisztikai kiértékelése előtt megbizonyosodtunk arról, hogy a felfűtési program ideje alatt (45-55 perc) elhanyagolható volt a konverzió ( $\Delta KOI < 3\%$ ,  $\Delta TOC < 1\%$ ) még a legmagasabb hőmérséklet esetében is (220 °C).

### 3.3.1.3. Monolit katalizátorok összehasonlítása

A fent említett  $\sim 30$  ml-es reaktort használtuk a PAR katalitikus oxidációs reakcióihoz is. Itt szintén fontos szerepet játszott a katalizátorok összehasonlíthatóságában a pontos szabályozhatóság. A PAR-oldat kiindulási paraméterei a következők voltak:  $c_0 = 5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\sim 756$  mg/l,  $KOI_0=1465$  mg/l,  $TOC_0=492$  mg/l,  $TN_0=61$  mg/l, pH $\sim 7$ . A reakciók körülményeit T=130-170 °C,  $p_{O_2}\sim 20$  bar, t=1-2 h között változtattam, a kevertetés sebessége 750 ford./perc volt. Az autoklávba minden tesztreakcióhoz 25 ml-t mértem be az oldatból. A felfűtés a DMF-hez hasonlóan, 5 bar O<sub>2</sub> nyomás alatt történt, majd amikor a reakcióelegy elérte az oxidáció hőmérsékletét, akkor

töltöttem az autoklávot a kívánt nyomásra. A 25 órás, és 75 órás méréseket 250 ml-es autoklávban végeztem, amikkel a két legaktívabbnak tűnő katalizátor aktív komponenseinek kioldódását vizsgáltam. A kiindulási PAR-oldat koncentrációján nem változtattam, a bemért mennyiség 140 ml volt, és 31 bar össznyomáson végeztem a kísérleteket. A kevertetés fűthető mágneses keverővel történt. A fűtést alulról, a mágneses keverő fűtés funkciójával, valamint digitális hőfokszabályozóhoz csatlakoztatott, az autoklávra kívülről rátekert fűtőszalaggal történt. A hőfokszabályzó felfűtési programját az aktuális belső hőmérséklethez alkalmazkodva az autokláv belsejébe nyúló hőmérőtokba engedett hőmérővel vezéreltem. Az ebbe a reaktorba méretezett katalizátorok tömege ~7,5 g volt, méretük ~1,0 × 66 × 100 mm.

### 3.3.2 Kémiai oxigénigény meghatározás (KOI)

A KOI olyan vízkémiai összegparaméter, mely kitűnően alkalmazható a tisztítási eljárás követésére, monitorozására, valamint az elfolyó szennyvíz minőségének ellenőrzésére is. A kidolgozott, standard meghatározási eljárások közül két módszert használtam.

Az egyik általam használt módszer az ISO 6060:1991 szabvány által leírt dikromátos meghatározás, ez 30 mg/l és 700 mg/l KOI koncentráció között használható megbízhatóan. Ismert kémiai összetételnél számolhatunk elméleti KOI értéket a) 50) képlet alapján.

$$KOI_{elméleti} = \left( n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4} \times c + d \right) \times e \quad 50)$$

A képletben:  $C_nH_aN_cO_bS_d$ ,  $e$  pedig 1 mol  $O_2$  tömege.

A KOI meghatározás erősen savas közegben, nagyon erős oxidálószerrel történő reakciót jelent, amely során az oxidált anyag által felvett többlet oxigén mennyiségét a visszamaradt oxidálószer meghatározásából számoltam. A mintákat 2 órán keresztül, ~150 °C-on forraltam tömény kénsavban,  $K_2Cr_2O_7$  oxidálószer hozzáadásával,  $Ag_2SO_4$  katalizátor jelenlétében,  $HgSO_4$  adagolásával a klorid-ionok kiküszöbölésére. A feleslegben megmaradó  $K_2Cr_2O_7$  mennyiségét Mohr-só ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$ ) vizes oldatával titráltam vissza, ferroin indikátor jelenlétében. Referencia oldatként kálium-hidrogén-ftalát vizes oldatát használtam.

Ha a szennyvízminta várhatóan nem esik a megadott meghatározási tartományba, akkor hígításhoz, illetve alacsony KOI esetén több mintamennyiség felhasználásához kell folyamodnunk, mivel a tartományon kívül nem megbízható az eljárással kapott eredmény.

Egy átlagos minta mérése a Behrotest TRS 200 KOI meghatározó rendszer használatával a következőképpen történik. 10 ml mintát mértem a roncsoló csőbe, valamint 5 ml-t a kálium-dikromát vizes oldatából. A forraláshoz 2 db forrkövet dobtam az elegybe, majd 15 ml, ezüst-szulfátot már tartalmazó kénsavat adagoltam hozzá elszívás mellett. A kénsav hozzáadását követően azonnal felhelyezzük a visszafolyós léghűtőt. Minden egyes mintával így járunk el, készítettem vakpróbát is, 10 ml minta helyett 10 ml desztillált vízzel, valamint egy referencia mintát is preparáltam minden sorozathoz, a már említett kálium-hidrogén-ftalát oldatból (ennek elméleti KOI értéke 500 mg/l). Miután mindegyik mintával elkészültem, a roncsoló berendezésbe helyeztem, amely 2 órán keresztül 148 °C-on tartja őket. 2 óra forralás után, valamint 30 perces hűtést követően a hűtők belső falára kondenzált folyadékot 50 ml desztillált vízzel a mintába mostam. 2 csepp ferroin indikátor hozzáadása után, állandó kevertetés közben a mintát Mohr-só vizes oldatával titráltam (a színváltozás vörösből szürkés-kék az átcsapás pillanatában). A Mohr-só oldatának koncentrációját minden egyes méréskor frissen meg kell határoznunk, mivel az változhat az idővel a pontos bemérés ellenére is.

A Mohr-só oldat pontos koncentrációjának ismeretében számítható a KOI érték egy adott mintára:

$$KOI = \frac{8000 \times c \times (V_b - V_s)}{V_b}, \text{ ahol} \quad (51)$$

$c$ : a Mohr-só oldat koncentrációja (mol/l)

$V_b$ : a titrálás során a vakmintára fogyott Mohr-só térfogata

$V_s$ : a titrálás során az adott mintára fogyott Mohr-só térfogata

8000: 0,5 egyenértékű oxigén tömege (mg)

A már említett alsó és felső korlát miatt a titrálással történő módszer nem minden esetben alkalmazható a mintáim meghatározására (a szélsőértékekhez történő alkalmazkodásnak leginkább a rendelkezésre álló mintamennyiségek szabtak korlátot, valamint igyekeztem a túl nagy hígításokat is kerülni). Az ilyen minták KOI értékeit a Merck által fejlesztett, Spectroquant® Pharo 300 UV-Vis spektrofotométerhez gyártott

gyorstesztékkel határoztam meg. A gyorsteszték nagyon széles koncentrációtartományt is lefedhetnek (10 mg/l-től egészen 10.000 mg/l-ig terjednek a különböző használati intervallumok), viszont pont emiatt a pontosságuk problémát jelent. A PAR oxidációjának eredményeként kapott reakcióelegyekhez használtam csupán gyorstesztet, és csak a 25-1500 mg/l-es tartományt lefedőt, mert erre végeztem számos reprodukálhatósági vizsgálatot, ahol nagyon jól egyező eredményeket kaptam. A gyorsteszték az ISO 15705 szabvány követelményeinek felelnek meg, mely analóg az EPA 410.4 és APHA 5220 D követelményeivel. A gyorsteszték egy hengeres küvettában kénsav, kálium-dikromát és ezüst-szulfát előre összekevert, pontosan bemért elegyét tartalmazza. A leiratban található mintamennyiség küvettába való pipettázása után (esetemben 3 ml) a küvettát légmentesen lezárva egy előfűtött termoreaktorba helyeztem, és 2 órán keresztül forraltam. A 2 óra letelte után a küvettákat hagytam szobahőmérsékletűre hűlni, majd a már említett Spectroquant® Pharo 300 UV-Vis spektrofotométer megfelelő programját kiválasztva (vagy vonalkódos küvetta esetén automata mérési program beolvasást követően) a készülék meghatározza a KOI értéket. Ezt fotometriás meghatározás alapján teszi, ugyanis a dikromát redukciója során keletkező termékek (pl.  $\text{Cr}^{3+}$ ) fényelnyelése ismert, így titrálás helyett fotometriai mérés segítségével számolja a KOI-t. Ezzel a módszerrel tehát, a megfelelő reagens szettet választva, hígítás nélkül határozható meg néhány ml minta alapján a KOI értéke.

### 3.3.3. Teljes szerves széntartalom (TOC), és teljes nitrogén tartalom (TN) meghatározás

A TOC és TN is fontos vízkémiai összegparaméter, melyek meghatározását Shimadzu TOC-L CSH/CSN, TNM-L műszerrel végeztem. A TOC meghatározás során a műszer először TC-t mér (teljes széntartalom), majd IC-t (szervetlen széntartalom). TOC-t az IC TC-ből történő kivonásával számolja. A készülék mérési tartománya nagyon széles, mivel kétféle égetőcsővel is rendelkezik: egy nagy érzékenységgel, és egy normál érzékenységgel (TC: 0-30.000 mg/l, IC: 0-35.000 mg/l, TN: 0-10.000 mg/l, kimutatási határ: TC, IC: 4  $\mu\text{g/l}$ , TN: 5  $\mu\text{g/l}$ ). Az égetőcsővekben található egy Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátorágy, melyen 680 °C vagy 720 °C-on a minta tökéletesen elég, az összes széntartalom  $\text{CO}_2$  formában távozik, nedvességtartalma leválasztásra kerül, keresztül megy egy halogén csapdán, majd mindezek után jut a detektorra. A  $\text{CO}_2$  detektálás NDIR (non-dispersive infrared, nem-diszperzív infravörös) gáz analizátorral történik. A detektált csúcs aránya arányos lesz a TC koncentrációval.

Az IC meghatározása tulajdonképpen a karbonátok, és a vízben oldott CO<sub>2</sub> méréséből áll. A minta pH-ját a műszer 3-asra állítja egy kevés sósav adagolásával, így minden karbonát CO<sub>2</sub> formába kerül. Ezek után a fizikailag oldott CO<sub>2</sub>-ot nitrogén gázzal kiöblítjük, amely eredetileg nem tartalmaz CO<sub>2</sub>-t. A kihajtott CO<sub>2</sub> detektálása ugyanúgy történik, mint a TC mérés esetében.

A TC, és IC mérési módszerek együttes alkalmazása számos esetben nagy térfogatú mintamennyiséget igényelt, mivel a mintáim esetében IC nagyon kicsi koncentrációjú volt, így a pontos meghatározásához számos párhuzamos mérésre volt szükség. Emiatt rutinszerűen használtam az NPOC (Non-purgeable Organic Carbon) mérési eljárást. Ez annyiban különbözik az előzőekben leírtaktól, hogy az első lépés a minta savanyítása pH 2-3-ra, majd ezt követően átbuborékolatással hajtjuk ki a nem szerves eredetű CO<sub>2</sub>-t. A mintában maradt TC-t fogjuk mérni, ami így tulajdonképpen megegyezik a TOC-vel. Ez a módszer nem használható VOC-t tartalmazó minták esetében, valamint felhabzásra hajlamos minták esetében, mivel a kezdeti buborékolatás következtében az ilyen jellegű szerves anyagok ebben a mérési eljárásban nem jutnak maradéktalanul a detektorra.

A mérések előtt saját kalibráció elkészítése szükséges. IC kalibráláshoz NaHCO<sub>3</sub> és Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatát használtuk, TC kalibrálásához pedig kálium-hidrogén-ftalát oldatát.

A TN olyan összegparaméter, mely nemcsak az ionos formában megjelenő N-tartalmú vegyületeket foglalja magában (pl. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), hanem minden más nitrogén-formát (nitrogén tartalmú szerves vegyületeket) is. A mérést a műszer TNM-L egységével végeztem. A meghatározás nagy hőmérsékletű termikus bomláson alapszik, a detektálás pedig kemilumineszcencián. A minta nitrogén tartalmát az egység NO-dá alakítja, majd O<sub>3</sub>-nal gerjeszti. Az alapállapotba fénykibocsátással kerülnek a gerjesztett molekulák, melyet a műszer gáزدetektorral mér. Kalibrálásra KNO<sub>3</sub> oldatot használtam.

A mintaoldat előkészítésén, és a kalibráló oldatok elkészítésén túl az egész mérés automatizált és számítógéppel vezérelhető.

Mind a KOI, mind a TOC, mind a TN esetében az eredmények kiértékeléséhez nem a mért abszolút értékeket használtam, hanem egy konverziót kifejező számot számoltam az (52), vagy az (53) egyenlet szerint. Az ezzel a számítással kapott ΔKOI értékből az általános oxidáció mértéke, míg ΔTOC-ból a mineralizáció mértéke határozható meg.

$$\Delta X = 100 - \frac{[X]}{[X]_0} \times 100 \quad (52)$$

$$\Delta X = 1 - \frac{[X]}{[X]_0} \quad (53)$$

ahol

$\Delta X$  az adott összegparaméter csökkenésének mértéke

$[X]$  a méréssel meghatározott érték

$[X]_0$  a méréssel meghatározott kiindulási érték.

#### 3.3.4. *Biológiai oxigénigény meghatározás (BOI)*

A BOI az az oxigénmennyiség, amelyet a baktériumok adott idő alatt, aerob körülmények között a szerves anyag lebontásához felhasználnak. A gyógyszermolekula, PAR oxidációs kísérleteinek értelmezéséhez néhány minta BOI értékét is meghatároztuk. Ezt azért tartottuk fontosnak, mert a PAR nagyon kis koncentrációban is mutat biológiai aktivitást, valamint a PAR oxidációban végeztünk Pt és Ru tartalmú katalizátorokkal olyan hosszú reakcióidejű méréseket, melyek alkalmával már nemesfém beoldódását is feltételeztük a reakció elegybe, aminek szintén lehet gátló hatása a baktériumokra. Ezért határoztuk meg viszonyzámként a  $BOI \times KOI^{-1}$  hányadost, a 75 órán keresztül, 150 °C-on p~31 bar össznyomáson, Pt/Ti és Ru/Ti hálókkaal oxidált,  $c_0=5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kiindulási koncentrációjú PAR oldatok esetében.

A széntartalmú komponensek biodegradálhatóságát N-allitiourea hozzáadásával vizsgáltuk, a nitrogéntartalomból adódó BOI kizárására. A mérések kivitelezése egy OxiTop® Control BOD Respirometer System (DIN EN1899-1) készülékkel történt, a mintákat kommunális szennyvíztelepről származó eleveniszappal oltottuk (90% oltóvíz – 10% minta). 1 dm<sup>3</sup>, oltott, hígított víz 20 cm<sup>3</sup>-t tartalmazott az ülepített szennyvíziszap tiszta fázisából. A mintákat a 10 napos inkubációs idő alatt sötétben, 20 °C-on tartottuk. A mérés pontosságát D-glükózt és L-glutaminsavat tartalmazó referencia oldattal ellenőriztük.

#### 3.3.5. *UV-Vis spektrofotometria*

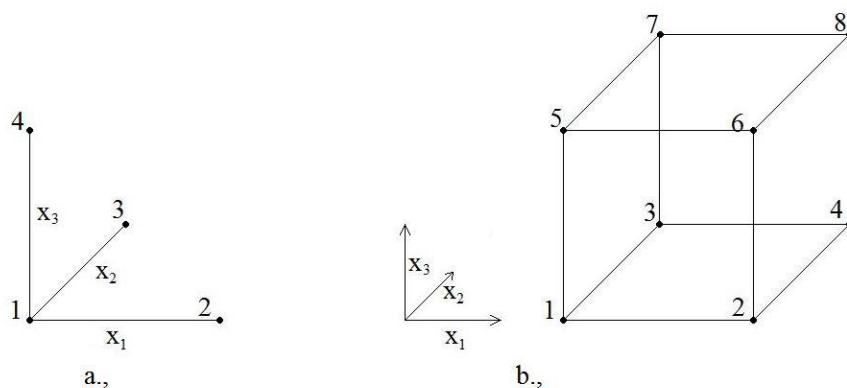
UV-Vis spektrumokat PAR jelenlétének követésére a reakció elegyben Spectroquant® Pharo 300 UV-Vis spektrofotométerrel vettem fel, 190-1100 nm-ig. A PAR jellegzetes elnyelése  $\lambda=243 \text{ nm}$ -nél volt látható. A hullámhossz függvényében ábrázoltam az abszorbanciát, azonban kvantitatív analízist e méréseim alapján nem végeztem, pusztán a PAR jelenlétét (eltűnését) kívántam követni. A kiindulási, valamint a

reakció utáni elegyeket is 25x hígításban mértem a küvettákba, majd így vettem fel a spektrumokat.

### 3.4. Kísérlettervezés

Kísérletterveket a DMF oxidációjának vizsgálatánál használtunk, azzal a céllal, hogy különbséget tegyünk a Ru-Ir/Ti katalizátor oxid, és redukált változatának aktivitása között. Azért tartottam ezt szükségesnek, mivel a katalizátor aktivitása használat közben változhat, szénlerakódás, aktív komponens veszteség, oxidációs állapot megváltozása miatt, így igyekeztem egy olyan jól definiált rendszerben dolgozni, amely a statisztikai megközelítés miatt lehetővé teszi az egyes paraméterek hatásainak pontos követését, és matematikai leírását. Ehhez olyan kísérlettervet választottam, melyben egyszerre több faktort változtattunk. Ennek előnye, hogy akár jóval kevesebb mérés is elegendő információt szolgáltat az egyes paraméterek hatásáról. Jelen esetben paraméterek alatt azok a független változók értendők, amelyek változtatása a reakció követésére kiválasztott függő változókra (esetemben KOI, TOC, TN) egyértelműen befolyással van, ám egymásra nem. Ezek a nyomás, a hőmérséklet, és a reakcióidő. A kiindulási DMF oldat mindig azonos koncentrációjú, a felfűtési program, a keverési sebesség, a kísérleti elrendezés minden egyes esetben ugyanaz volt. Ugyanazt a kísérlettervet hajtottam végre mind a redukált, elemi állapotú Ru-Ir/Ti, mind a kereskedelmi forgalomban levő eredeti Ru-Ir/Ti esetében, valamint a termikus méréseknél is.

Több faktor változtatása esetén ún. többszintes kísérleti tervekről beszélhetünk. A kísérlettervet kétszintes esetben úgy képzelhetjük el, mint egy  $n$  dimenziós kockát ( $n$  a változtatni kívánt paraméterek száma), melynek csúcsai felelnek meg a paraméterek egyes mérések esetén beállítandó értékeinek.

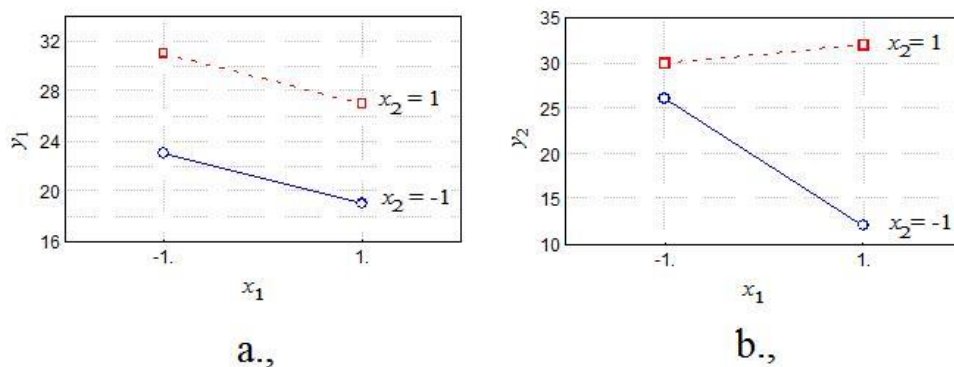


**5. ábra:** a) egy paraméter változtatásával, és b) több paraméter változtatásával végrehajtott kísérlettervezés értelmező ábrázolása [137 - 138]

Az 5. ábrán hasonlítható össze az egy paraméter változtatásával végzett kísérletsorozat, valamint a több paraméter megváltoztatásával végzett kísérletsorozat hatékonysága. Az a) esetben 4 mérés végrehajtására van szükség összesen: az első mérésnél az összes paramétert az alsó értékre állítjuk, majd egy-egy paraméter szintjének megváltoztatása további 3 mérést jelent. Így összesen 3 paraméter megváltoztatásának hatása 4 mérés elvégzésével tanulmányozható. A b) esetben ugyanezen probléma kísérletterv szerinti megoldását láthatjuk: egy térbeli koordináta rendszer tengelyein képzeljük el a változókat, majd minden kombinációban végzünk méréseket. Ez összesen  $2^3$ , azaz 8 mérést jelent.

Az 1-2, 3-4, 5-6 és 7-8 mérések csak  $x_1$  paraméter értékében tér el, így a méréseink közül négyben tulajdonképpen csak  $x_1$ -et változtattuk. Hasonlóan belátható, hogy az 1-3, 2-4, 5-6, 7-8 mérések csak  $x_2$ -ben, míg az 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 mérések csak  $x_3$ -ban különböznek egymástól. Összességében a második módszerrel is 4-4 mérést végeztünk minden paraméter változtatására, vagyis ezek átlagolásával sokkal pontosabb eredmény nyerhető. Ha a) módszerrel is 4-4 eredményt szeretnénk az egyes paraméter változásokhoz, négyszer kell elvégezni a teljes, 4 elemes kísérletsorozatot, így 16 mérést kell végrehajtanunk a b) módszer 8 kísérletével szemben. Ez tehát kétszer annyi kísérletet jelent. A kísérletek számán felül a kísérletterv rendelkezik még egy jelentős előnnyel: a paraméterek lehetséges kölcsönhatásait is vizsgálhatjuk általa.

Faktorok kölcsönhatását a faktorok alsó és felső szintjén vett esetek ábrázolásával elemezhetjük (6. ábra). Például  $x_2$  hatása  $x_1$  értékére:  $x_1$  hatását külön-külön ábrázoljuk az  $x_2$  alsó és felső szintje esetén. Ha ez a két egyenes párhuzamos (6. ábra a.), akkor nincs kölcsönhatás, ellenkező esetben a  $x_2$  beállított értéke befolyásolja  $x_1$  hatását, azaz kölcsönhatásban van (6. ábra b.), a két paraméter egymással.



**6. ábra:** Faktorok kölcsönhatásának ábrázolása [137 - 138]

Kölcsönhatás esetén a hatások nem adhatók össze, de kísérlettervezés segítségével ezek hozzájárulása is kiértékelhető. Ortogonális, másodfokú terv használatával leírhatók az egyes paraméterek és a kölcsönhatások egyaránt. Ezek az egy paramétert változtató kísérletezéssel nem mutathatók ki.

Négyzetes összefüggések felderítésére a kísérletek száma  $p$  számú faktor esetén  $3^p$  hatvány szerint alakul, tehát a faktorok számának növekedésével rohamosan nő. Ezért három vagy több faktor esetén ún. kompozíciós terveket használnak, amelyek kevesebb kísérleti beállítást tartalmaznak. Ezek egy  $2^p$  típusú teljes faktoros kísérleti terv „maggal” rendelkeznek (ill.  $p \geq 5$  esetén ez részfaktor terv), amelyet  $2p$  számú csillagponttal és  $k_c$  számú centrumpontokkal egészítünk ki. Így a végrehajtandó kísérletek száma:  $N=2^p+2p+k_c$ . A csillagpontok  $\alpha$  távolságra vannak a terv centrumától, tulajdonképpen a faktorok szintjein kívül eső egy-egy kísérletet jelentenek. A centrumpontokon a faktorok köztes értékein, többször elvégzett kísérleteket értünk, ezek a terv szerinti számban random ismétlése nagyban hozzájárul a mérési eljárás megbízhatóságának számításához. Az  $\alpha$  érték megválasztásával lehet a terv ortogonális vagy forgatható.

Jelen munka során középpontosan centrált kísérleti tervet használtam, amelyben a 3 független paraméter az idő ( $t$ ), az oxigén parciális nyomása ( $p_{O_2}$ ), valamint a hőmérséklet ( $T$ ) voltak. A reakció követésére TOC és KOI konverziókat határoztam meg, ezek voltak a függő paraméterek, illetve egy esetben a TN konverzió is. A terv 17 kísérletből állt, alapja egy  $2^3$ , tehát 8 kísérletből álló terv volt, mely kiegészült 6 csillagponttal és 3 centrumponttal. A faktorokat két szinten vizsgáltam. Ez a kísérleti terv alkalmas a már említett paraméter-kölcsönhatások leírására, valamint a másodfokú hatások modellezésére is. A kísérleteket randomizált sorrendben végeztem el, így is próbálva minimalizálni a számításba nem vett tényezők hatásait. A terv generálása és a statisztikai kiértékelés a Statistica szoftverrel zajlott [Dell Inc. (2015), Dell Statistica (data analysis software system), version 12., software.dell.com]. A paraméterek hatásainak becslése 0,05 szignifikancia szinten, t-próbákkal történt. Az illesztett modellt a következő egyenlet írja le:

$$Y = \beta_0 + \beta_i X_i + \beta_{ij} X_i X_j$$

(54)

ahol  $i=1, r, j=1, r, \beta$  a regressziós koefficiens.

Meghatároztam a  $p$ -értékeket is, melyek az adott paraméter szignifikanciáját jellemzik. Minél kisebb  $p$  értéke, annál nagyobb a paraméter hozzájárulása a változóhoz.

Az illesztett modellek ábrázolására ún. eredményfelületeket alkalmaztam.

Fontos megjegyezni még, hogy az általam használt kísérletterv főként körülmények optimalizálására használt eljárások közé tartozik. Ennek utolsó lépéseként redukálható a kapott modell, így csak a szignifikáns paraméterek figyelembevételével egyszerűsödhet a kísérleti rendszer leírása. Ezt a redukciós lépést elhagytam, mivel a lehető legpontosabb összehasonlíthatóságra törekedtem, így a terveket a kiértékelés során redukálás nélkül, összes paraméterükkel együtt tárgyalom.

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1. Oxidációs módszerek kombinálása a hatékonyság növelése érdekében: a fenol elektronsugárással indukált nedves oxidációja

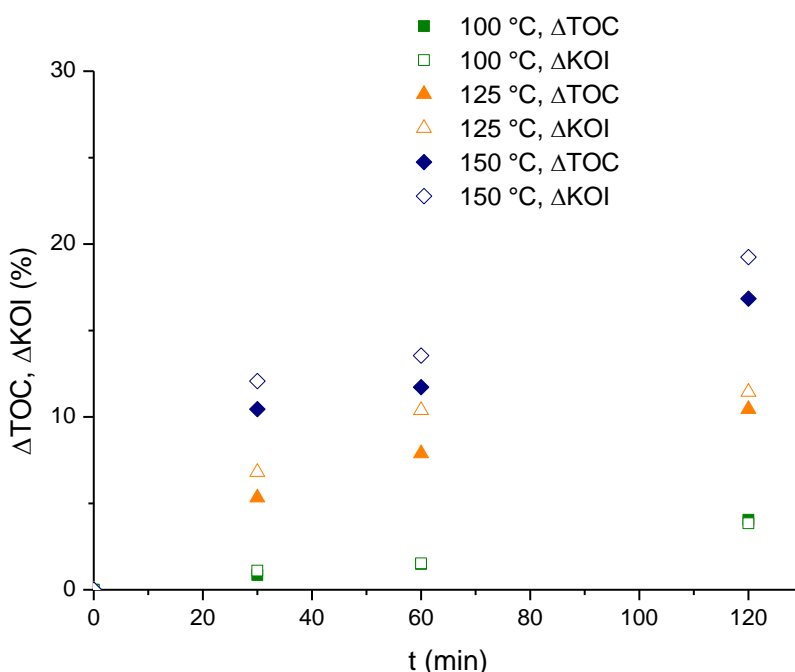
Mint korábban említésre került az irodalmi részben, a fenol nedves oxidációját és nagy energiájú sugárzás hatására történő lebomlását már részletesen tanulmányozták. Szobahőmérsékleten azonban erélyes oxidálószer hozzáadása nélkül nem tapasztaltak konverziót, csak a nedves oxidáció és elektronsugárzás kombinálásával [126]. Az intézetünkben kifejlesztett módszer egyedisége a jelentős mennyiségű oxigén biztosítása az oldatban, a készülékben használt oxigén túlnyomás révén, valamint az elektronsugár bejutásának biztosítása az acél autoklávba. Ez a kezdeti kísérleti elrendezés további technológiai fejlesztést igényelt, hiszen az ígéretes előkísérletek ellenére nem volt biztosítható a készülék felfűtése, a reakciók reprodukálhatósága, valamint ezáltal az elérhető hatékonyság alapos kielemezése.

Elektrongyorsítókkal történő víztisztítás már létezik a gyakorlatban: Kínában és Dél-Koreában. A technológia úgy működik, hogy a vizet vékony rétegben porlasztják az elektrongyorsító kibocsájtó ablaka alatt, mivel az elektronsugárzás csak néhány cm vízrétegen hatol át, így a nagy mennyiségű szennyvizet rövid kontaktidővel, folyamatos, keskeny áramban kezelik. Ez akkor hatékony megoldás, ha a szennyvíz már csak kis koncentrációban tartalmaz szennyezőket, azok roncsolása gyors, valamint jó megoldás a víz fertőtlenítésére is. Az általunk elképzelt, kombinált technológia közvetlen a gyógyszeripari technológiákból érkező, néhány m<sup>3</sup>/nap hulladékvizek esetében lehet jó megoldás, ugyanis az intenzív kevertetés hatására a besugárzás által keltett gyökök az egész reakcióelegyben kifejtik oxidáló hatásukat. Nagy nyomás alatt az oldott oxigén, nagy hőmérsékleten az oxidáló gyökök koncentrációja jelentősen nő, így lehet hatékonyabb a kezelés.

Munkám során az volt a feladatom, hogy a reaktort alkalmassá tegyem a fent említett reakciók kivitelezésére, valamint összehasonlítsam a kombinált technológia, és a CWO eredményeit hasonló körülmények között.

Ehhez először is a kísérleti részben részletezett módosításokat hajtottam végre a reaktoron és a kiegészítő szerelvényeken. Mivel szobahőmérsékleten, oxigénnyomás alatt hosszú reakcióidővel sem tapasztaltunk konverziót a nátrium-fenolát-oldat oxidációjában, az irodalomra és az előkísérletekre alapozva 100 °C-on, 125 °C-on, valamint 150 °C-on végeztünk termikus, és katalitikus oxidációs kísérleteket a fenololdattal (7-9. ábra).

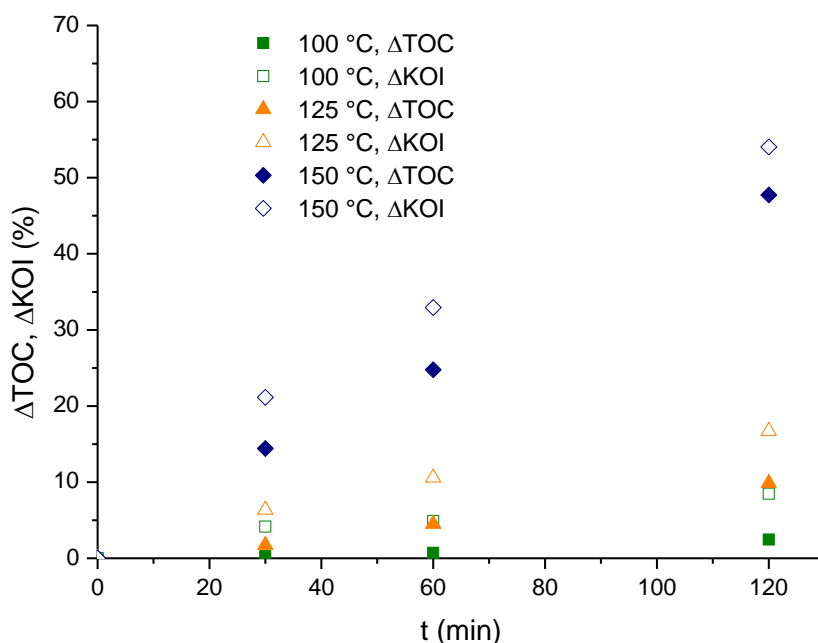
Egyszerű, termikus oxidáció során (WO) mind a TOC, mind a KOI konverzió 20% alatt marad, még 2 órás reakcióidőt követően is (7. ábra). Ez azt jelenti, hogy valószínűleg még jelentős mennyiségű fenolátot tartalmaz az oldat, mely a szennyvíztelepre kerülve mérgező hatást fejthet ki az eleveniszapra. A TOC illetve KOI konverziós görbe között nagyon kis különbség látható, amely azt jelenti, hogy az általános oxidációs sebesség és a mineralizáció sebessége közel azonos a nedves oxidációs körülmények között. Valószínűsíthető, hogy a fenolból keletkező köztitermékek még könnyebben oxidálhatóak, mint a fenolát maga, így az oxidáció szinte azonnal folytatódik a karbonsavak képződése illetve a mineralizáció irányába.



**7. ábra:** Nátrium-fenolát-oldat WO kezelésével kapott eredmények

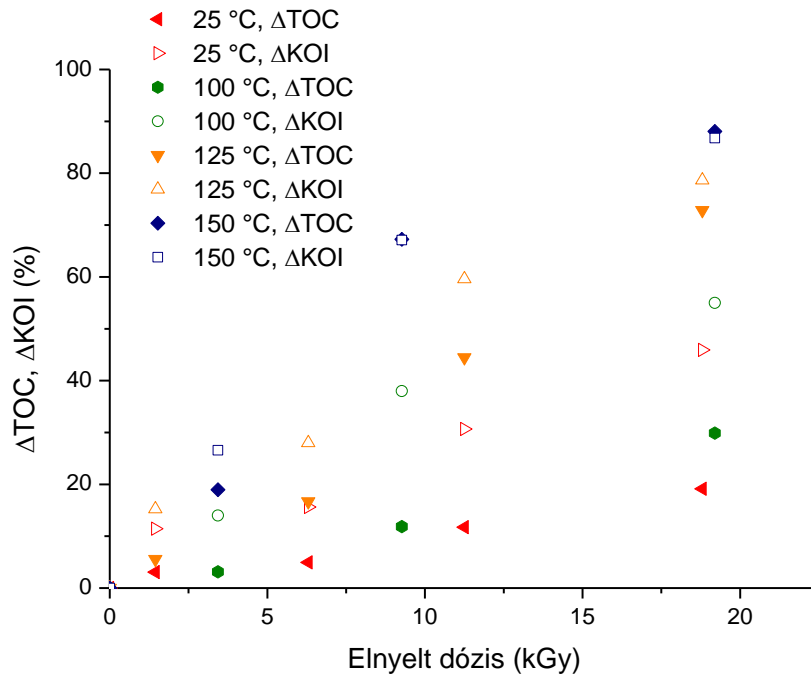
A katalitikus mérésekhez (CWO) a már említett, kereskedelmi forgalomban kapható Ru-Ir/Ti háló katalizátort használtam. Szobahőmérsékleten katalizátor jelenlétében sem tapasztaltam konverziót, de a KOI, TOC konverzió jelentős mértékben növekedett mindhárom hőmérsékleten a termikus reakcióban elértekhez képest (8. ábra). A katalizátor egyértelműen aktív fenol oxidációjában. A TOC és KOI görbék lefutása itt is hasonló, ám a KOI konverzió értékek jóval nagyobbak, mint az ugyanolyan körülmények között elért TOC konverziók. Az irodalomban leírt mechanizmus alapján bázikus pH-n [132], ilyen konverzió értékeknél már jelentős mennyiségű karbonsav

származék található az oldatban, melyek teljes oxidációja bizonyítottan csak sokkal nagyobb hőmérsékleten megy végbe. Így az oxidáció egy bizonyos átalakulás után lassul, csak bizonyos konverzióig megy végbe az általunk alkalmazott körülmények között, a végtermékek karbonsavak (pl ecetsav, oxálsav, stb). Ez a megállapítás szennyvíz-technológiai megközelítésből fontos: bázikus pH-n a fenolnál is sokkal toxikusabb melléktermékek képződése visszaszorul, nagyobb arányban keletkeznek a biológiailag könnyen bontható, kis molekulatömegű karbonsavak [72] [132] [129].



**8. ábra:** Nátrium-fenolát-oldat CWO kezelésével kapott eredmények

Az elektronsugárral kombinált kísérleteknél fontos lépés volt az elnyelt dózis meghatározása, mivel az oxidáció nem szelektív ezért nem alkalmazhattam belső standardot, a reaktorból pedig nem lehet besugárzás közben mintákat venni. A meghatározás oszcillometriás analízissel történt, mely során  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú alanin vizes oldatát sugároztam be a kísérleti elrendezésben. Az oldatot L-alaninból (Merck, pss.) valamint desztillált vízből készítettük. Az alanin doziméter etanol-klórbenzol (ECB) doziméter oldatra kalibrált (ISO/ASTM Standard E 1538) [139]. Besugárzása a kísérleti elrendezésünkben történt, tehát az autoklávba mértünk be 400 ml alanin oldatot, és kevertetés közben, a titán ablakon keresztül sugároztuk be ugyanúgy, mint a kezelendő fenololdatot. A dozimetriai meghatározást minden kísérlet előtt elvégeztük.

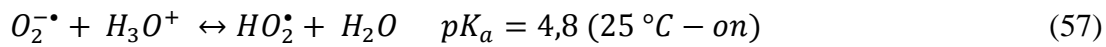


**9. ábra:** Nátrium-fenolát-oldat EB-WO kezelésével kapott eredmények

A besugárzásos, kombinált kísérletek (EB-WO) maximum 30-45 percig tartottak. Mintát vettünk 5, 15, valamint 30 vagy 45 perc után. A 9. ábrán látható, hogy az említett jóval rövidebb reakció idő alatt azonos hőmérsékleteken nagyobb konverzió értékeket értünk el, mint akár a WO, akár a CWO reakciókban. 30 perc reakcióidő szobahőmérsékleten elegendőnek bizonyult 50% KOI konverzió eléréséhez. Ezen a hőmérsékleten jelentős különbség mutatkozik a TOC és KOI csökkenésében, magasabb hőmérsékleten ez a különbség fokozatosan csökken, 150 °C-on, 10 kGy körül teljesen el is tűnik. Alacsonyabb hőmérsékleten a dózis növelésével fokozatosan csökken ez a különbség. Az is jól látható, hogy a hőmérséklet növelése nagymértékben növeli a reakció sebességét.

Mind a WO, CWO és EB-WO reakció főként gyökös láncreakciókon keresztül megy végbe. Az egyik sebességmeghatározó lépés tehát az iniciáló gyökök képződésének sebessége. A WO rendszerben a láncreakció termikus gyökkeltéssel indul, ami csak bizonyos hőmérséklet felett következik be. Ezért nincs konverzió oxigén jelenlétében, szobahőmérsékleten. Heterogén katalizátor jelenléte elősegíti a gyökkeltést, mivel a fém, fémoxid katalizátorok felületén alacsonyabb aktiválási energiával képződnek gyökök a szerves molekulákból, mint csak termikus körülmények között.

Besugárzás hatására gyökök elsősorban a víz radiolíziséből keletkeznek ((55)-(57) egyenletek).



Ezek lehetnek  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet -}$ . Közülük legaktívabb oxidálószer a  $OH^\bullet$ , mely aromás molekulákkal bármilyen körülmények között, gyakorlatilag csak a diffúzió által kontrollált reakcióba lép. Fenollal hidroxil-ciklohexadienil gyököt képez, amely azonnal tovább reagál oldott oxigén jelenlétében.  $OH^\bullet$  és  $O_2^{\bullet -}$  reakciójával  $H_2O_2$  keletkezhet, ami ilyen rendszerek esetében mindig jelen is van. Nedves oxidációs körülmények között a reaktor típusa miatt szinte mindig van oldott  $Fe^{2+}$  a rendszerben [140] [130] [128], amely elősegíti a  $H_2O_2$  bomlását, és  $OH^\bullet$  keletkezésével hozzájárul az oxidációhoz. WO esetében a láncindító lépés igényel igazán nagy energiát. Ezt az energia gátat segíti átugrani a nagy energiájú elektronsugárzás hatására bekövetkező víz radiolízis, mivel plusz oxidáló gyököket kelt a rendszerben, megkönnyítve a láncindítást. A kombinált módszer hatékonyságához még további tényezők hozzájárulását valószínűsíthetjük. Az elektronsugár, a titán ablakon keresztül a reaktortérbe belépve  $\sim 10$  cm  $O_2/H_2O$  gáz/gőz rétegen jut keresztül, ezalatt kb 10%-ot veszítve az energiájából. Ez az energiaveszteség valószínűleg nagyrészt  $O_3$  képződésre fordítódik, amely az oxigénnel együtt beoldódik a reakcióelegybe, és hozzájárul a fenolát lebontásához [141]. Ez az effektus nem különíthető el a víz radiolízisétől és a nedves oxidációtól. Emellett még számolni kell a szóródott elektronsugár és az acél kölcsönhatásában keletkező röntgen sugárzás hatásaival is.

A kombinált módszer alkalmazása jelentős oxidációs reakciósebesség növelést tesz lehetővé. A reakciósebesség növekedésének köszönhetően enyhébb körülmények között (pl. hőmérséklet, reakcióidő csökkentése) juthatunk a hulladékvíz feldolgozásának olyan fázisába, mely után biológiai feldolgozásra továbbítható a már nem toxikus reakcióelegy. Ezen kívül lehetségessé válik kevésbé költséges szerkezeti anyagokból készült reaktorok alkalmazása. Ezzel hosszú távon csökkenthetjük a hulladékvíz kezelésének költségeit [142].

#### 4.2. Katalizátor alkalmazása WO hatékonyságának növelésére - a nemesfémek oxidációs állapotának és a Ru-Ir/Ti monolit katalizátor katalitikus aktivitásának összefüggése: *N,N*-dimetil-formamid oxidációja kísérlettervek szerint

Az irodalmi bevezetőben részletesen kifejtettem, hogy ellentmondásos eredmények találhatók az irodalomban a ruténium katalizátorokkal kapcsolatban. A katalizátor aktivitását rengeteg tényező befolyásolja; eltérően viselkedhet már kissé eltérő vegyületek oxidációjában is (ld. karbonsavak-karbonsav-sók), nagy aktivitásbeli különbséget tapasztalhatunk különböző pH értékeken, stb., ezek szolgálhatnak az eltérések értelmezésére. Az általunk monolit katalizátorként használt Ru-Ir/Ti elektródháló aktívna, és stabilnak bizonyult komplex gyógyszeripari szennyvizek oxidációjában [8] [95]. A felületvizsgálati módszerek szerint a nemesfém jelentős része oxid formában található a felületen. Az irodalmi eredményekkel szemben, miszerint a nemesfém-oxidok kevésbé stabilak és aktívak, szerettem volna feloldani a látszólagos ellentmondást, saját méréseink alapján.

Alaposan áttekintve a Ru-katalizátorok eredményeiről szóló irodalmat, arra jutottam, hogy stabilitást olyan modellvegyület oxidációjában érdemes vizsgálni, mellyel korábban jelentős Ru kioldódást mutattak ki [90], ezért választottam a DMF-ot.

**7. táblázat:** Az oxid Ru-Ir/Ti (A), valamint a redukált Ru-Ir/Ti (C) monolit katalizátorok fémtartalma használat előtt és után (C, D), PGAA módszerrel meghatározva

<b>Katalizátor</b>	<b>Ti tartalom (m/m%)</b>	<b>Ru tartalom (m/m%%)</b>	<b>Ir tartalom (m/m%%)</b>
A	99±0,03	0,21±0,02	0,40±0,02
B*	99±0,03	0,19±0,02	0,37±0,02
C	99±0,03	0,22±0,02	0,43±0,02
D**	99±0,03	0,20±0,02	0,40±0,02

\*A katalizátor ~ 55 óra használatot követően, \*\* C katalizátor ~ 55 óra használatot követően

Ezenkívül tanulmányoztam az aktív komponens oxidációs állapotának befolyását az aktivitásra: vizsgáltam a katalizátor oxid (A) és fémes (C) változatát is. Mindkét katalizátoron végrehajtottam a 17 kísérletből álló kísérlettervet, melyet megelőzően majd ezt követően is részletes, több anyagvizsgálati módszert felhasználó elemzést végeztem a

katalizátorokon. A friss és használt katalizátorok eredményeit párhuzamosan tárgyalom a továbbiakban, mert az összehasonlítás így értelmezhető a legkönnyebben.

A kioldódás megítélése szempontjából leginkább mérhető nemesfém-tartalom mérésére a PGAA módszert használtuk. Az eredmények szerint a katalizátor Ru:Ir aránya 1:2 (7. táblázat). Összesen ~0,6 m/m% nemesfém-tartalmat tartalmaznak az egyes minták. A katalizátor fém-tartalma használat után a kiindulási összetételhez képest csak a mérési hibán belül változott.

**8. táblázat:** TPR mérések adatai, bemért minta tömege, a mintára fogyott hidrogén mennyisége, csúcsmaximum hőmérséklete

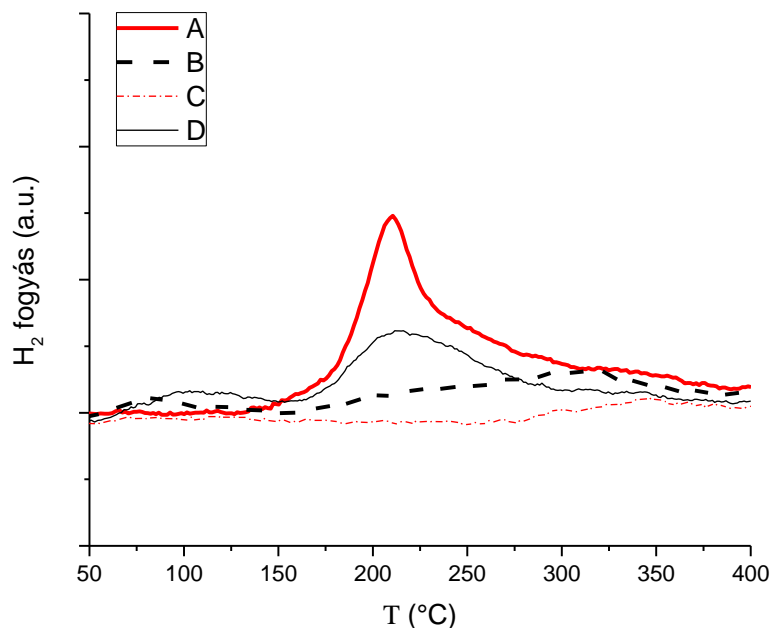
Katalizátor	TPR minta tömege (g)	Egységnyi mintára fogyott H <sub>2</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g minta)	Csúcsmaximumhoz tartozó T (°C)
<b>A</b> (kereskedelmi Ru-Ir/Ti háló)	0,2222	1,39	210
<b>B</b> (~55 órát használt <b>A</b> )	0,2250	0,41	313
<b>C</b> (redukált <b>A</b> )	0,2262	0,11	343
<b>D</b> (~55 órát használt <b>C</b> )	0,2302	0,67	215

A TPR mérésből az derült ki, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható Ru-Ir/Ti háló (**A** katalizátor) felületén a kétkomponensű nemesfém-borítás oxid formában található (8. táblázat). A fogyott hidrogén és a PGAA mérésekből számolt nemesfém mennyiség alapján (62 μmol H<sub>2</sub>/40,6 μmol nemesfém) 3,06 mol H atom /nemesfém atom arányt kaptam. Ebből arra következtettem, hogy a nemesfémek Ru(IV), Ir(II) valamint Ir(IV) oxidációs állapotaikban lehetnek jelen. Természetesen a fémek oxidációs állapotának pontos megállapításához ez nem elegendő, további anyagvizsgálati mérések szükségesek.

A redukció után végeztünk egy TPR mérést a redukált **A**, tehát **C**-ből vett mintán, ami alapján megbizonyosodhattunk arról, hogy elhanyagolható mennyiségű nemesfém-oxid maradt a felületen. Ez a redukálható fénoxid mennyiség lehet a nem tökéletes redukció következménye (nagyjából 7% H<sub>2</sub> fogyást jelent **A**-hoz képest), de származhat abból is, hogy a mintát közvetlenül a redukció után levegőn tároltam. A frissen redukált, fémes Ru-Ir réteg a levegő oxigéntartalmával vékony, felületi oxidréteget képez.

Közel 55 óra használatot követően is végeztem TPR-t mindkét **A** és **C** katalizátoron (ezek **B** és **D** jelzéssel szerepelnek a továbbiakban), amelyből azt állapíthattuk meg, hogy **C** katalizátoron nőtt a redukálható fém mennyisége az oxidatív

körülmények között (**D** minta). Erre számíthattunk, hiszen az irodalomból már ismert, hogy a Ru-katalizátorok hosszabb használat alatt oxidálódnak. Azonban nem várt eredmény, hogy a **B**, eredetileg oxid katalizátor az oxidációs reakcióban történő használat során részben redukálódott (8. táblázat, 10. ábra). Ezt a mérést természetesen többször is megismételtük, azonban minden alkalommal a feltüntetett eredményt kaptuk az elfogadhatósági tartomány belül ( $\pm 5\%$ ). A TPR mérés eredménye jelenthetné azt is, hogy olyan mennyiségű Ru-Ir-ot veszítettünk a felületről az intenzív használat során, amely ennyivel kevesebb H<sub>2</sub>-t fogyaszt a redukció folyamán. A lehetséges fémvesztés, mint amire a TPR-ből következtethetnénk, a PGAA szerint nem lehet ilyen mértékű. A DMF oxidáció bevezető lépése - a DMF hidrolízise - során jelentős mennyiségű hangyasav keletkezik. A hangyasav erős redukálószer, így szerepe lehet abban, hogy a kiindulási **A** minta Ru-Ir tartalma részben redukálódik a reakció során. **B** és **C** eltérő jellegű TPR görbéit magyarázhatja az eltérő módon történt redukció: **C** minta redukcióját H<sub>2</sub>-ben, 300 °C-on hajtottuk végre, míg **B** feltehetően hangyasav hatására, vizes közegben, >180 °C-on redukálódott (10. ábra).

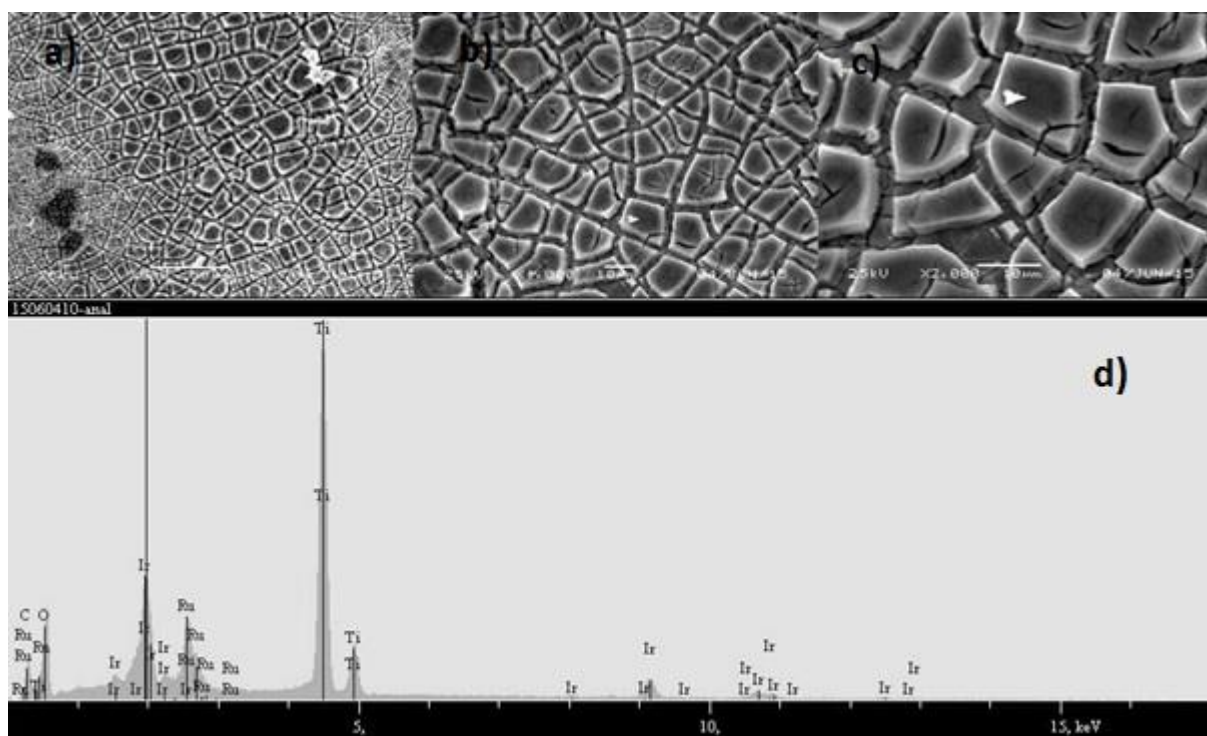


**10. ábra:** Az **A-D** katalizátorokra vonatkozó TPR mérések görbéi

A reakciók során bekövetkezett elhanyagolható fémveszteség azért is fontos, mivel a Ru kioldódását sokkal rövidebb reakció alatt már tapasztalták; por alakú TiO<sub>2</sub>-hordozós katalizátor esetében. Természetesen a monolit katalizátor diszperzitása és így fajlagos aktivitása elmarad a por alakban tesztelt katalizátorokétól, viszont stabilitása miatt hosszabb távon ez megtérülő hátránynak tűnik, továbbá elválasztása a reakcióelegytől is sokkal egyszerűbb, mint a poroké.

Mivel mind a TPR, mind a PGAA tömbi fázisra vonatkozó eredményeket szolgáltatnak, így szükségesnek tartottam megvizsgálni a katalízisben leginkább érintett réteget, a felületet is. Ehhez XPS, valamint SEM-EDX analízist végeztem a mintákon. Ebben az esetben is fontosnak tartottam a használat előtt és után kapott eredmények összevetését.

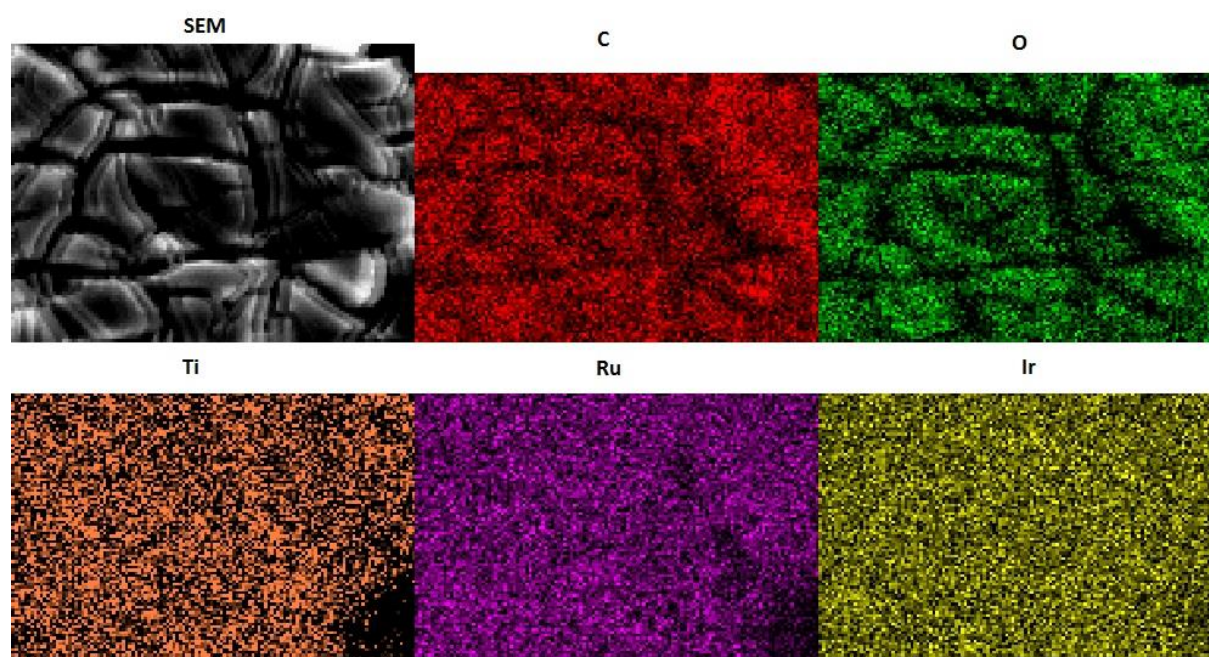
Az **A** katalizátor felületének szerkezetét, valamint elemi összetételét ábrázoló felvételek a 11. ábrán láthatók. A felületen kialakuló „szigetek” a Ru-ra, vagy Ru-oxidra jellemző felületi képződmények [143]. Az összetételt nem befolyásolják; számos nagyításból gyűjtött adat alapján, valamint a háló több pontjáról történő adatgyűjtésből az látható, hogy a borítottság, és az elemi összetétel homogén.



**11. ábra:** SEM felvételek a kiindulási Ru-Ir /Ti, azaz **A** katalizátor felszínéről, a) 500x, b) 1000x és c) 2000x nagyításban, valamint a karakterisztikus röntgensugárzásból nyert d) EDX spektrum a felület elemi összetételéről (Ti 32,3 m/m%, O 29,7 m/m%, Ir 19,2 m/m %, Ru 12,6 m/m%, C 6,2 m/m %)

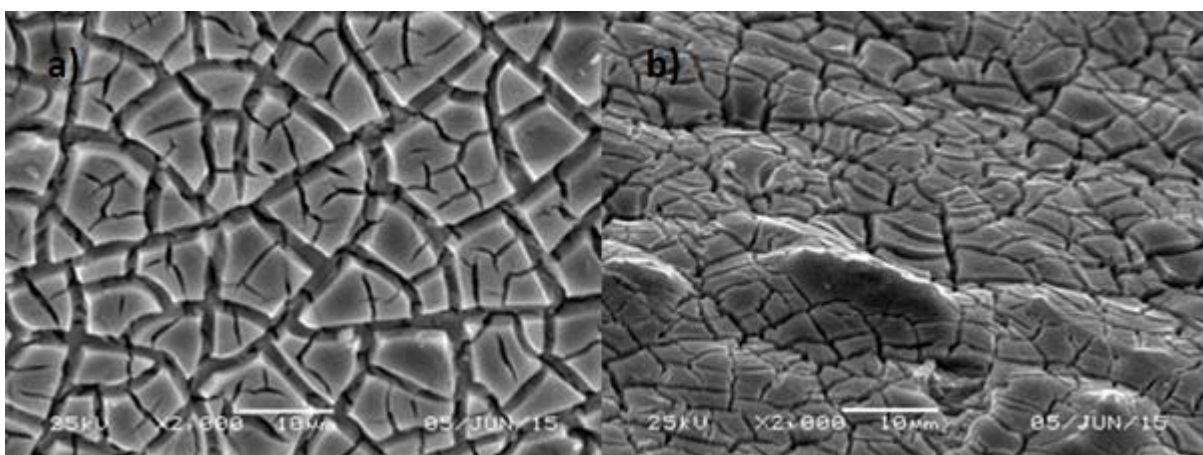
A tömegszázalékos összetételből (11. ábra) látható, hogy a felületi rétegben az Ir és Ru arány jóval nagyobb (Ir ~19%, Ru ~13%), mint a PGAA által a teljes katalizátortömegre megállapított arányai (Ir ~0,4%, Ru ~0,2%). A felületen nagy mennyiségű oxigén (~30%) található, amely a nemesfém-oxidokon kívül TiO<sub>2</sub>-ből, esetleg karbonátokból származhat.

A 12. ábrán az elemtérképeken megfigyelhető, hogy az egyes elemek eloszlása valóban homogén a felületen, nincsenek feldúsulásra utaló foltok. Ez nem csak a Ru és Ir, de C és O esetében is igaz. A C és O térképen kirajzolódnak a szigetek közötti repedések, de ez nem feltétlen jelenti azt, hogy a repedésekben kevesebb lenne az O, C tartalom, mindössze mélyebb rétegből érkeznek, ennek eredményeként gyengébbek a jelek.

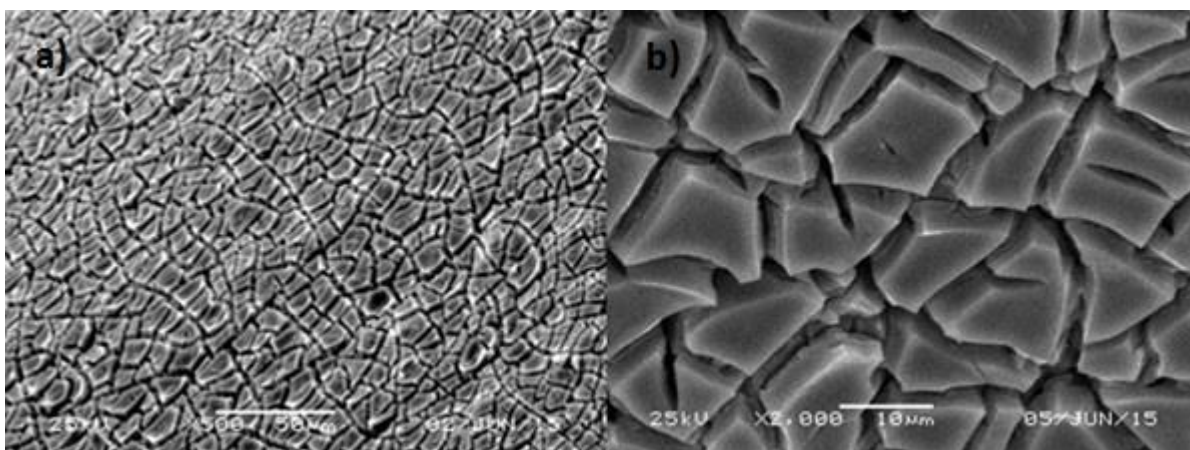


**12. ábra:** SEM-EDX analízis eredményei alapján készített elemtérkép, az adott elem eloszlását ábrázolja a SEM felvétel által lefedett területen, **A** mintán, 5000x nagyításban

Közel 55 óra használatot követően sem tapasztaltam különösebb változást a katalizátor felső rétegének morfológiáját és elemi összetételét illetően. A 13. ábrán **B** jelű katalizátorról 2000x nagyításban láthatók a mikroszkóppal készített felvételek. A jobb oldali képen a domborzati struktúra a kiindulási hálón is felfedezhető, különösen olyan részein a katalizátornak, ahol a hálót alkotó fémzálak találkoznak.



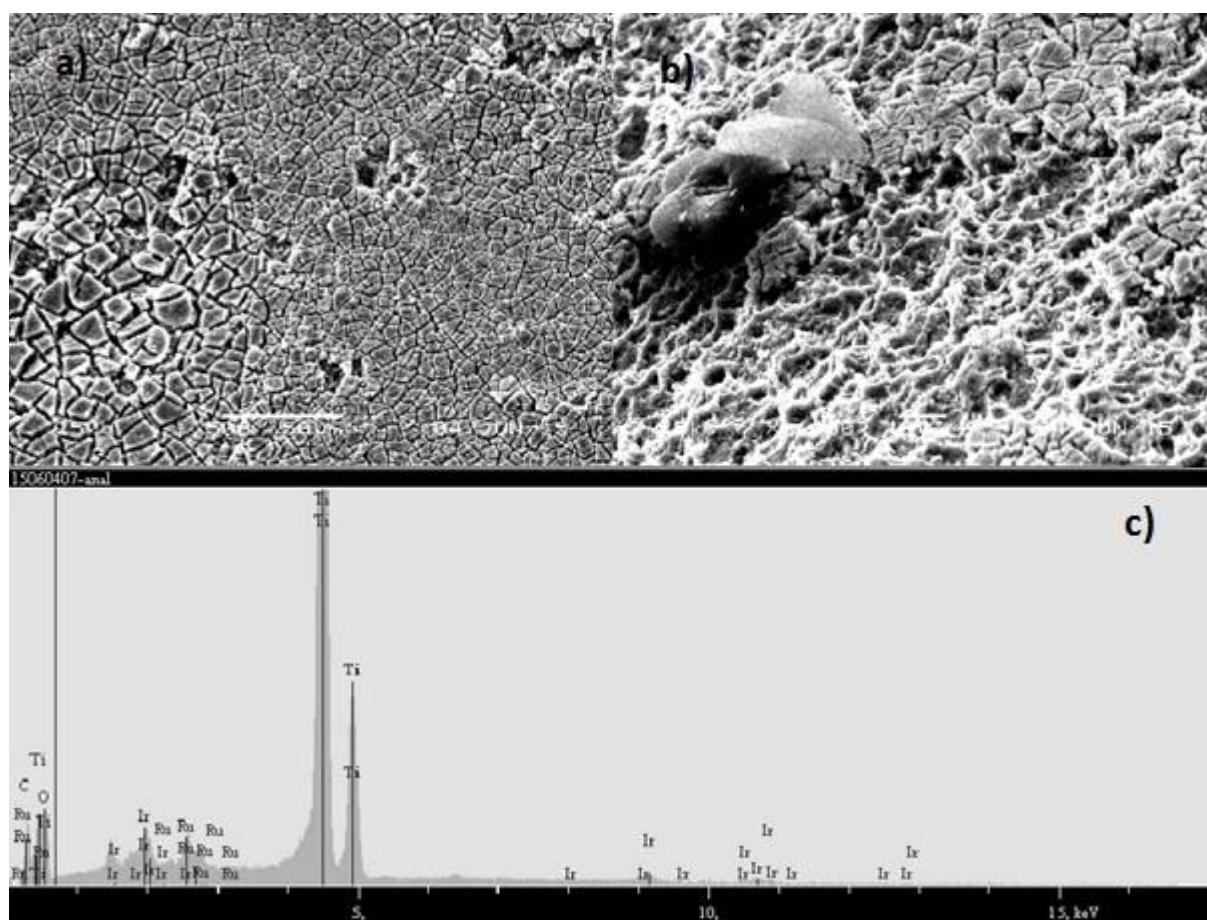
**13. ábra:** SEM felvételek a **B** jelű (használt **A**) katalizátorról, a)-b) 2000x nagyításban



**14. ábra:** SEM felvétel a redukált Ru-Ir/Ti háló, vagyis **C** jelű katalizátorról, a) 500x és b) 2000x nagyításban

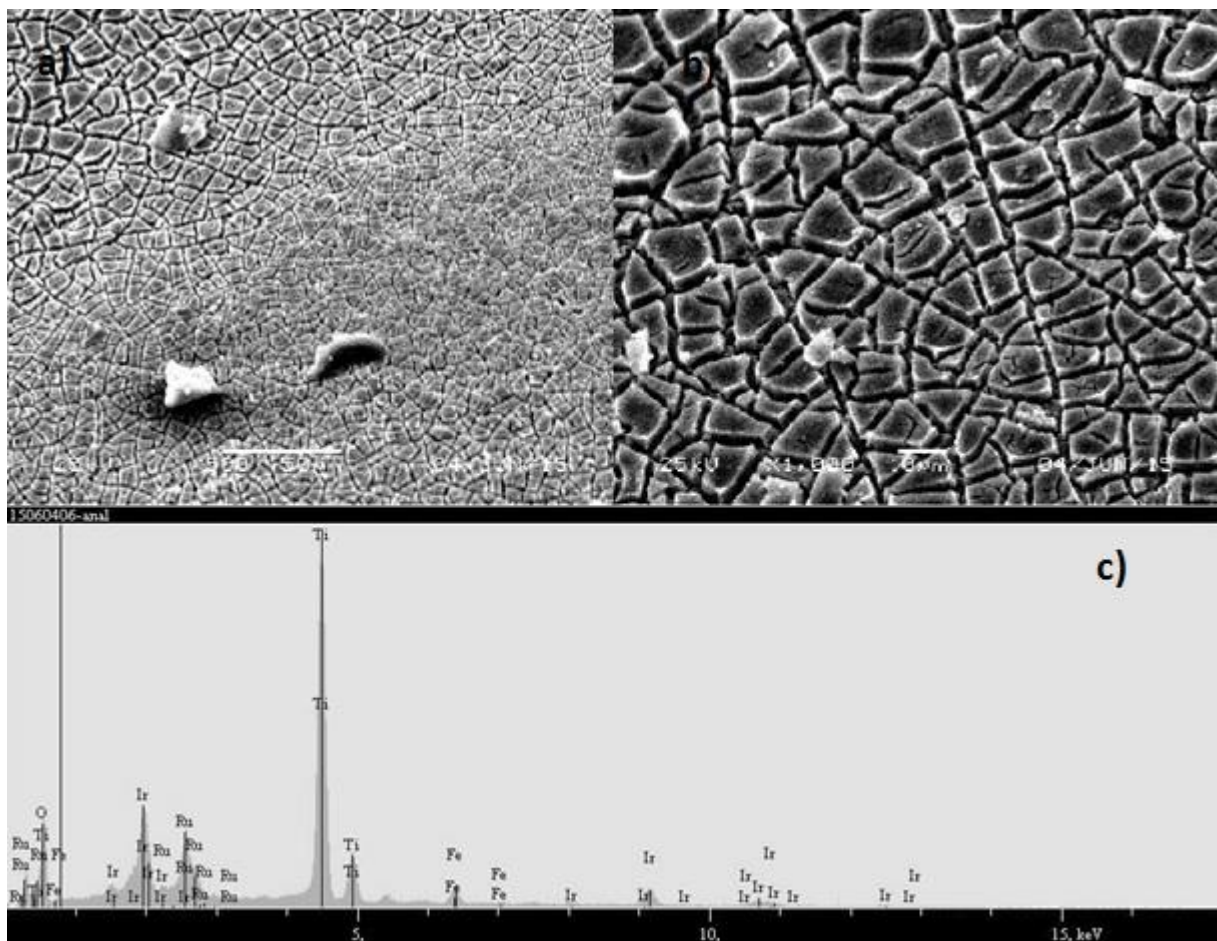
A 14. ábrán megfigyelhető, hogy redukció hatására sem változott a felület struktúrája, de elemi összetétele sem módosult nagymértékben (**C** minta). Ez a struktúra a 15. ábrán, a **D** katalizátoron (használt **C**) is felfedezhető. Az eddigiektől eltérő momentum a **D** katalizátorról készült felvételeken, hogy a teljes mintát pásztázva találtunk néhány felületi sérülést a katalizátoron. A sérülések területe összeadva elhanyagolható a teljes katalizátor felületéhez képest (amit a PGAA mérések is bizonyítanak, hiszen nem mutat jelentős nemesfém-tartalom csökkenést), azonban említésre méltó érdekesség. Ezek a sérülések leginkább mechanikai hatásból származhatnak, ami nem meglepő, hiszen a katalizátor felhasználásával végzett 17 db

reakciót, valamint a felfűtési program alatti konverziót ellenőrző próbaméréseket úgy végeztem el, hogy a katalizátort minden egyes alkalommal kivettem a reaktorból, desztillált vízzel átmostam, majd minden mérés előtt újra a reaktor belsejébe csúszttam. Ezenfelül a katalizátorok vágása is sérüléseket okozhat a szélek közvetlen közelében található nemesfém-rétegben, mivel a Ti keménysége miatt csak lemezvágó ollóval tudtam méretre szabni a hálókat. Ezeket a hatásokat tudatosan nem is kerültem el, mivel a katalizátor ipari felhasználása során nem várható ennél körültekintőbb kezelés, a titánhálót borító rétegnek stabilnak és megbízhatónak kell lennie, mechanikai hatásra sem kenődhet el, dörzsölődhet le a hordozó felületéről. Természetesen a hibahelyről készített EDX analízisben megmutatkozik a Ru és Ir m/m % csökkenése, a Ti m/m % jelentős növekedése pedig azt bizonyítja, hogy a háló felülete dörzsölődött, maródott le, és így nagyrészt a titánból származó jelek detektálhatóak.



**15. ábra:** SEM felvételek **D** (~55 órát használt **C**) jelű katalizátorról, felületi sérülésekre közelítve, a) 500x és b) 1000x nagyításban, valamint ugyanezen minta c) EDX elemanalízis spektruma (Ti 70,6 m/m %, O 16,2 m/m %, C 5,9 m/m %, Ir 5,0 m/m %, Ru 2,3 m/m %)

A 16. ábra szintén **D** katalizátorról készült képeket és EDX analízist foglal össze. A minta pásztázása közben a felületre tapadt szennyeződések, szilánkokat fedeztünk fel, így azok EDX analízisét elvégeztük, azt feltételezve, hogy azok szénlerakódások. Mint kiderült, a feltételezés tévesnek bizonyult: a lerakódások a katalizátor anyagából állnak, valószínűleg a sérült részokről töredezték le. A felső rétegből származhatnak, az elemarány ugyanis majdnem teljesen megegyezik az ép katalizátor felületének elemarányával. Széndepozitokat, lerakódásokat nem találtam a felszínen, ami hosszú távon nagyon ígéretes a katalizátor dezaktiválódásának szempontjából. Az EDX analízisekben mindenhol megjelenő 4-6 m/m % C tartalom a katalizátor preparálási eljárásából származhat, ugyanis mint korábban említésre került, az feltételezhető, hogy szerves oldószeres szuszpenzióként viszik a felületre a nemesfém-sókat, így a stabilizálás során nem ég le a teljes szénmennyiség, marad a katalizátor felszínén is. Lokális szénfeldúsulást egyik mintán sem vettem észre a SEM felvételek készítése közben.



**16. ábra:** SEM felvétel **D** katalizátor felületéről, kisebb felületi lerakódásokkal, a) 500, b) 1000x nagyításban, c) EDX analízis az elemi összetételéről (O 32,3 m/m %, Ti 32,1 m/m %, Ir 17,5 m/m %, Ru 11,4 m/m %, C 4,7 m/m %)

Az XPS méréseket szintén elvégeztem használat előtt és után is a mintákon (9. táblázat). A ruténium spektrumillesztése külön körültekintést igényelt, mivel a 3d régió átlapol a C 1s spektrummal. Minden mintán a Ru két, eltérő oxidációs állapota volt beazonosítható: az alacsonyabb kötési energiájú (279,8 eV) Ru  $3d_{5/2}$  rendelhető a Ru<sup>0</sup>, a magasabb kötési energiájú (281,2 eV) pedig a Ru<sup>IV</sup> állapothoz. A spin-pálya csatolás másik, Ru  $3d_{3/2}$  komponense lapol át a C 1s komponenssel (Ru<sup>0</sup>  $3d_{3/2}$ =283,9 eV, Ru<sup>IV</sup>  $3d_{3/2}$ =285,4 eV). Az A mintában a felületi fém/oxid arány ~2. A 9. táblázat adataiból, és a 17. ábra spektrumillesztéseiből tehát világosan látszik, hogy a Ru minden minta felszínén 0 és +4 oxidációs állapotban is jelen van, bár a Ru<sup>0</sup> mennyisége Ru<sup>IV</sup> mennyiségéhez viszonyítva csökken az oxidációs reakciót követően A→B, C→D átalakulásban egyaránt.

A C minta felületén, a redukció ellenére a Ru<sup>0</sup>/Ru<sup>IV</sup> arány csökkent az A mintán meghatározotthoz képest, ami magyarázható a már korábbi feltevésével, miszerint amint a frissen redukált Ru-Ir/Ti katalizátort levegő éri, a felület részlegesen visszaoxidálódik. Ezért végeztünk in situ redukciót az XPS készülék előkezelő egységében, majd közvetlenül ezt követően vettük fel a spektrumot, és így az A minta felületi Ru<sup>0</sup>/Ru<sup>IV</sup> aránya növekedett (2,09-ről 3,16-ra).

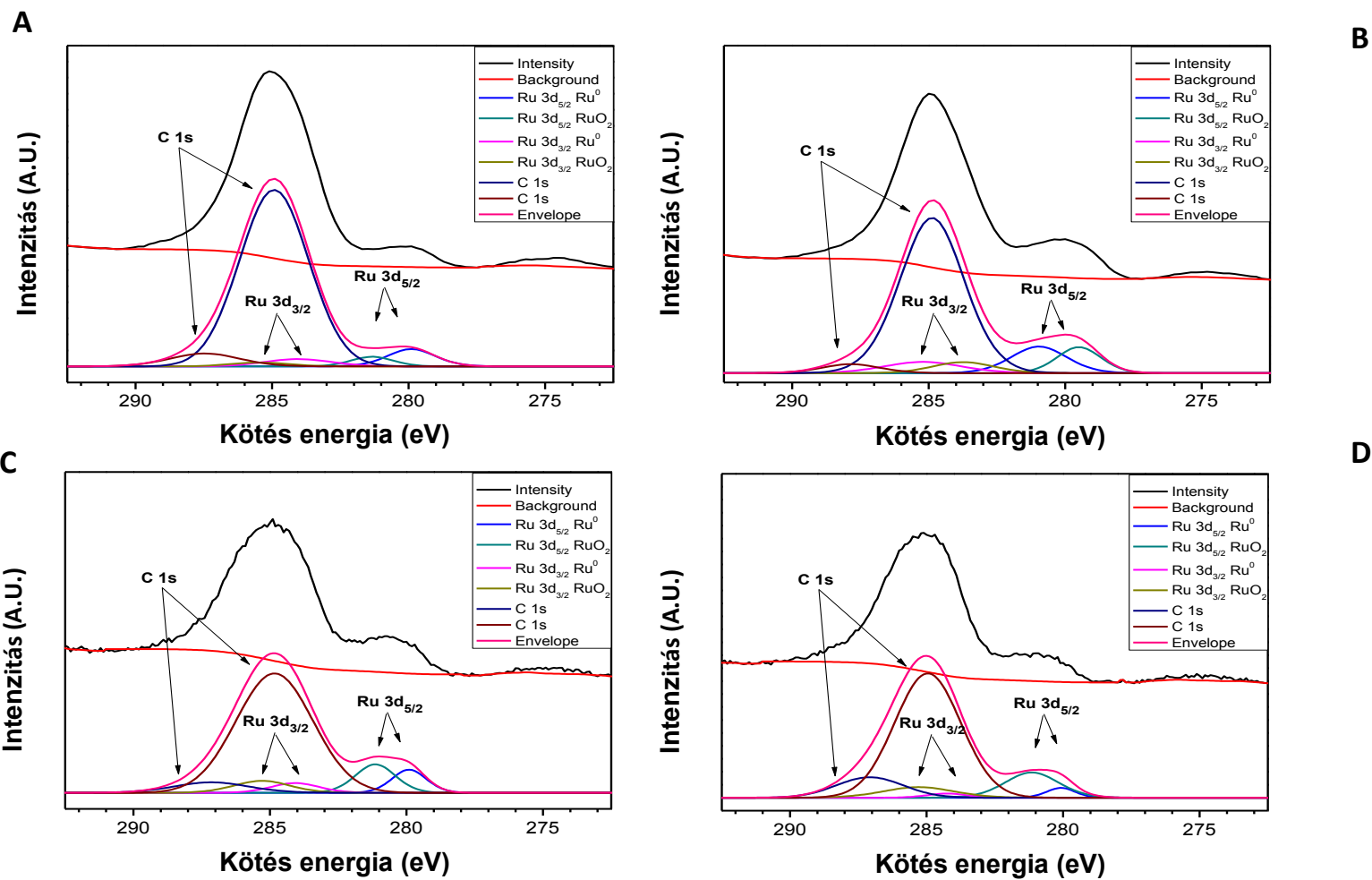
A mért kötési energiák Ir  $4f_{7/2}$ , és Ir  $4f_{5/2}$ -re jellemzőek, ~61 eV és 64 eV (18. ábra), mind a négy katalizátoron azonosítható az irídium fémes és oxid állapota is.

Az XPS spektrum alapján a Ti túlnyomóan oxidként van jelen a minta felszínén (Ti  $2p_{3/2}$  ~458 eV). Az oxidáció nincs látható hatással a Ti oxidációs állapotára.

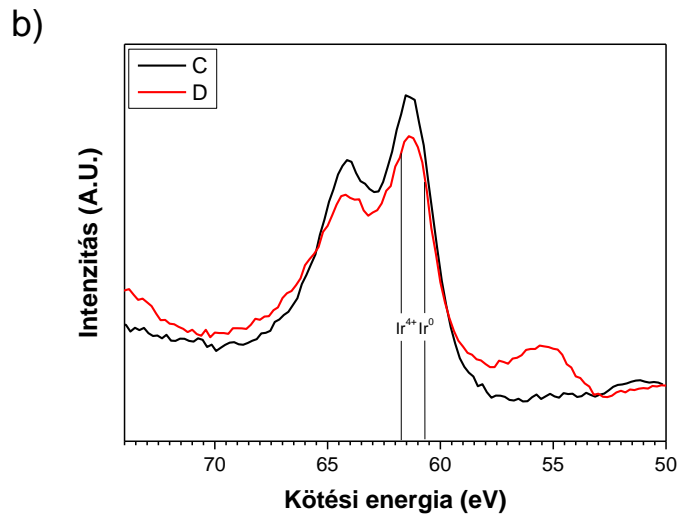
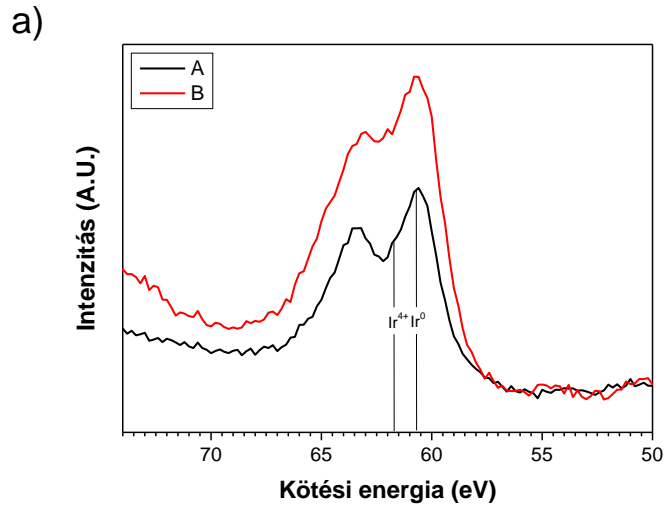
**9. táblázat:** XPS által meghatározott Ru 3d<sub>5/2</sub>, Ir 4f<sub>7/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> pályák kötési energiái (eV), a katalizátorok Ru<sup>0</sup>/Ru<sup>IV</sup>, Ru/Ir, Ru/Ti és Ir/Ti felületi atom arányai **A- D**

Minta	Ru 3d <sub>5/2</sub> csúcs pozíciója		Ir 4f <sub>7/2</sub> csúcs pozíciója (eV)	Ti 2p <sub>3/2</sub> csúcs pozíciója (eV)	Felületi atomi koncentrációk aránya				
	Ru <sup>0</sup> (eV)	Ru <sup>IV</sup> (eV)			Ru <sup>0</sup> /Ru <sup>IV</sup>	Ru/Ir	Ru/Ti	Ir/Ti	C/Ti
<b>A</b>	279,8 * (279,8)	281,2 (281,1)	60,5 (60,5)	457,3 (457,3)	2,09 (1,69)	0,76 (0,70)	5,1×10 <sup>-2</sup> (4,5×10 <sup>-2</sup> )	6,8×10 <sup>-2</sup> (6,4×10 <sup>-2</sup> )	8.39 (6.15)
<b>A</b> <i>In Situ redukált</i> 300 °C-on H <sub>2</sub> -ben	279,9	281,1	60,4 62,0	458,6	3,16	0,60	6,5×10 <sup>-2</sup>	0,11	0.89
<b>B</b>	279,6 * (280,1)	281,0 (281,3)	60,5 (60,7)	457,1 (457,8)	0,78 (0,93)	1,91 (1,27)	0,12 (7,5×10 <sup>-2</sup> )	6,4×10 <sup>-2</sup> (5,9×10 <sup>-2</sup> )	7.50 (5.56)
<b>C</b>	280,0	281,2	61,2	458,1	0,69	0,60	4,9×10 <sup>-2</sup>	8,2×10 <sup>-2</sup>	3.84
<b>D</b>	280,1	281,1	61,2	457,8	0,22	0,94	5,1×10 <sup>-2</sup>	5,4×10 <sup>-2</sup>	4.51

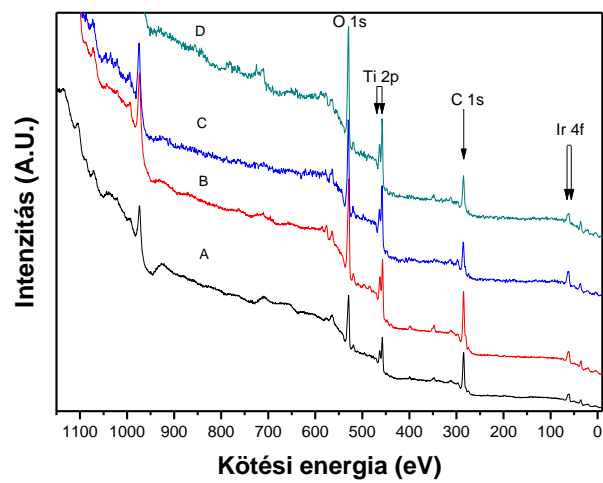
\* a háló másik pontjáról vett minta



17. ábra: Ru 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> komponensek XPS illesztett spektrumai, C 1s átlapolással, A-D mintán



18. ábra: Ir 4f állapotok XPS spektruma, a) A-B, b) C-D minták



19. ábra: Áttekintő XPS spektrum, A-D minták

A 10. táblázatban láthatóak a végrehajtott kísérlettervek eredményei, minden eredmény mellett feltüntettem az illesztett modelltől számolt értékeket, szemléltetve ezzel az illesztés jóságát. A 11. táblázatban láthatóak az egyes paraméterek becsült hatásai, melyeket a Statistica program számolt. A hatások értékei  $\pm 1$  skálán mozognak, ezekből számolhatók a regressziós koefficiensek, melyek már a paraméterek fizikai skáláján mozognak. Az minden esetben egyértelmű volt, hogy a hőmérsékletnek (T) és a reakció időnek van legszignifikánsabb hatása, az oxigén parciális nyomása ( $p_{O_2}$ ) nem bizonyult szignifikáns paraméternek. Optimalizálás esetén a modell redukálása a szignifikancia megállapítása alapján történik, ezt  $p < 0,05$  szinten határoztam meg a terv generálásakor, ám végül nem redukáltam a modellt. A redukációs lépést azért hagytam el, mert a komplex modellel pontosabb az összehasonlítás, ami segíti a kémiai és fizikai jelenségek megértését és részletesebb képet adott.

A redukált, és nem redukált modell illesztésének jósága egyaránt jellemezhető az  $R^2$  értékekkel.  $R^2$  tulajdonképpen a modell okozta eltérés négyzetösszegének és a teljes eltérés négyzetösszegének hányadosa. Jelen esetben mi  $R_{adj}^2$  értékét fogjuk használni, ugyanis ez a hányados figyelembe veszi az illesztett paraméterek számát is. Ez az érték is annál jobb, minél közelebb áll egyhez. A 12. táblázat alján feltüntettük az általunk illesztett modellekre számolt  $R_{adj}^2$  értékeket, amik jónak bizonyultak: minden esetben  $\sim 0,8$  vagy afölötti értékek [144].

A TOC és a redukált katalizátor esetében illesztett TN eredményfelületek közel lineárisnak tekinthetők (20-22. ábra). A KOI modellekre illesztett eredményfelületek nem lineáris összefüggést mutatnak, viszont a kísérletekben alkalmazott paraméter értékeken kívüli tartományban érvényességük megkérdőjelezhető (20-22. ábra). Ez valószínűleg a matematikai illesztés sajátossága, mivel másodfokú összefüggést illesztett a koefficiensekre, így a felületek rendelkeznek maximummal. Ez fizikai-kémiai szempontból nem értelmezhető, mivel egyértelműen nő a konverzió, ha a hőmérsékletet vagy a reakcióidőt növeljük, esetleg telítési értéket érhet el. A 10. táblázatban a kísérleti eredményekkel párhuzamosan számolt értékek azonban jó egyezést mutatnak, s a szórás is elfogadható értéken belül maradt a kiértékelés során, így a modellt adekvátnak tekintjük, a fent említett megkötéssel: leginkább interpolációra használható, extrapolálásra nem alkalmas.

10. táblázat: Mérési eredmények, valamint a kísérletterv alapján illesztett modellek szerinti eredmények

			WO				CWO – „A” katalizátor				CWO – „C” katalizátor					
			Kísérleti		Becsült		Kísérleti		Becsült		Kísérleti		Becsült		Kísérleti	Becsült
T (°C)	pO <sub>2</sub> (bar)	t (h)	Δ KOI	Δ TOC	Δ KOI	Δ TOC	Δ KOI	Δ TOC	Δ KOI	Δ TOC	Δ KOI	Δ TOC	Δ KOI	Δ TOC	Δ TN	Δ TN
190	12	2	<b>0,224</b>	<b>0,102</b>	0,262	0,102	<b>0,406</b>	<b>0,189</b>	0,385	0,166	<b>0,512</b>	<b>0,235</b>	0,459	0,177	<b>0,000</b>	0,028
190	12	4	<b>0,476</b>	<b>0,225</b>	0,508	0,235	<b>0,622</b>	<b>0,362</b>	0,640	0,366	<b>0,590</b>	<b>0,416</b>	0,572	0,374	<b>0,049</b>	0,038
190	20	2	<b>0,233</b>	<b>0,073</b>	0,285	0,071	<b>0,391</b>	<b>0,211</b>	0,369	0,186	<b>0,387</b>	<b>0,128</b>	0,378	0,122	<b>0,000</b>	-0,017
190	20	4	<b>0,544</b>	<b>0,271</b>	0,599	0,274	<b>0,607</b>	<b>0,350</b>	0,598	0,353	<b>0,518</b>	<b>0,335</b>	0,519	0,350	<b>0,068</b>	0,115
210	12	2	<b>0,630</b>	<b>0,364</b>	0,625	0,375	<b>0,631</b>	<b>0,437</b>	0,619	0,428	<b>0,618</b>	<b>0,546</b>	0,630	0,509	<b>0,249</b>	0,213
210	12	4	<b>0,672</b>	<b>0,449</b>	0,670	0,463	<b>0,733</b>	<b>0,578</b>	0,735	0,596	<b>0,630</b>	<b>0,686</b>	0,652	0,670	<b>0,207</b>	0,236
210	20	2	<b>0,537</b>	<b>0,340</b>	0,555	0,344	<b>0,652</b>	<b>0,505</b>	0,613	0,495	<b>0,603</b>	<b>0,458</b>	0,634	0,478	<b>0,077</b>	0,099
210	20	4	<b>0,655</b>	<b>0,489</b>	0,667	0,502	<b>0,701</b>	<b>0,613</b>	0,702	0,630	<b>0,618</b>	<b>0,636</b>	0,684	0,671	<b>0,260</b>	0,244
180	16	3	<b>0,314</b>	<b>0,056</b>	0,250	0,058	<b>0,402</b>	<b>0,166</b>	0,408	0,183	<b>0,259</b>	<b>0,004</b>	0,305	0,038	<b>0,000</b>	-0,018
220	16	3	<b>0,667</b>	<b>0,574</b>	0,681	0,559	<b>0,733</b>	<b>0,732</b>	0,747	0,722	<b>0,700</b>	<b>0,703</b>	0,641	0,691	<b>0,289</b>	0,295
200	8	3	<b>0,613</b>	<b>0,306</b>	0,607	0,295	<b>0,656</b>	<b>0,383</b>	0,652	0,385	<b>0,627</b>	<b>0,388</b>	0,652	0,454	<b>0,158</b>	0,159
200	24	3	<b>0,671</b>	<b>0,306</b>	0,628	0,303	<b>0,579</b>	<b>0,437</b>	0,604	0,440	<b>0,640</b>	<b>0,442</b>	0,603	0,399	<b>0,134</b>	0,122
200	16	1	<b>0,293</b>	<b>0,134</b>	0,266	0,135	<b>0,286</b>	<b>0,149</b>	0,322	0,179	<b>0,447</b>	<b>0,206</b>	0,463	0,236	<b>0,016</b>	0,023
200	16	5	<b>0,649</b>	<b>0,440</b>	0,625	0,426	<b>0,683</b>	<b>0,538</b>	0,667	0,514	<b>0,655</b>	<b>0,632</b>	0,626	0,625	<b>0,196</b>	0,177
200	16	3	<b>0,589</b>	<b>0,318</b>	0,557	0,295	<b>0,610</b>	<b>0,395</b>	0,630	0,398	<b>0,603</b>	<b>0,499</b>	0,619	0,454	<b>0,110</b>	0,099
200	16	3	<b>0,565</b>	<b>0,286</b>	0,557	0,295	<b>0,612</b>	<b>0,392</b>	0,630	0,398	<b>0,620</b>	<b>0,391</b>	0,619	0,454	<b>0,085</b>	0,099
200	16	3	<b>0,566</b>	<b>0,293</b>	0,557	0,295	<b>0,649</b>	<b>0,401</b>	0,630	0,398	<b>0,646</b>	<b>0,450</b>	0,619	0,454	<b>0,115</b>	0,099

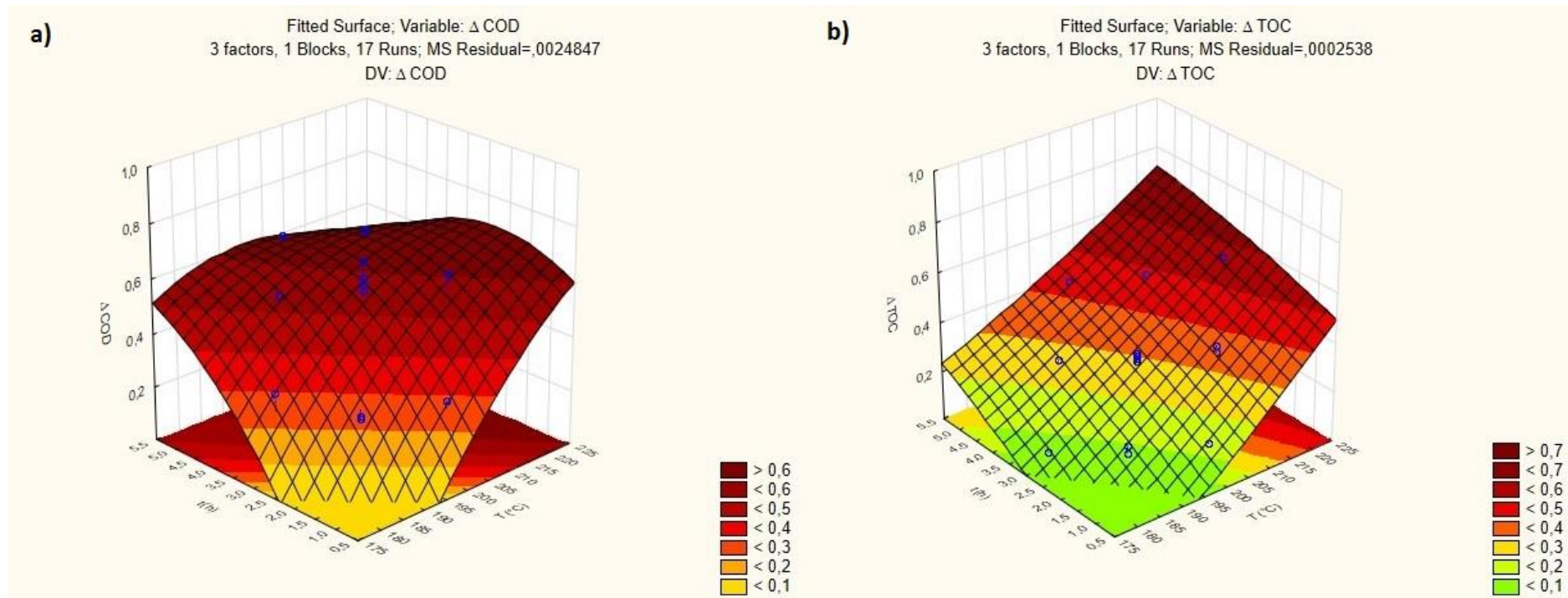
**11. táblázat:** A kísérletterv kiértékelésével kapott, becsült hatások („estimated effects”) (Mean/Interc: tengelymetszet, L: lineáris hatás, Q: négyzetes hatás, by: kölcsönhatás, (1), (2), (3): független paraméterek (T, pO<sub>2</sub>, t) sorszám)

	CWO – A katalizátor (Δ KOI)		CWO – A katalizátort (Δ TOC)		CWO – C katalizátor (Δ KOI)		CWO – C katalizátor (Δ TOC)		CWO – C katalizátor (Δ TN)		WO (Δ KOI)		WO (Δ TOC)	
	Effect	p	Effect	p	Effect	p	Effect	p	Effect	p	Effect	p	Effect	p
Mean/Interc.	0,630352	0,000000	0,398170	0,000000	0,618633	0,000000	0,454171	0,000002	0,099347	0,000990	0,556638	0,000000	0,294774	0,000000
(1)T (°C)(L)	0,169417	0,000011	0,269211	0,000000	0,168034	0,000345	0,326299	0,000009	0,156579	0,000032	0,215662	0,000055	0,250820	0,000000
T (°C)(Q)	-0,026338	0,100310	0,027073	0,039787	-0,072664	0,017892	-0,044881	0,128618	0,019572	0,236238	-0,045574	0,084135	0,006917	0,371237
(2)pO <sub>2</sub> (bar)(L)	-0,024272	0,156953	0,027418	0,053398	-0,024506	0,377002	-0,027171	0,374761	-0,018542	0,301459	0,010474	0,686894	0,003917	0,638011
pO <sub>2</sub> (bar)(Q)	-0,001199	0,933756	0,007364	0,515072	0,004337	0,859491	-0,013757	0,613798	0,020533	0,216279	0,030340	0,222301	0,002163	0,773842
(3)t (h)(L)	0,172452	0,000010	0,167321	0,000002	0,081546	0,016414	0,194597	0,000256	0,077375	0,002328	0,179323	0,000178	0,145638	0,000000
t (h)(Q)	-0,067839	0,001805	-0,025946	0,046402	-0,037041	0,160747	-0,012005	0,658934	0,000372	0,981067	-0,055455	0,044232	-0,007210	0,352529
1L by 2L	0,004824	0,830087	0,023246	0,206876	0,042194	0,288574	0,012419	0,768248	-0,034577	0,184784	-0,046542	0,228220	-0,000045	0,996905
1L by 3L	-0,070049	0,014355	-0,016198	0,364751	-0,045553	0,255027	-0,017588	0,677446	0,006122	0,802042	-0,100593	0,024549	-0,022051	0,091187
2L by 3L	-0,013127	0,563521	-0,016665	0,351925	0,013883	0,716753	0,015923	0,706155	0,061111	0,035443	0,033745	0,370258	0,035000	0,017160

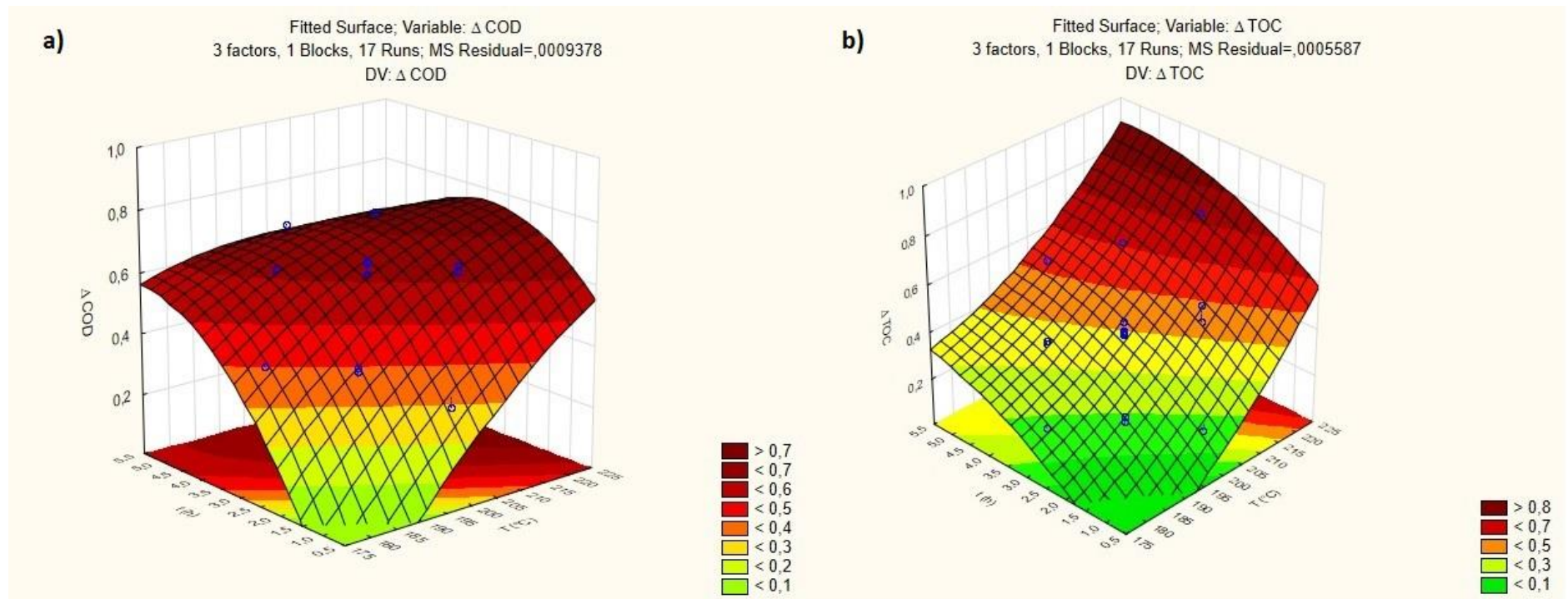
**12. táblázat:** Az illesztett modellek számított koefficiensei (Mean/Interc: tengelymetszet, L: lineáris hatás, Q: négyzetes hatás, by: kölcsönhatás, (1), (2), (3): független paraméterek (T, pO<sub>2</sub>, t) sorszámja)

	WO		CWO – A katalizátor		CWO – C katalizátor		
	$\Delta$ KOI	$\Delta$ TOC	$\Delta$ KOI	$\Delta$ TOC	$\Delta$ KOI	$\Delta$ TOC	$\Delta$ TN
<b>Mean/Interc</b>	-15,6885	-1,52479	-8,84361	3,100941	-15,3953	-12,1220	1,702087
<b>(1)t (h)(L)</b>	1,1945	0,24495	1,01648	0,356810	0,5797	0,2773	-0,145863
<b>t (h)(Q)</b>	-0,0277	-0,00360	-0,03392	-0,012973	-0,0185	-0,0060	0,000186
<b>(2)pO<sub>2</sub>(bar)(L)</b>	0,0747	-0,01469	-0,00897	-0,055803	-0,1181	-0,0267	0,040676
<b>pO<sub>2</sub> (bar)(Q)</b>	0,0009	0,00007	-0,00004	0,000230	0,0001	-0,0004	0,000642
<b>(3)T (°C)(L)</b>	0,1263	0,00202	0,07069	-0,042905	0,1521	0,1062	-0,025317
<b>T (°C)(Q)</b>	-0,0002	0,00003	-0,00013	0,000135	-0,0004	-0,0002	0,000098
<b>1L by 2L</b>	0,0042	0,00438	-0,00164	-0,002083	0,0017	0,0020	0,007639
<b>1L by 3L</b>	-0,0050	-0,00110	-0,00350	-0,000810	-0,0023	-0,0009	0,000306
<b>2L by 3L</b>	-0,0006	0,00000	0,00006	0,000291	0,0005	0,0002	-0,000432
<b>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></b>	0,90039	0,98814	0,94626	0,97884	0,78686	0,91445	0,87772

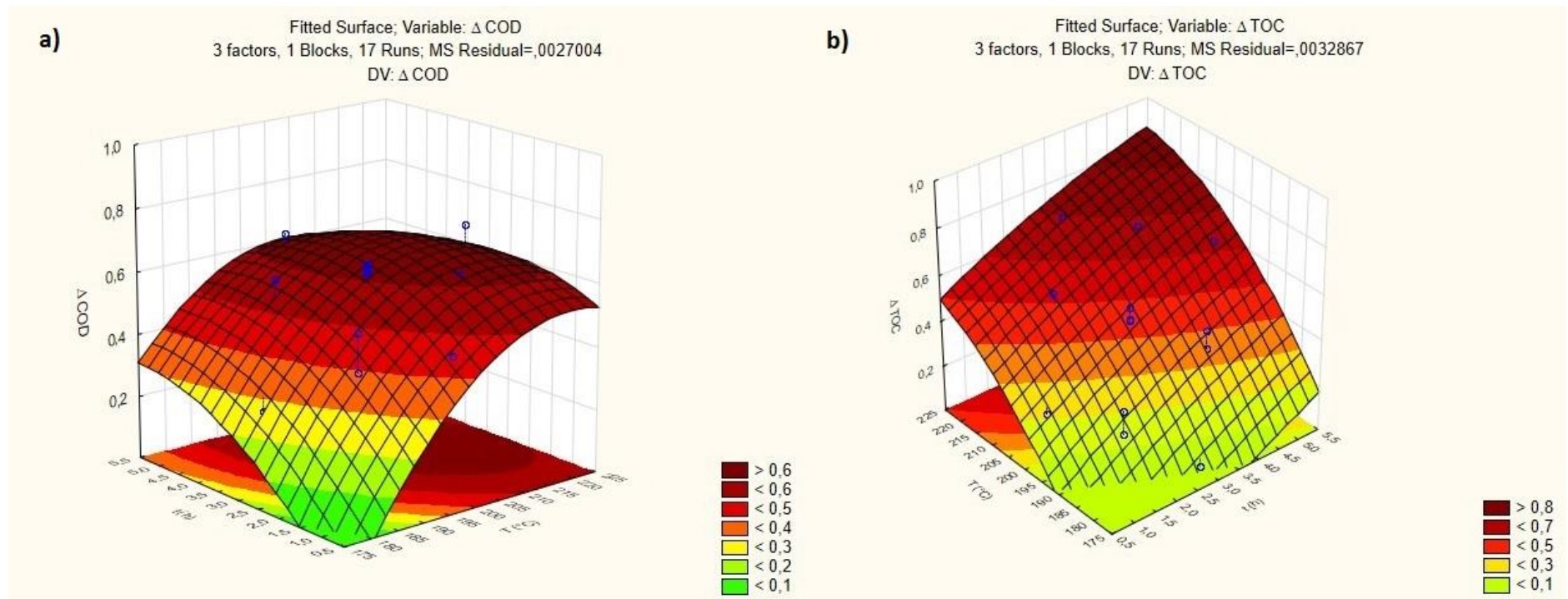
A könnyebb, valamint részletekbe menő értelmezhetőség és összehasonlítás miatt metszeti ábrákat készítettem az eredményfelületekből. Ezek a 24-25. ábrán láthatóak. A mérési tartomány köztes hőmérsékletén, T=190 °C, valamint pO<sub>2</sub>=16 bar nyomáson rögzítettem a körülményeket, és a reakcióidő függvényében ábrázoltam az eredményfelületeket leíró összefüggésekkel a  $\Delta$ KOI, valamint a  $\Delta$ TOC konverziókat. Nagyon jól látható, hogy az általános oxidációs sebesség, melyet a  $\Delta$ KOI görbék fejeznek ki, egyértelműen nagyobb, mint a teljes mineralizáció sebessége. Ez azt jelenti, hogy egyik katalizátoron sem szelektíven képződik a CO<sub>2</sub> és a N<sub>2</sub>, stabil köztitermékek vannak jelen az oldatban a reakció során. Ezt támasztja alá a 23. ábra  $\Delta$ TN görbéje is, a TN konverzió a kísérleti paraméterek között nem éri el a 30%-ot. A hőmérséklet emelésével ez a különbség eltűnni látszik.



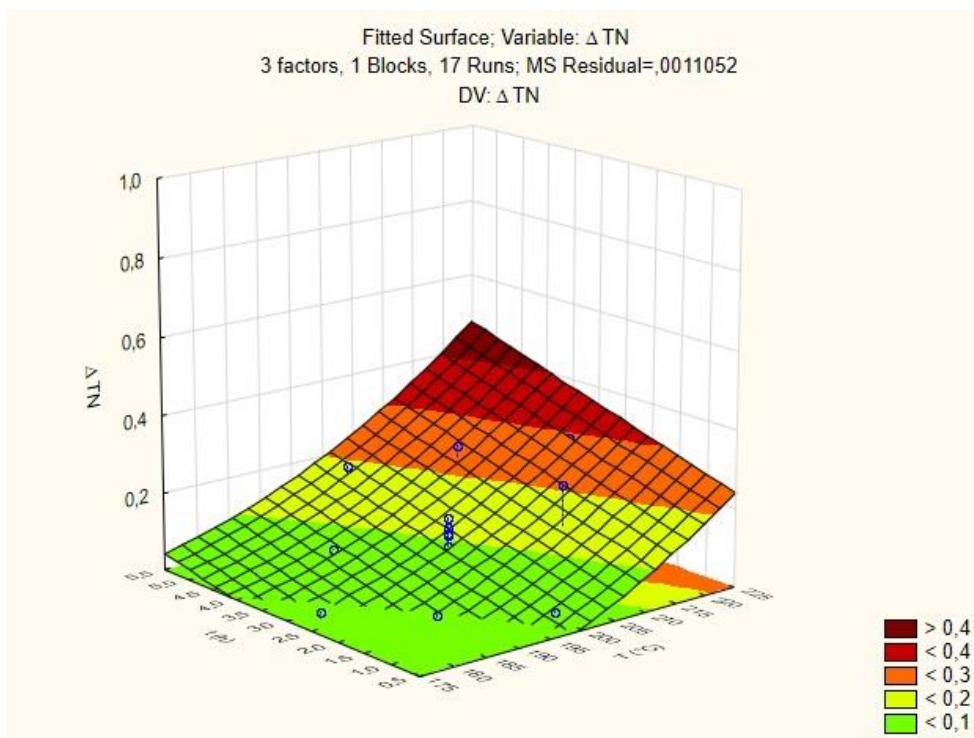
**20. ábra:** Illesztett eredményfelületek a 12. táblázat koefficiensei alapján a)  $\Delta$ KOI ( $\Delta$ COD), valamint b)  $\Delta$ TOC változók paraméter függésére (a kék pontok a kísérleti módon meghatározott pontokat jelentik, melyek alapján az illesztés történt)



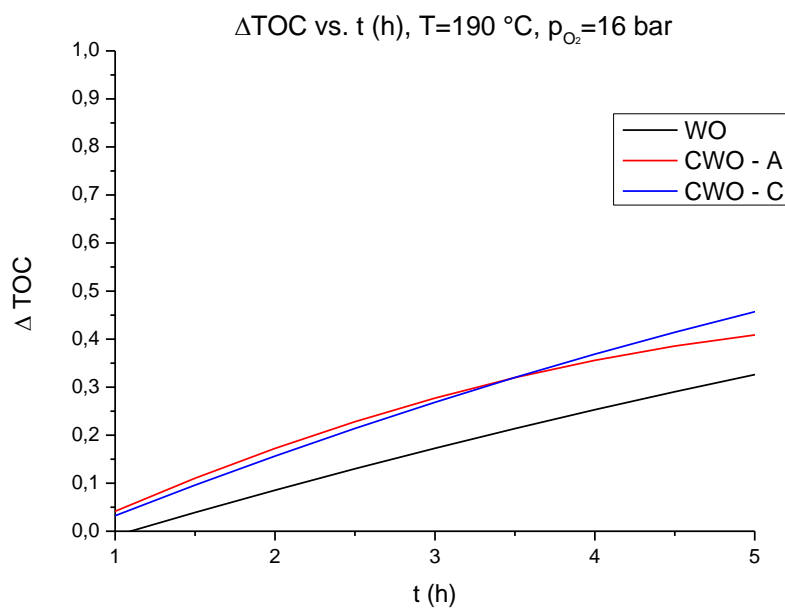
**21. ábra:** Illesztett eredményfelületek a 12. táblázat koefficiensei alapján a)  $\Delta$ KOI ( $\Delta$ COD), valamint b)  $\Delta$ TOC változók paraméter függésére (a kék pontok a kísérleti módon meghatározott pontokat jelentik, melyek alapján az illesztés történt)



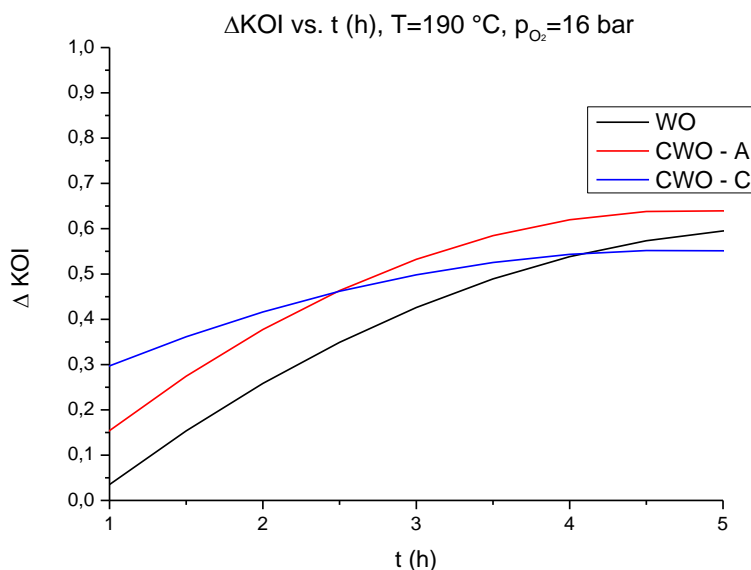
**22. ábra:** Illesztett eredményfelületek a 12. táblázat koefficiensei alapján a)  $\Delta$ KOI ( $\Delta$ COD), valamint b)  $\Delta$ TOC változók paraméter függésére (a kék pontok a kísérleti módon meghatározott pontokat jelentik, melyek alapján az illesztés történt)



**23. ábra:** Illesztett eredményfelület a 12. táblázat koefficiensei alapján a  $\Delta TN$  változó paraméter függésére



**24. ábra:** A  $\Delta TOC$  eredményfelületek metszeti ábrázolása a reakcióidő függvényében, 190 °C-on, és 16 bar oxigén nyomáson, mindhárom vizsgált esetben: WO, CWO A, valamint CWO C katalizátorral



**25. ábra:** A  $\Delta KOI$  eredményfelületek metszeti ábrázolása a reakcióidő függvényében, 190 °C-on, és 16 bar oxigén nyomáson, mindhárom vizsgált esetben: WO, CWO A, valamint CWO C katalizátorral

A 24. ábra görbéi mutatják, hogy a  $\Delta TOC$  értékek jóval nagyobbak katalitikus reakciók esetén; A és C katalizátor mineralizáció sebességét növelő hatása itt jól látható. A két katalizátor viszont nehezen különíthető el, nem mutatkozik aktivitásbeli különbség a nemesfém-oxid és a nemesfém között.

A  $\Delta KOI$  görbéket együtt ábrázoló 25. ábra már összetettebb képet mutat: úgy tűnik, mintha az általános oxidáció sebessége a reakció egyes periódusaiban más sorrend felállítását igényelné. A reakció kezdeti szakaszán ( $t < 2,5$  h) a C katalizátoron legnagyobb az oxidáció sebessége, majd ezt követi A katalizátor, és a termikus reakció a leglassabb. Ez a sorrend a következő ( $t > 2,5$  h) szakaszban megváltozik:  $A > C > WO$ . Látható, hogy a KOI konverzió sebessége 190 °C-on csökken C katalizátoron a reakció előrehaladtával. Ez nagyobb hőmérsékleten nem jellemző, így ez a köztitermékek erős adszorpciójának tudható be, ami nagyobb hőmérsékleten már nem kedvezményezett. Azonban a KOI konverzió különbség nem nevezhető igazán jelentősnek, hiszen a KOI-t eleve nagyobb szórással tudjuk mérni, mint a TOC-t, mivel a használt standard módszer rendkívül sok hígítási és egyéb csepphiba lehetőséget hordoz, valamint a DMF oxidációjában keletkező termékek igen illékonyak.

A mineralizáció sebessége 200 °C-ig egyértelműen a katalitikus reakciókban a nagyobb a termikushoz képest, de ez a különbség 220 °C környékén már nem tapasztalható.

Az anyagvizsgálat és a katalitikus aktivitást leíró tesztreakciók eredményei alapján a következő megállapításokra jutottam. Az általam használt Ru-Ir/Ti monolit háló mind redukált, mind oxid formájában aktív katalizátornak mutatkozott DMF vizes oldatának nedves oxidációjában. A kísérletsorozatok elvégzése után (~55 óra) nem tapasztaltuk az aktív komponens kioldódását, a fémtartalom csökkenés a PGAA módszer mérési hibáján belül maradt. Mindkét katalizátor stabilnak bizonyult, bár néhány apró, mechanikai sérülés már ennyi idő után is felfedezhető volt a felszínen (SEM képek). Látható, hogy a robusztus titánhálóra felvitt nemesfém ellenállóbb a nedves oxidációs körülmények között, mint a hasonló aktív komponensű cirkónium-oxid- vagy titán-dioxid-hordozós, por katalizátorok. Aktivitásuk is összemérhető, ugyanis a Grosjean és kollégái által legaktívabbnak ítélt, Ru tartalmú katalizátoron  $4 \text{ mg TOC}/(1 \text{ x mg nemesfém-tartalom x óra})$  átalakulást értek el [90], addig az általam használt hálókra  $\sim 0,7 \text{ mg TOC}/(1 \text{ x mg nemesfém-tartalom x óra})$  értéket számoltam. Ez igen jó, azt is figyelembe véve, hogy az irodalomban közölt por alakú katalizátor fajlagos felülete legalább 2 nagyságrenddel nagyobb a monolit hálónál, mivel annak tulajdonképpen csak a geometriai felszíne hasznosul, nem porózus. Fontos megállapítás, hogy a katalizátorok felszínén a Ru és az Ir frissen, és használat után is jelen vannak oxid és fémes állapotban egyaránt (XPS spektrumok), arányaik változnak az oxidációs reakció körülményei között, de a reakció alatt mind oxidációjuk, mind redukciójuk megfigyelhető. A katalitikus reakcióban fontos szerepet betöltő felszíni réteg tehát kettős tulajdonságú, függetlenül a kiindulási állapotától. Ez magyarázhatja az elhanyagolható aktivitásbeli különbséget is az eredeti oxidos és a redukált katalizátor között [145].

### 4.3 Nemesfém réteggel borított titánháló katalizátorok aktivitásának vizsgálata paracetamol oxidációjában

A DMF oxidációjában mutatott meggyőző stabilitás, valamint aktivitás miatt további elektródhálók katalitikus aktivitását teszteltem. A gyártótól Pt-, Pt-Ir-, valamint egyfémű Ru-háló is beszerezhető, így ezek katalitikus aktivitását is megvizsgálhattam nedves oxidációs reakciókban. A Pt szintén bőséges irodalommal rendelkezik a CWAO rendszerekben, rendkívül jó szelektivitást tulajdonítanak neki *N*-tartalmú vegyületek oxidációjában. Emiatt választottunk ismét modell vegyületnek a *N* atomot is tartalmazó PAR-t. A PAR CWO reakcióiról azonban nem találtam részletes tanulmányokat. Általában AOP módszerekkel kezelik, mint a szennyvíz elfolyókban megjelenő, kis koncentrációjú szennyeződést.

**13. táblázat:** A vizsgált nemesfém katalizátorok, nemesfém-tartalmuk m/m%-ban, PGAA méréssel meghatározva (titánháló, különböző fedőrétegekkel: **PT** – platina tartalmú felületi réteg, **IR** – irídium tartalmú felületi réteg, **RU** – ruténium tartalmú felületi réteg, **PTIR** – platina és irídium tartalmú felületi réteg, **RUIR** – ruténium és irídium tartalmú felületi réteg)

	$m_{\text{katalizátor}}$ [g]	<b>Pt</b> [m/m%] (±0,04)	<b>Ru</b> [m/m%] (±0,04)	<b>Ir</b> [m/m%] (±0,04)	$\Sigma$ nemesfém [m/m%] (±0,04)	$\Sigma$ nemesfém- tartalom a mintában [mg]
<b>PT</b>	1,689	1,14 (0,88)**	0	0,08 (0,09)**	1,22	20,7
<b>IR</b>	1,950	0	0	0,75	0,76	14,8
<b>RU</b>	1,930	0	0,41 (0,47)**	0	0,41	7,9
<b>PTIR</b>	1,829	0,53	0	0,12	0,65	11,9
<b>RUIR*</b>	2,172	0	0,19	0,37	0,56	12,1

\*a RUIR katalizátor megegyezik a korábbiakban **A**-val jelölt, és részletesen karakterizált háló egy darabjával [145], 4.2. fejezet, így néhány adatot természetesen itt is felhasználtunk, \*\* fém-tartalom m/m%-ban, >100 h használatot követően, T=150 °C,  $\Sigma p=31$  bar

Összesen 5 katalizátor aktivitását teszteltem a PAR oxidációjában. A két legaktívabb katalizátort kiválasztottam, és hosszabb idejű mérésekben a stabilitásukat is teszteltem (ezek a mérések összesen 100 órák voltak, eredményeiket a későbbiekben részletesen tárgyalom). A hosszú idejű mérések eredményeit igyekeztem a kiindulási katalizátoroké mellett feltüntetni, a könnyebb összehasonlíthatóság miatt. Ezek részletes értékelését a fejezet utolsó részében tárgyalom.

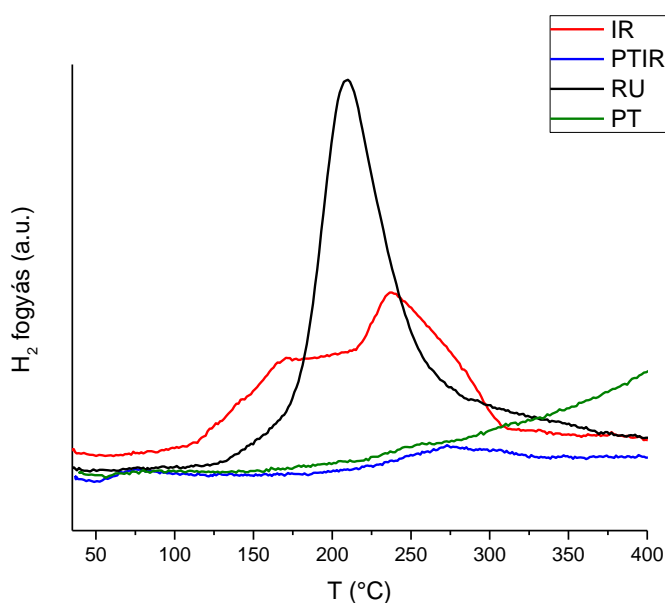
A teljes nemesfém mennyisége egy-egy mintán 0,41-1,22 m/m%-nak adódott a PGAA mérések szerint. Legnagyobb fémtartalma a PT jelzésű, egyfémű platina katalizátornak volt (13. táblázat). Mint már korábban említettem, a Pt elektrokémiai leválasztással kerül felvitelre a titánháló felületére, így valószínűleg ennek köszönhetően érhető el vastagabb, homogén fémréteg a felszínen. A PTIR katalizátor 0,12 m/m%-nyi irídiumot tartalmazott ~4,5-szer ennyi Pt mellett. Még az egyfémű hálóként vásárolt PT is tartalmaz 0,08 m/m%-nyi irídiumot, ez valószínűleg az előállítás során használt Pt prekursor kísérőeleme, így kerülhetett a hálót alkotó komponensek közé. A RU katalizátor egyfémű, Ru bevonattal rendelkezik méréseink szerint. A használt RU minta néhány század százalékkal nagyobb mennyiségű fémtartalma valószínűleg a mintavételezésből adódhat; kevésbé sérült a háló daraboláskor.

**14. táblázat:** Fajlagosan fogyott hidrogén és csúcsmaximumokhoz tartalmazó hőmérsékletek a TPR mérések alapján

<b>Katalizátor</b>	<b>Max. T [°C]</b>	<b>A specifikus hidrogén fogyás, (0 °C, 1 bar) [cm<sup>3</sup>/g minta]</b>
<b>IR</b>	~170 237	1,37
<b>RUIR*</b>	210	1,39
<b>PTIR</b>	78 274	0,03 0,13
<b>PT</b>	-	-
<b>RU</b>	210	1,93
<b>RU használt ** (&gt;100 h)</b>	161	2,09
<b>PT használt ** (&gt;100 h)</b>	76 264	0,01 0,05

\*a RUIR katalizátor megegyezik a korábbiakban A-val jelölt, és részletesen karakterizált háló egy darabjával [145], 4.2. fejezet, így néhány adatot természetesen itt is felhasználtunk, \*\* >100 h használatot követően, T=150 °C, Σp=31 bar

Hasonló anyagvizsgálati eljárásokat használtam az 5 katalizátor összevetésére, mint az előző fejezetben az **A** és **C** katalizátorok esetében. Minden mérést előkezelés nélkül végeztem, úgy jellemeztem a katalizátorokat, amilyen formában a gyártótól érkeztek. Egyaránt igyekeztem tömbi és felületi tulajdonságaikat is vizsgálni. A TPR mérések azt mutatták, hogy míg a RU és az IR katalizátor aktív komponensei nagyrészt oxid formában vannak jelen, a PT, PTIR katalizátorok nemesfém-tartalma fémes állapotú. A redukációs folyamatok 300 °C alatt játszódnak le a katalizátor felszínén. A RU-nál egy, karakterisztikus redukációs csúcs látható, míg IR esetében a görbe két lokális maximummal rendelkezik, egy kisebb és egy nagyobb hőmérsékletűvel (26. ábra).



**26. ábra:** A kiindulási katalizátorok TPR görbéi, használat előtt

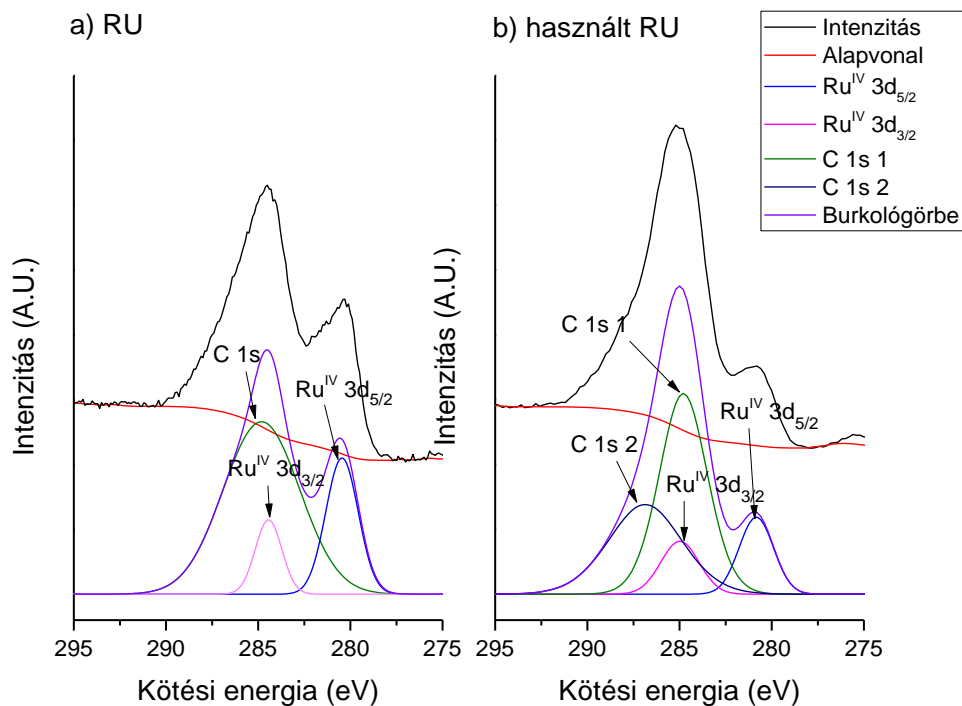
XPS spektrumokat szintén előkezelés nélkül vettünk fel, a használt katalizátorokon sem végeztünk sem kalcinálást, sem más előkezelő lépést a spektrum felvétele előtt (az áttekintő spektrumok a Függelék F1-F6. ábráin láthatók). Az eredményeket a 15. táblázatban foglaltam össze. A Ti minden minta felszínén oxidként van jelen, és nincs különösebb változás az oxidációs állapotában a reakciókat követően sem. Hasonló jelenséget tapasztaltunk, mint a Ru-Ir/Ti háló korábbi, egyedüli vizsgálatakor: majdnem minden nemesfém komponens jelen van oxid és fémes állapotban is a minták felszínén. Ez alól kivételt képez az egyfémes ruténium katalizátor: a RU

mintán jól elkülöníthetően csak oxid állapotú Ru kötési energiájának megfelelő csúcsokat tudunk illeszteni (29. *ábra*). Pt jelenlétében a PT és PTIR katalizátoron az irídium is inkább nagyobb oxidációs állapothoz társítható a kötési energia alapján (30-31. *ábra*), egyfémű Ir esetén mindkét oxidációs állapot megkülönböztethető (32. *ábra*). Ir esetében nem teljesen egyértelműen különíthetőek el a detektált oxidációs állapotok a Pt mellett, mivel a fémű Ir-ra jellemző 60,9 eV-nál valamivel nagyobb kötési energiákat tapasztaltunk, melyek azonban még igen közel esnek ehhez az értékhez. A PTIR és használt PT esetében számolt kiugró Pt/Ti (Ir/Ti) atomi arány az XPS mérés erős pozíció függésének tudható be: mivel a Pt nagyon homogén rétegben borítja a titán felületét, így számos olyan pont van a hálón, ahol a titán jele, nagy feleslegének ellenére is, gyengén detektálható.

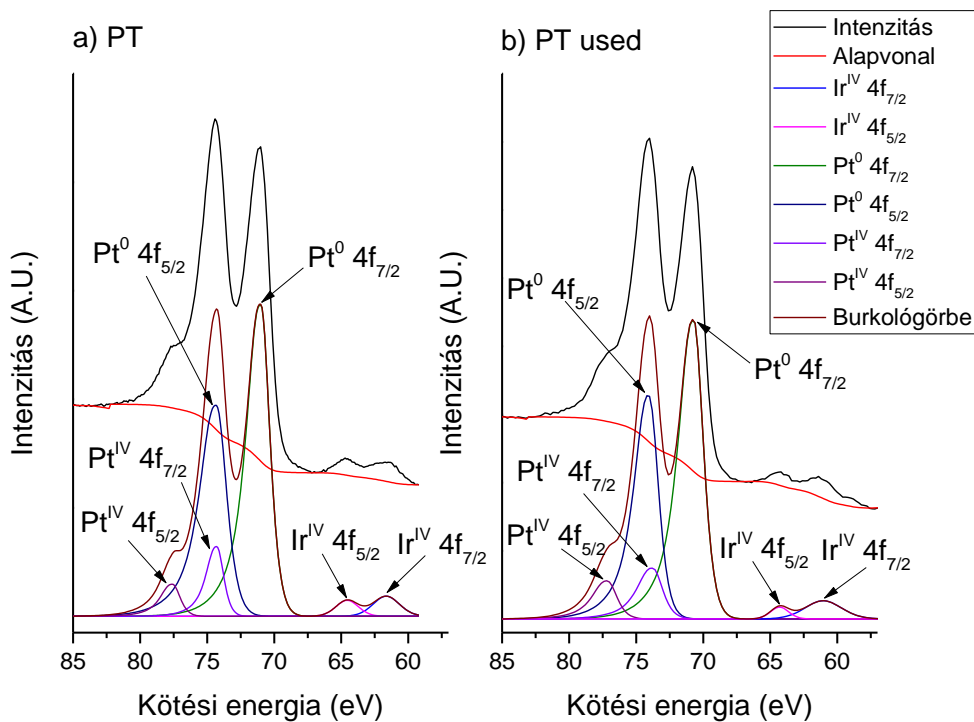
**15. táblázat:** XPS kötési energiák (eV), felületi atom-arányok a katalizátorokon, használat előtt, és néhány esetben használatot követően

				Csúcspozíció (eV)		Atomi koncentráció arányok	
Katalizátor minta	Ti 2p <sub>3/2</sub> csúcs pozíciója (eV)	Nemesfém komponens (M)	M <sup>0</sup> (Pt, Ir: 4f <sub>7/2</sub> , Ru: 3d <sub>5/2</sub> )	M <sup>IV</sup> (Pt, Ir: 4f <sub>7/2</sub> , Ru: 3d <sub>5/2</sub> )	M <sup>0</sup> /M <sup>IV</sup>	M/Ti	
RUIR*	457,3	Ru	279,8	281,2	2,1	0,1	
		Ir	60,5	-	-	0,1	
IR	457,5	Ir	60,1	62,1	7,3	3,3	
PTIR	459,2	Pt	71,2	-	-	15,2	
		Ir	-	61,3	-	3,5	
RU	458,9	Ru	-	281,2	-	0,1	
RU (használt)**	458,1	Ru	-	280,6	-	0,1	
PT	458,9	Pt	71,0	74,3	7,0	1,6	
		Ir	-	61,6	-	0,10	
PT (használt)**	458,5	Pt	70,7	73,8	5,8	17,8	
		Ir	-	61,1	-	1,0	

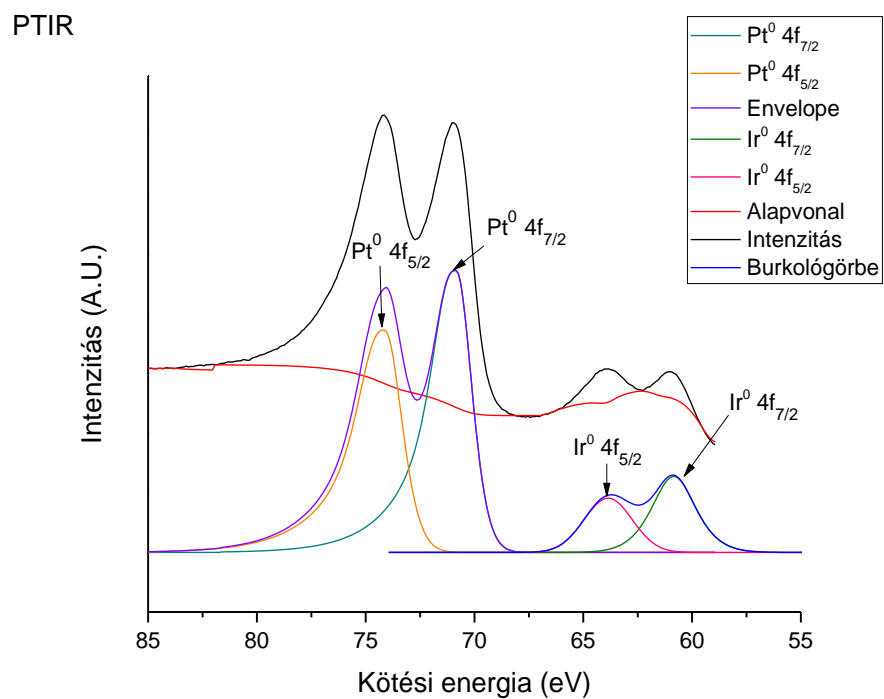
\*a RUIR katalizátor megegyezik a korábbiakban A-val jelölt, és részletesen karakterizált háló egy darabjával [145], 4.2. fejezet, így néhány adatot természetesen itt is felhasználtunk, \*\* >100 h használatot követően, T=150 °C, Σp=31 bar



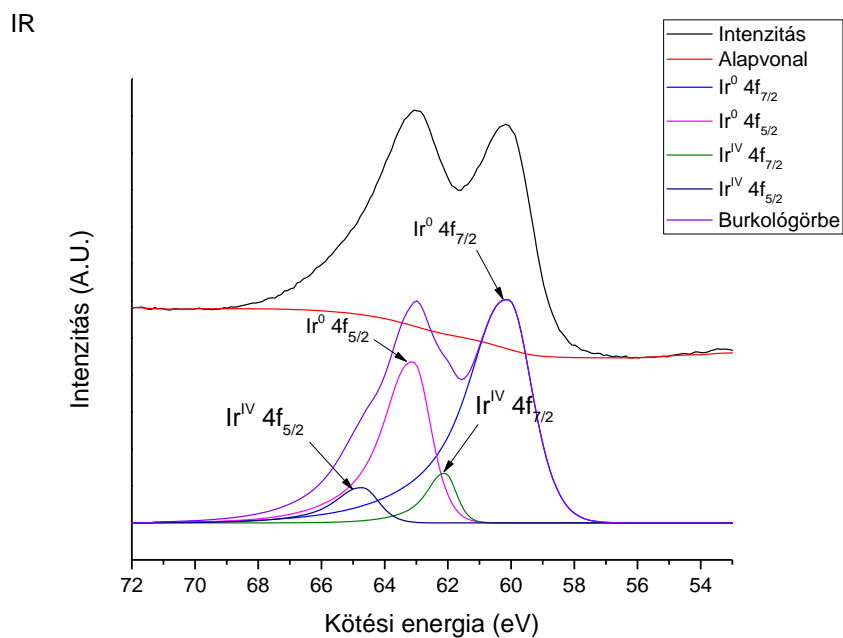
**27. ábra:** XPS spektrumok és csúcs illesztések a Ru 3d pályák jeleire, a) RU eredeti, friss és b) RU (használt, > 100 h) katalizátorok esetében



**28. ábra:** XPS spektrumok és csúcs illesztések a Pt 4f és Ir 4f pályák jeleire, a) PT eredeti, friss és b) PT (használt, > 100 h) katalizátorok esetében

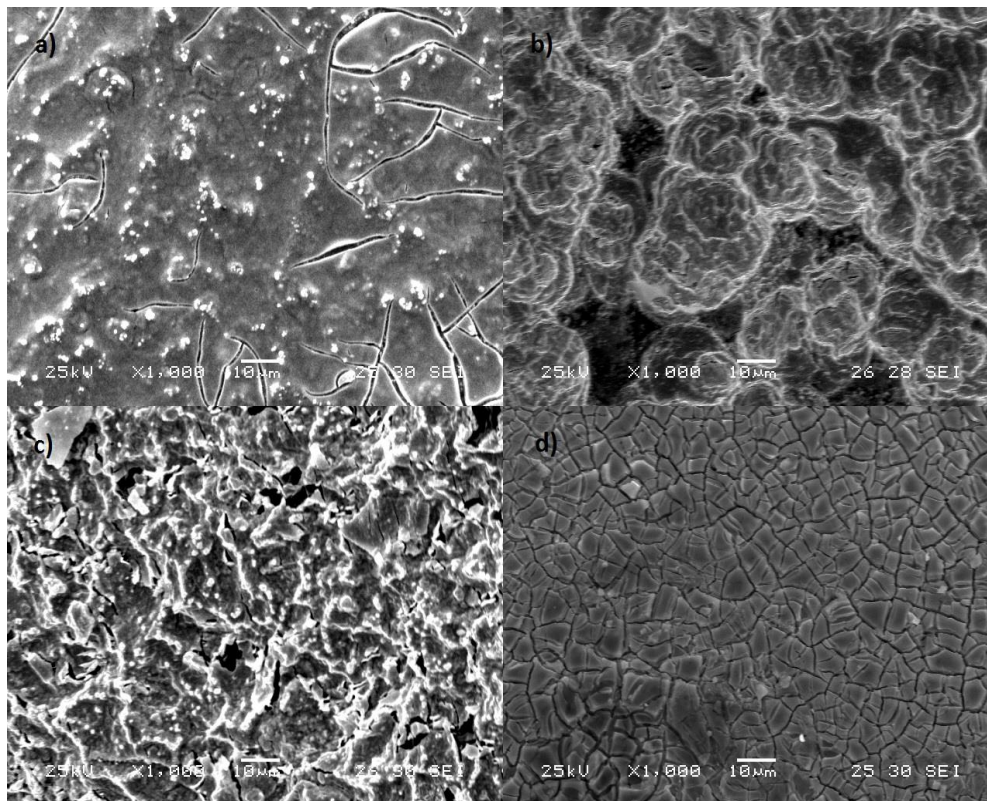


**29. ábra:** XPS spektrumok és csúcs illesztések a Pt 4f és Ir 4f pályák jeleire, PTIR eredeti, friss katalizátor esetében



**30. ábra:** XPS spektrumok és csúcs illesztések Ir 4f pályák jeleire (Ir<sup>0</sup>, Ir<sup>IV</sup>), IR eredeti, friss katalizátor esetében

A minták számos pontján elvégzett EDX analízis alapján mindegyik minta homogén összetételű. Az elemek egymáshoz viszonyított arányai jó egyezést mutatnak a PGAA eredmények elemarányaival. A RU és RUIR felületi morfológiája analóg (31. ábra, ill. korábbi, 4.2. fejezet, 11. ábra). A szigetek egyértelműen a ruténium tartalomnak tulajdoníthatók, mivel egyfémű irídium esetében nem alakulnak ki (31. ábra, a)). A PT monolit katalizátor felszíne más szerkezetet mutat, gömbölyded kristályok borítják a felszínt, emiatt a Ti jele nem csak az XPS, de az EDX analízis során is gyengébben detektálható (16. táblázat). A PTIR katalizátor felülete ismét más szerkezetű. A különbség oka a PT mintához képest az eltérő előállítás lehet, ugyanis a kétfémű PTIR esetében ismét fémsóból történő preparálást feltételeztem, nem pedig elektrokémiai leválasztást.



**31. ábra:** SEM képek a katalizátorok felszínéről: **a)** IR, 1000x nagyítás, **b)** PT, 1000x nagyítás, **c)** PTIR, 1000x nagyítás, **d)** RU, 1000x nagyítás

**16. táblázat:** Elemi összetétel m/m%-ban megadva a SEM-EDX analízis alapján, 1000x nagyítású felvételekről

<b>Katalizátor minták</b>	<b>C</b> [m/m%]	<b>O</b> [m/m%]	<b>Ti</b> [m/m%]	<b>Ru</b> [m/m%]	<b>Ir</b> [m/m%]	<b>Pt</b> [m/m%]
<b>PT</b>	0.3	1.5	22.1	0.0	3.3	72.8
<b>PT, használt (&gt;100 h)</b>	0.0	0.4	14.2	0.0	4.5	81.0
<b>RU</b>	1.7	22.2	40.1	32.1	0.7	0.7
<b>RU, használt (&gt;100 h)</b>	1.5	16.5	46.9	33.6	0.6	0.9
<b>IR</b>	0.4	9.0	3.3	0.7	47.8	0.0
<b>PTIR</b>	1.5	1.8	7.3	0.1	17.8	71.5
<b>RUIR*</b>	4.0	24.8	37.3	11.5	22.5	0.0

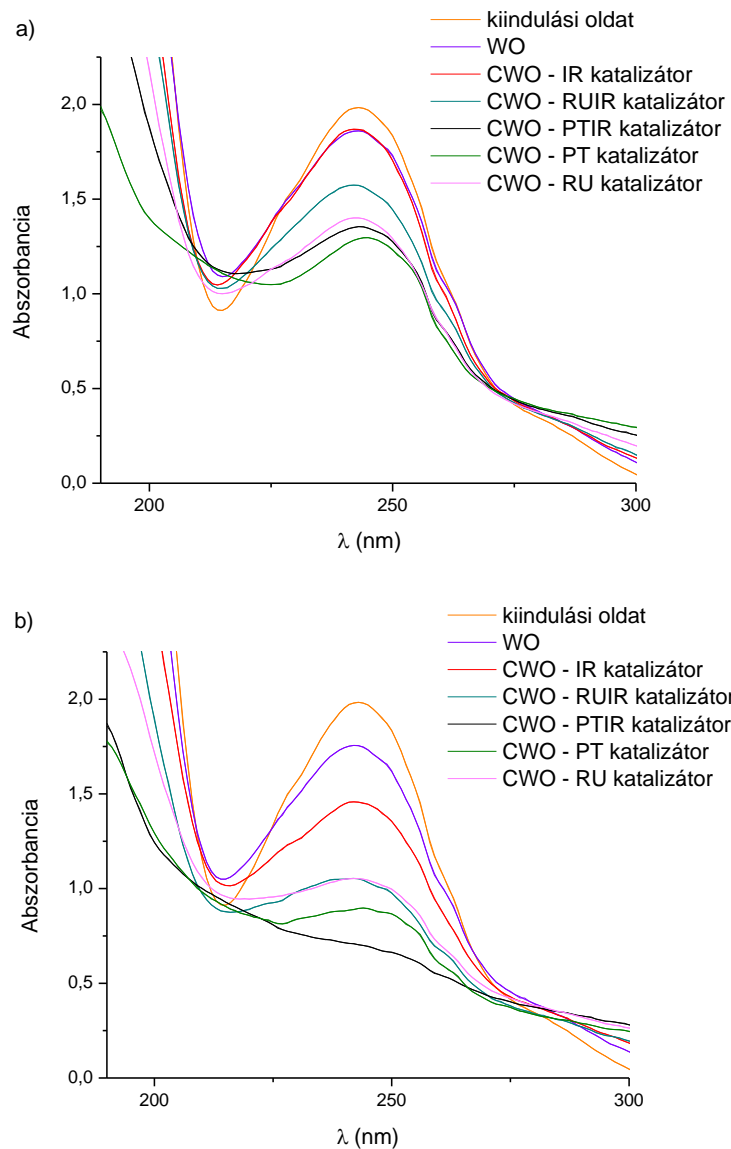
\*a RUIR katalizátor megegyezik a korábbiakban **A**-val jelölt, és részletesen karakterizált háló egy darabjával [145], 4.2. fejezet, így néhány adatot természetesen itt is felhasználtunk

Az oxidációs reakciókat 130 °C, 150 °C, és 170 °C hőmérsékleten vizsgáltam, a folyamatok kezdeti szakaszában, 1 óra, valamint 2 óra után. 130 °C-on és 150 °C-on jelentős különbség tapasztalható a reakciósebességekben a termikushoz képest, a katalitikus reakciók sokkal gyorsabbak.

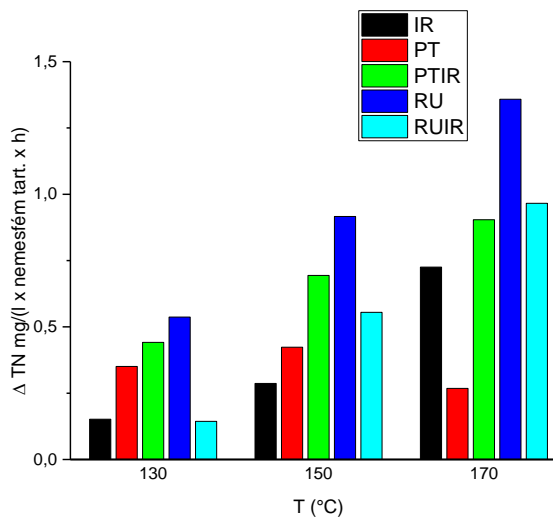
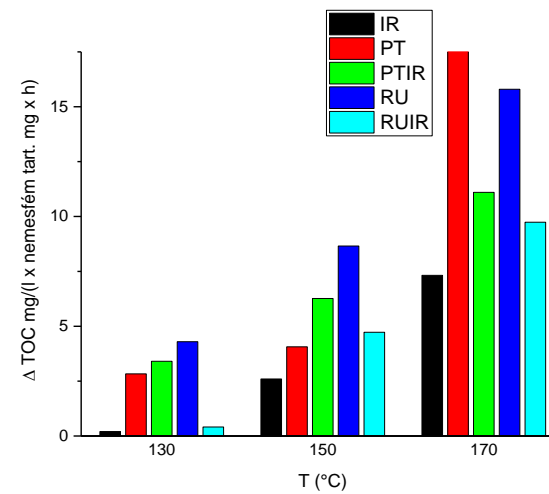
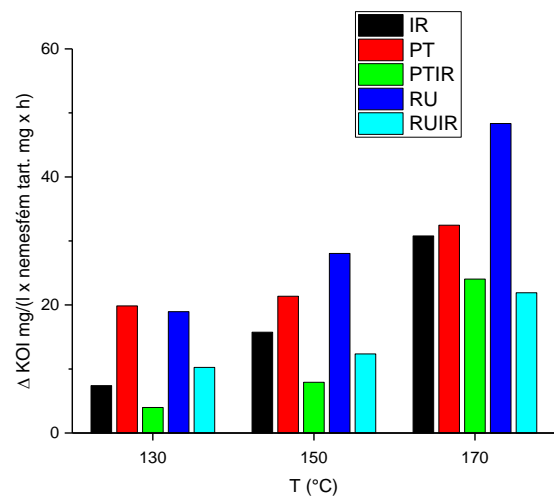
A 17. táblázat adataiból látható, hogy a TOC és KOI értékek megközelítőleg párhuzamosan változnak. Ez arra enged következtetni, hogy a PAR bomlása során keletkező köztitermékek még könnyebben oxidálhatók, mint maga a PAR. Az oxidáció az alkalmazott körülmények között részleges mineralizációig és a karbonsavak keletkezéséig megy, a pH az oxidáció után ~4-5 körülire csökken ~7-ről. A PAR konverzióját UV-Vis spektroszkópiával követtem ( $\lambda=243$  nm). A PAR-ra jellemző abszorbanciacsúcs teljes eltűnése PTIR katalizátoron volt először megfigyelhető, 2 óra elteltével, de PT katalizátorral jelentős konverziót lehetett elérni 1 óra alatt is.

**17. táblázat:** A katalitikus és termikus oxidációs mérések konverzió eredményei

		Reakció idő: 1 h			Reakció idő: 2 h		
Katalizátor	T [°C]	$\Delta$ KOI [%]	$\Delta$ TOC [%]	$\Delta$ TN [%]	$\Delta$ KOI [%]	$\Delta$ TOC [%]	$\Delta$ TN [%]
	130	<5	<5	<10	<5	<5	<10
	150	<5	<5	<10	5	<5	<10
	170	18	13	<10	53	47	37
RUIR	130	9	<5	<10	12	<5	<10
	150	8	10	<10	26	23	22
	170	37	27	26	51	48	39
PTIR	130	21	9	16	32	16	17
	150	19	18	21	35	30	27
	170	53	51	37	53	54	36
IR	130	5	<5	<10	6	<5	<10
	150	8	<5	11	16	16	14
	170	25	22	22	49	44	36
RU	130	7	<5	<10	20	14	14
	150	22	13	17	30	28	24
	170	46	41	32	52	51	36
PT	130	19	12	19	29	24	24
	150	33	22	24	35	34	29
	170	56	56	50	62	62	52



**32. ábra:** PAR konverzió követése CWAO-ban, UV-Vis spektrumok felvételével, a) t=1 h, T=150 °C,  $\Sigma p=25$ , b) t=2 h, T=150 °C,  $\Sigma p=25$  körülmények között (kiindulási oldat:  $c_{\text{par}}=5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ )



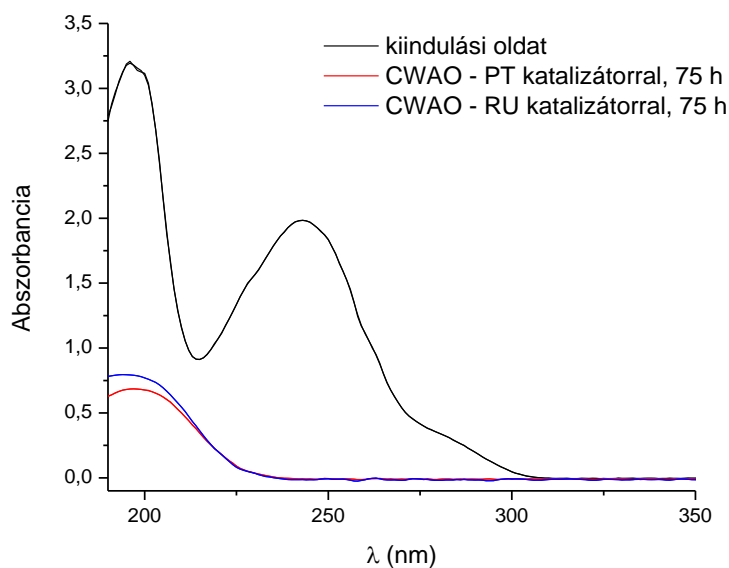
33. ábra: A fajlagos KOI, TOC, TN konverzió normalizálva a katalizátorok tényleges nemesfém tartalmára

A katalizátorok pontosabb összehasonlíthatósága érdekében az összegparaméterek időegység alatti konverzióját nemesfém tartalomra is vonatkoztattam (33. ábra). Ez azért fontos, mivel a Ti-hálók nemesfém tartalma nem nedves oxidációs alkalmazásra optimalizált, így érdemes a katalizátorminták összevetését minél több oldalról megközelíteni. Így egyértelmű eredményként azt kaptuk, hogy mind a TOC, mind a KOI, mind a TN konverziókat nézve az egyfémes RU a legaktívabb az 5 katalizátor közül. A PT aktivitása csak 170 °C környékén éri utol, bár 170 °C-on már a termikus reakció is értékelhető sebességű, így ezen a hőmérsékleten a katalizátor aktivitások összehasonlítása értelmét veszti.

Az összeadott reakcióidő, felfűtési kísérletekkel együtt az egyes használt katalizátorokra eléri a 10 órát. Ez azonban nem elegendő, hogy megbízható következtetéseket vonhassunk le a katalizátorok stabilitásáról, élettartamáról. Az élettartam-kísérletek elvégzéséhez kiválasztottam a két legaktívabb katalizátort, PT-t és RU-t, ezeket először 25 órás, majd 75 órás oxidációs kísérletben használtam (T=150 °C,  $\Sigma p=31$  bar). A kiindulási PAR oldat koncentrációja megegyezett az eddig használttal. A reakcióelegyeket feldolgoztuk, valamint a katalizátorokat az így összesen 100 órás terhelés után anyagvizsgálati módszerekkel elemeztük. A reakcióelegyben már 25 h után is valószínűleg csak karbonsavak találhatóak (18. táblázat), de 75 óra után egészen biztosan, ahogy ezt a 32. ábrán az UV spektrumok is mutatják: a PAR, és minden más aromás termék elfogyott a rendszerből a nem teljes oxidáció és mineralizáció mellett is.

**18. táblázat.** TOC, KOI, TN konverzió értékek, PT és RU katalizátoron végzett CWO reakciók után, 150 °C-on, 25 h és 75 h reakcióidőt követően

	<b>t</b> [h]	$\Delta$ <b>KOI</b> [%]	$\Delta$ <b>TOC</b> [%]	$\Delta$ <b>TN</b> [%]
<b>PT</b>	25	67	71	62
	75	68	71	57
<b>RU</b>	25	64	66	47
	75	69	71	31



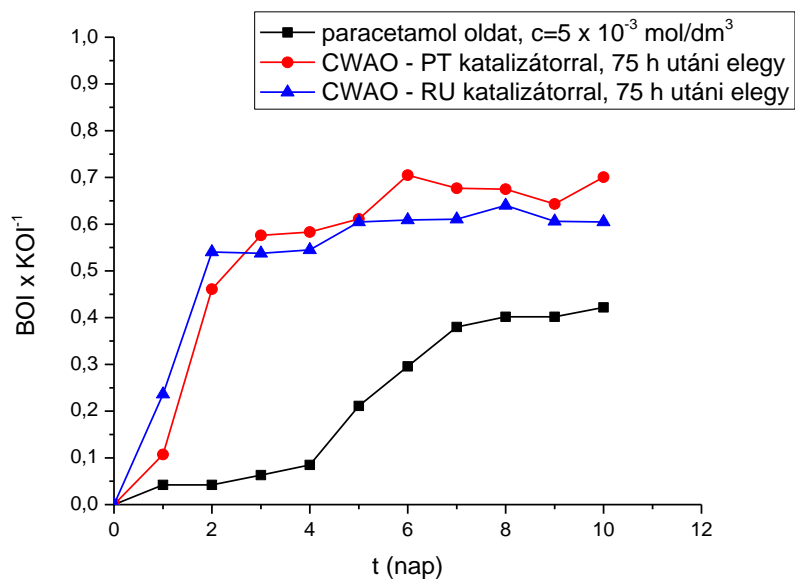
**34. ábra:** CWAO PT, valamint RU katalizátorokkal, 75 h reakció idő,  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\sum p=31$  bar körülmények között a katalizátor stabilitásának tesztelésére – a PAR jelenlétének vizsgálata UV-Vis spektrumokkal a reakció elegyekben

Meghatároztam, hogy a keletkezett reakcióelegy milyen mértékben biodegradálható, és hogyan viszonyítható ez a kiindulási PAR oldat biodegradálhatóságához. Azt is tudni szerettem volna, hogy az esetlegesen a reakcióelegybe mosódó nemesfémek kifejtjenek-e bármilyen gátlást a biodegradációt végző mikroorganizmusokra. A 35. ábrán ábrázoltam a  $\text{BOI} \times \text{KOI}^{-1}$  hányadost az inkubációs idő függvényében. Jól látható, hogy a reakcióelegy már egy nap inkubációs idő után jobb feldolgozhatóságot mutat,  $\text{BOI} \times \text{KOI}^{-1}$  0,65-0,7-ig el is jut (az 1-ig terjedő skálán), míg ez az érték a kiindulási PAR-oldatra 0,4.

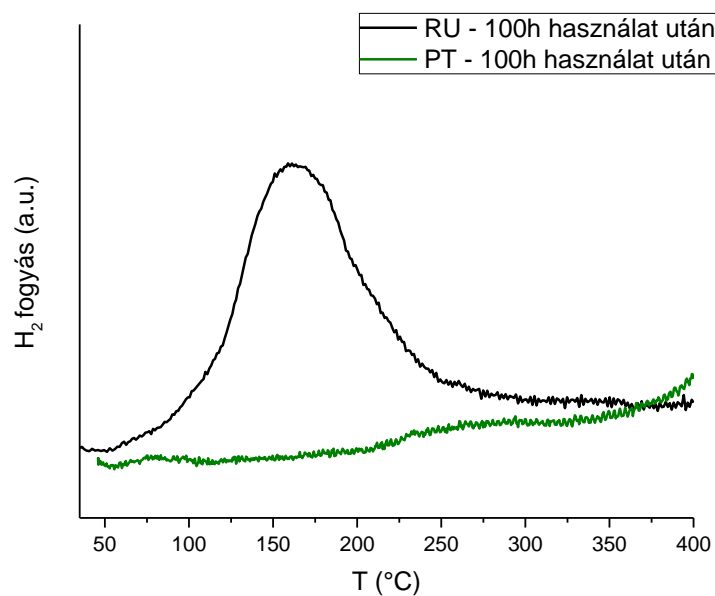
A reakcióelegyen még ICP-MS analízist is végeztünk, hogy kimutassuk az esetleg az oldatba mosódott nemesfém-tartalmat. A RU mintából kimosódó Ru mennyisége  $0.02\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek, míg a PT mintából kimosódó Pt mennyisége két nagyságrenddel többnek,  $1.79\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott. A Pt kioldódása várható volt az irodalmi előzményeket tekintve, a kioldódott Ru mennyisége egészen kevés, a PGAA méréseket igazolva.

A 100 órát használt katalizátorhálókat megvizsgálva, a használt RU  $\sim 8\%$ -kal több  $\text{H}_2$ -t fogyasztott a TPR során, mint a kiindulási. A PT Pt-tartalma maradt fémes oxidációs állapotban (36. ábra). A RU kiindulási oxid formája nem okozott csökkenést az

aktivításban, sőt, a fajlagos aktivitása sokkal jobbnak bizonyult, mint a Ru-Ir keverék fém/oxid katalizátoré.

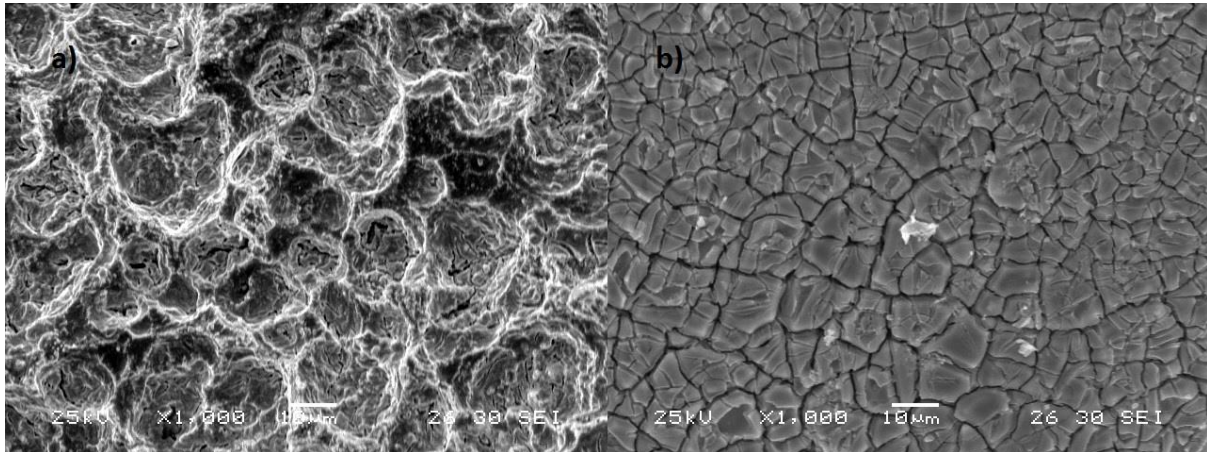


**35. ábra:**  $BOI \times KOI^{-1}$  arány CWAO kezelés előtt, és után ( $c_{\text{paracetamol}}=5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ): a kezelés 75 órás CWAO PT vagy RU katalizátorral,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ -on,  $\Sigma p=31 \text{ bar}$  nyomáson, ( $KOI_{RU,75h}=457 \text{ mg/l}$ ,  $KOI_{PT,75h}=475 \text{ mg/l}$ )



**36. ábra:** TPR görbék RU, PT katalizátorok redukciójáról, 100 óra használatot követően

A SEM-EDX felvételek alapján a katalizátorok felületi összetétele nem változott jelentősen (37. ábra, 16. táblázat), mechanikai sérülést nem találtam (bár a 100 órán át használt katalizátorokat lényegesen kevesebb alkalommal mozgattam, így sokkal ritkábban dörzsölődtek a reaktor falához, mint a rövidebb ideig, ám több egymás utáni reakcióban használt hálók).



**37. ábra:** SEM képek a) PT katalizátorról, 100 óra használat után, b) RU katalizátorról, 100 óra használatot követően, 1000x nagyítás

Összegezve az eddigieket, elmondható, hogy az elektródnak gyártott, nemesfémekkel borított titánhálók aktív katalizátornak bizonyultak nedves oxidációs reakciókban. A különböző nemesfém borítottság jó összehasonlítási alapként szolgált, azonosan ahhoz, ahogyan a por katalizátorok aktivitását is összevetik. A legaktívabbnak, és legstabilabbnak egyaránt az egyfémes Ru/Ti háló bizonyult. PAR oxidációjában 150 °C-on néhány óra alatt teljes konverziót értem el, ez a termikus reakcióhoz képest jelentős sebességnövekedés [146].

## 5. Összefoglalás

Doktori munkámban célul tűztem ki a szervesanyag-tartalmú hulladékvizek nedves oxidációjának hatékonyság-növelését. Az irodalmi előzmények és a saját laboratóriumunkban végzett vizsgálatok alapján két lehetséges megoldást tanulmányoztam: a WO kombinálását egyéb, gyökkeltesen alapuló oxidációs eljárással, valamint a heterogén katalitikus reakciósebesség növelést.

Az általam megvalósított hibrid módszer a nagy energiájú elektronsugárzás kombinálása a nedves oxidációval. Ehhez fejlesztettem egy speciális reaktort, mely a szobahőmérsékletű mérések után azt is lehetővé tette, hogy a nedves oxidációnak megfelelő körülmények között is összehasonlíthassam a kombinált módszer eredményeit a korábbiakkal. Fenol nem-katalitikus WO reakciójában, 150 °C-on, 2 óra után a TOC és KOI konverzió is 20% alatt maradt. Monolit katalizátor használatával ugyanilyen körülmények között a KOI konverzió közelíti a 60%-ot, míg EB-WO kombinált módszerrel 80%-ot meghaladó TOC, KOI konverzió érhető el alig 30 perc (~18 kGy) alatt. Ez azt jelenti, hogy 125 °C felett a katalitikus reakció háromszorosára, míg a nagy energiájú elektronsugárzás közel 15-szörösére növelte a reakció sebességét. A kombinált módszer létjogosultsága a speciális, sugárzást álló szerelvények költséghatékony kidolgozásától, a készülékek gazdaságos kivitelezésének megoldhatóságától függ, ugyanis működtetéséről elmondható, hogy az egyik legkisebb vegyszer igényű oxidációs módszer, hiszen oxidálószerként oxigént vagy levegőt használ, mégis egy nagy hatékonyságú, kombinált oxidációs eljárás.

DMF CWO reakcióit számtalanszor vizsgálták már a korábbiakban. Ezért a DMF, mint szubsztrátum megfelelő választás katalizátorok aktivitásának tesztelésére, mivel oxidációja során köztiterméként, terméként kis szénatomszámú aminok, karbonsavak és származékaik keletkeznek, melyek mindegyike károsíthatja valamilyen formában a katalizátort (pl. a pH csökkenése kedvez a fém tartalom kioldódásának, az aminok komplexképzéssel oldhatják át a reakció elegybe a katalizátor komponenseit, stb). A kis szénatomszámú kiindulási vegyület bomlási folyamata jól követhető. Munkám során a katalizátorok stabilitására gyakorolt hatásra helyeztem a hangsúlyt, ugyanis az intézetünkben már vizsgált Ru-Ir keverék oxidákkal borított monolit titánháló hosszabb ideig stabilnak bizonyult összetett gyógyszeripari szennyvizek oxidációjában, ellentétben az irodalomban leírt, néhány órás használat után bekövetkező jelentős fém (Ru) oldatba mosódással. A részletes vizsgálatához előállítottam a katalizátor redukált változatát is,

hogy elemezzem a fém oxidációs állapotának a stabilitásra való esetleges hatását. Az oxidációs méréseket kísérlettervek szerint hajtottam végre, aminek köszönhetően a néhány mérési ponton megfigyelhető konverziókülönbségek ellenére azt állapítottam meg, hogy az oxid és a fémes kiindulási állapotú katalizátorok aktivitásában alapvetően nincs szignifikáns különbség. A kísérleti eredmények alapján illesztett eredményfelületek nagyon hasonló alakúak az oxid és a fém katalizátor használata esetén egyaránt, különösen a mineralizáció ( $\Delta\text{TOC}$ ) esetében. Ezt az anyagvizsgálati módszerek is alátámasztották, ugyanis akár fém, akár oxid volt a kiindulási Ru-Ir aktív fázis, a közel 55 órányi használat következtében egy köztes, keverék réteg alakult ki mindkét katalizátor felületén. Az XPS mérésekkel egyaránt kimutatható  $M^0$ , valamint  $M^{IV}$  oxidációs állapotú fém is a felületen. Ez nemcsak azt jelenti, hogy a fém katalizátor részlegesen oxidálódik a reakció körülményei között (és így sem veszít aktivitásából), hanem azt is, hogy az oxid katalizátor részlegesen redukálódik ugyanazon körülmények között. Ez valószínűleg az oldatban keletkező hangyasav redukáló hatásának következménye. Kiemelendő, hogy a PGAA eredményei azt mutatják, hogy a fémek reakcióelegybe oldódása mérési hibán belüli mértékben történt, tehát a katalizátor stabilabbnak mondható a nagy diszperzitású, hasonló összetételű por hordozós katalizátorokhoz képest.

PAR nedves oxidációs reakcióiban vizsgáltunk további nemesfém-tartalmú titánhálók, monolit katalizátorként. Mivel kereskedelmi forgalomban a Pt, Pt-Ir, Ir, valamint egyfémes Ru/Ti hálók is kaphatók a Ru-Ir-on kívül, így ezen 5 katalizátor aktivitását vetettük össze. PAR CWO reakcióját nem tárgyalják részletesen az irodalomban, szennyvíz elfolyók mikroszennyeződésének tekintik, pedig a gyógyszeripari technológiák hulladékvizében nagy koncentrációban is előfordulhat. A katalizátorokat szintén anyagvizsgálati módszerekkel jellemeztem a katalitikus aktivitás vizsgálatok előtt, valamint két kiválasztott katalizátort közel 100 h használatot követően is. Az egyfémes Ru oxid formájában borítja a titánháló felületét, Ru-tartalma lényegesen kisebb, mint a Pt-tartalma, mégis ez a fajlagosan legaktívabb a vizsgált minták közül. Ráadásul ez a minta bizonyult a stabilabbnak is, PGAA mérés szerint Ru-tartalma nem változott, koncentrációja a reakcióelegyben 75 órát követően csak néhány század  $\mu\text{g/l}$  volt. A 75 órás reakcióelegy mintákon végzett BOI mérésekkel kimutattam, hogy a hulladékvizekben lévő PAR nedves oxidációjában keletkező közti termékek jól biodegradálhatók, így részleges CWO előkezeléssel jelentős mértékben növelhető a PAR-tartalmú hulladékvizek biológiai bonthatósága

Az általam tanulmányozott monolit hálók alapos jellemzésével bizonyítottam, hogy a nagy diszperzitású, rövid reakcióidő alatt ugyan nagy aktivitású katalizátorokkal szemben a mérsékelt aktivitású, ám stabil katalizátorok előnyösebbek technológiai alkalmazásra. Könnyebben kezelhetők, a reaktorok konstrukciója, méretezése egyszerűbb, előkezelést nem igényelnek, előállításuk nagyipari méretben már megvalósított, érdemes tovább fejleszteni készítésüket, hogy élettartamuk minél hosszabb legyen.

## 6. Tézisek

1. Nagy energiájú elektronsugárzással lényegesen növelhető a nedves oxidáció sebessége. Nátrium-fenolát-oldat oxidációjában 150 °C-on, Ru-Ir/Ti monolit katalizátorral a reakciósebesség a termikus reakcióéhoz képest háromszorosára, míg elektronsugárzás hatására azonos körülmények között a tizenötszörösére nőtt. A nedves oxidáció kombinálása nagy energiájú sugárzással hatékony új AOP módszernek bizonyult, melyhez alkalmas, speciális készüléket is fejlesztettünk. [142]

2. A *N,N*-dimetil-formamid nedves oxidációjában a Ru-Ir/Ti monolit katalizátor aktívnak bizonyult, a termikus reakcióhoz képest jelentősen, mintegy duplájára nőtt a kezdeti reakciósebesség. A nemesfém-tartalom közel 55 óra alatt nem csökkent, ellentétben a diszperz, hordozós katalizátorokéval. [145]

3. A *N,N*-dimetil-formamid nedves oxidációjában a kísérletterv szerint végzett mérések alapján számolt eredményfelületek, illetve ezek adott paraméterekhez rendelhető metszetei alapján a katalizátorok aktivitásainak összehasonlítása megbízhatóbb lett, az egyes, mérési pontok alapján végezhető összehasonlításhoz képest. Az eredményfelületeket leíró összefüggések, a mérési tartományokon belül, kiindulási modellként is szolgáltak méretnövelési kísérletek tervezésében. [145]

4. *N,N*-dimetil-formamid katalitikus nedves oxidációjában használt katalizátorokon felületvizsgáló módszerekkel bizonyítottam, hogy a Ru-Ir/Ti monolit katalizátor felületén a nemesfémek használat után fém és oxid állapotban is jelen vannak, függetlenül attól, hogy a kiindulási katalizátor oxid, vagy redukált, fémes állapotú volt. Ezzel összhangban van, hogy a különböző kiindulási oxidációs állapotú katalizátorokkal, kísérleti tervek alapján végzett nedves oxidációs reakciókban nem volt szignifikáns aktivitásbeli különbség. [145]

5. A paracetamol katalitikus nedves oxidációja enyhébb körülmények között valósítható meg, platina-, illetve ruténiumtartalmú titán monolit katalizátorokkal, mint termikus oxidációval. A fémes állapotú platinát tartalmazó titánháló bizonyult a legaktívabbnak, viszont jelentős volt a kioldódás miatti platina veszteség. Az oxid formában lévő ruténium nagyobb fajlagos aktivitású, és a ruténium kioldódása még 100 óras használatot követően is elhanyagolható volt a PGAA és ICP-MS eredményei alapján. A paracetamol részleges oxidációjával kapott köztitermékek jól biodegradálhatók. [146]

6. A Ru a felületvizsgáló módszerek eredményei alapján a titánháló felületén  $\text{RuO}_x/\text{TiO}_2$  kompozit és/vagy  $\text{TiO}_2$ -hordozós  $\text{RuO}_x$  formában van, ehhez rendelhető a vizsgált egy-, illetve kétfémes bevonatok között mért legjobb fajlagos aktivitás és a stabilitás.

## Irodalomjegyzék

- [1] Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Mariñas BJ, Mayes AM. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*. 452 (2008) 301–310.
- [2] Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav GD, Ortiz I, Ibáñez R, Rathod VK, et al. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Ind Eng Chem Res*. 2014 53(29) (2014) 11571–11592.
- [3] Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J Environ Manage*. 182 (2016) 620–640.
- [4] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ Sci Technol*. 36 (6) (2002) 1202–1211.
- [5] Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res*. 32 (11) (1998) 3245–3260.
- [6] Tardy GM, Bakos V, Jobbágy A. Conditions and technologies of biological wastewater treatment in Hungary. *Water Sci Technol*. 65(9) (2012) 1676–1683.
- [7] Clesceri LS, Greenberg AE, , Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition. Washington, DC: APHA-AWWA-WEF., American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment Federation; 1999.
- [8] Hosseini AM, Bakos V, Jobbágy A, Tardy G, Mizsey P, Makó M, et al. Co-treatment and utilisation of liquid pharmaceutical wastes. *Period Polytech Chem Eng*. 55(1) (2007) 3–10.
- [9] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int*. 35(2) (2009) 402–417.
- [10] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*. 53(1) (1999) 51–59.
- [11] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci Total Environ*. 409 (20) (2011) 4141–4166.
- [12] Haber F, Weiss J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci*. 147(861) (1934) 332–351.
- [13] Pignatello JJ. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*. 26(5) (1992) 944–951.

- [14] Pulgarin C, Kiwi J. Overview on Photocatalytic and Electrocatalytic Pretreatment of Industrial Non-Biodegradable Pollutants and Pesticides. *Chim Int J Chem.* 50(3) (1996) 50–55.
- [15] Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P, Grätzel M. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl Catal B Environ.* 3(1) (1993) 85–99.
- [16] Reyes C, Fernández J, Freer J, Mondaca MA, Zaror C, Malato S, et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J Photochem Photobiol Chem.* 184(1–2) (2006) 141–146.
- [17] Sakkas VA, Calza P, Medana C, Villioti AE, Baiocchi C, Pelizzetti E, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions. *Appl Catal B Environ.* 77(1–2) (2007) 135–144.
- [18] Abellán MN, Bayarri B, Giménez J, Costa J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ.* 74(3–4) (2007) 233–241.
- [19] Hoigné J. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In: Hrubec DJ, editor. *Quality and Treatment of Drinking Water II* [Internet]. Springer Berlin Heidelberg; 1998 [cited 2016 Oct 4]. p. 83–141. (The Handbook of Environmental Chemistry). Available from: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-68089-5\\_5](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-68089-5_5)
- [20] Domínguez JR, González T, Palo P, Sánchez-Martín J. Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chem Eng J.* 162(3) (2010) 1012–1018.
- [21] Sirés I, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Cabot P-L, et al. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe<sup>2+</sup> and UVA light as catalysts. *Appl Catal B Environ.* 72(3–4) (2007) 373–381.
- [22] Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, et al. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere.* 66(9) (2007) 1660–9.
- [23] Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RA, Pétrier C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarin C. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Res.* 43(16) (2009) 3984–3991.
- [24] Zupanc M, Kosjek T, Petkovšek M, Dular M, Kompare B, Širok B, et al. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrason Sonochem.* 20(4) (2013) 1104–1112.
- [25] Homlok R, Takács E, Wojnárovits L. Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere.* 91(3) (2013) 383–389.

- [26] Wojnárovits L, Takács E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiat Phys Chem.* 77(3) (2008) 225–244.
- [27] Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J Hazard Mater.* 162(2–3) (2009) 588–606.
- [28] Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv Environ Res.* 8(3–4) (2004) 553–597.
- [29] Zimmermann FJ, Diddams DG. The Zimmermann process and its application in the pulp and paper industry. *TAPPI*; 43 (1960) 710-715.
- [30] Water Solutions - Oil & Gas - Siemens [Internet]. [cited 2016 Sep 9]. Available from: <http://w3.siemens.com/markets/global/en/oil-gas/Pages/water-solutions.aspx>
- [31] Tungler A, Szabados E, Hosseini AM. Wet Air Oxidation of Aqueous Wastes. In: *Wastewater Treatment Engineering* [Internet]. InTechOpen; 2015. p. 153–178. Available from: <http://www.intechopen.com/books/wastewater-treatment-engineering/wet-air-oxidation-of-aqueous-wastes>
- [32] Malik SN, Saratchandra T, Tembhekar PD, Padoley KV, Mudliar SL, Mudliar SN. Wet air oxidation induced enhanced biodegradability of distillery effluent. *J Environ Manage.* 136 (2014) 132–138.
- [33] Mishra VS, Mahajani VV, Joshi JB. Wet Air Oxidation. *Ind Eng Chem Res.* 34(1) (1995) 2–48.
- [34] Chauzy J, Martin J, Cretenot D, Rosiere JP. Wet Air Oxidation of Municipal Sludge: Return Experience of the North Brussels Waste Water Treatment Plant. *Water Pract Technol.* 5(1) (2010) wpt2010003.
- [35] Bhargava SK, Tardio J, Prasad J, Föger K, Akolekar DB, Grocott SC. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind Eng Chem Res.* 45(4) (2006) 1221–1258.
- [36] Debellefontaine H, Chakchouk M, Foussard JN, Tissot D, Striolo P. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environ Pollut.* 92(2) (1996) 155–164.
- [37] Debellefontaine H, Foussard JN. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Manag.* 20(1) (2000) 15–25.
- [38] Kolaczowski ST, Plucinski P, Beltran FJ, Rivas FJ, McLurgh DB. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. *Chem Eng J.* 73(2) (1999) 143–160.
- [39] Li L, Chen P, Gloyna EF. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE J.* 37(11) (1991) 1687–1697.

- [40] Robert R, Barbati S, Ricq N, Ambrosio M. Intermediates in wet oxidation of cellulose: identification of hydroxyl radical and characterization of hydrogen peroxide. *Water Res.* 36(19) (2002) 4821–4829.
- [41] Tardio J, Bhargava S, Eyer S, Sumich M, Akolekar DB. Interactions between Specific Organic Compounds during Catalytic Wet Oxidation of Bayer Liquor. *Ind Eng Chem Res.* 43(4) (2004) 847–851.
- [42] Raffainer II, Rudolf von Rohr P. Promoted Wet Oxidation of the Azo Dye Orange II under Mild Conditions. *Ind Eng Chem Res.* 40(4) (2001) 1083–1089.
- [43] Birchmeier MJ, Hill CG, Houtman CJ, Atalla RH, Weinstock IA. Enhanced Wet Air Oxidation: Synergistic Rate Acceleration upon Effluent Recirculation. *Ind Eng Chem Res.* 39(1) (2000) 55–64.
- [44] Mantzavinos D, Livingston AG, Hellenbrand R, Metcalfe IS. Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment. *Chem Eng Sci.* 51(18) (1996) 4219–4235.
- [45] Vaidya PD, Mahajani VV. Insight into sub-critical wet oxidation of phenol. *Adv Environ Res.* 6(4) (2002) 429–439.
- [46] Stöffler B, Luft G. Influence of the Radical Scavenger t-Butanol on the Wet Air Oxidation of p-Toluenesulfonic Acid. *Chem Eng Technol.* 22(5) (1999) 409–412.
- [47] Imamura S. Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation. *Ind Eng Chem Res.* 38(5) (1999) 1743–53.
- [48] Foussard J-N, Debellefontaine H, Besombes-Vailhé J. Efficient Elimination of Organic Liquid Wastes: Wet Air Oxidation. *J Environ Eng.* 115(2) (1989) 367–385.
- [49] Tardio J, Tardio J. Low temperature wet oxidation and catalytic wet oxidation of specific organic compounds in highly alkaline solution (synthetic Bayer liquor). 2002 [cited 2016 Oct 6]; Available from: <https://researchbank.rmit.edu.au/view/rmit:9553>
- [50] de Leitenburg C, Goi D, Primavera A, Trovarelli A, Dolcetti G. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria. *Appl Catal B Environ.* 11(1) (1996) L29–35.
- [51] Barbier J, Delanoë F, Jabouille F, Duprez D, Blanchard G, Isnard P. Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts. *J Catal.* 177(2) (1998) 378–385.
- [52] Imamura S, Sakai T, Ikuyama T. Wet-oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Copper Salts. *J Jpn Pet Inst.* 25(2) (1982) 74–80.
- [53] Eiroa M, Vilar A, Amor L, Kennes C, Veiga MC. Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. *Water Res.* 39(2–3) (2005) 449–455.

- [54] Peyton BM, Wilson T, Yonge DR. Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions. *Water Res.* 36(19) (2002) 4811–4820.
- [55] Arena F, Giovenco R, Torre T, Venuto A, Parmaliana A. Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol. *Appl Catal B Environ.* 45(1) (2003) 51–62.
- [56] Pruden BB, Le H. Wet air oxidation of soluble components in waste water. *Can J Chem Eng.* 54(4) (1976) 319–325.
- [57] Hamoudi S, Larachi F, Cerrella G, Cassanello M. Wet Oxidation of Phenol Catalyzed by Unpromoted and Platinum-Promoted Manganese/Cerium Oxide. *Ind Eng Chem Res.* 37(9) (1998) 3561–3566.
- [58] Imamura S, Hirano A, Kawabata N. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Co-Bi complex oxides. *Ind Eng Chem Prod Res Dev.* 21(4) (1982) 570–575.
- [59] Lin SH, Chuang TS. Combined treatment of phenolic wastewater by wet air oxidation and activated sludge. *Toxicol Environ Chem.* 44(3–4) (1994) 243–258.
- [60] Dietrich MJ, Randall TL, Canney PJ. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater. *Environ Prog.* 4(3) (1985) 171–177.
- [61] Arena F, Di C, Gumina B, Spadaro L, Trunfio G. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. *Inorganica Chim Acta.* 431 (2015) 101–109.
- [62] Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. *Appl Catal B Environ.* 67(3–4) (2006) 206–216.
- [63] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Ruiz G, Garcia-Ochoa F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Appl Catal B Environ.* 61(3–4) (2005) 323–333.
- [64] Parsons S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Water Intell Online.* 2005 1;4:9781780403076.
- [65] Falcon M, Fajerweg K, Foussard JN, Puech-Costes E, Maurette MT, Debellefontaine H. Wet Oxidation of Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide. Wet Peroxide Oxidation (WPO®) Process. Optimal Ratios and Role of Fe:Cu:Mn Metals. *Environ Technol.* 16(6) (1995) 501–13.
- [66] Hočevár S, Krašovec UO, Orel B, Aricó AS, Kim H. CWO of phenol on two differently prepared CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl Catal B Environ.* 28(2) (2000) 113–125.
- [67] Zhang Q, Chuang KT. Alumina-Supported Noble Metal Catalysts for Destructive Oxidation of Organic Pollutants in Effluent from a Softwood Kraft Pulp Mill. *Ind Eng Chem Res.* 37(8) (1998) 3343–3349.

- [68] Besson M, Gallezot P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. *Catal Today*. 81(4) (2003) 547–559.
- [69] Keav S, Barbier J, Duprez D. Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts. *Catal Sci Technol*. 1(3) (2011) 342–353.
- [70] Hussain ST, Sayari A, Larachi F. Enhancing the stability of Mn–Ce–O WETOX catalysts using potassium. *Appl Catal B Environ*. 34(1) (2001) 1–9.
- [71] Roy S, Saroha AK. Ceria promoted  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported platinum catalyst for catalytic wet air oxidation of oxalic acid: kinetics and catalyst deactivation. *RSC Adv*. 4(100) (2014) 56838–56847.
- [72] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Garcia-Ochoa F. Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst. *Chem Eng Sci*. 60(17) (2005) 4866–4878.
- [73] Hočevár S, Batista J, Levec J. Wet Oxidation of Phenol on Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> Catalyst. *J Catal*. 184(1) (1999) 39–48.
- [74] Imamura S, Fukuda I, Ishida S. Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium(IV) oxides. *Ind Eng Chem Res*. 27(4) (1988) 718–721.
- [75] Imamura S, Kinunaka H, Kawabata N. The wet oxidation of organic compounds catalyzed by Co-Bi complex oxide. *Bull Chem Soc Jpn*. 55(11) (1982) 3679–3680.
- [76] Hamoudi S, Sayari A, Belkacemi K, Bonneviot L, Larachi F. Catalytic wet oxidation of phenol over Pt<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catal Today*. 62(4) (2000) 379–388.
- [77] Levi R, Milman M, Landau MV, Brenner A, Herskowitz M. Catalytic Wet Air Oxidation of Aniline with Nanocasted Mn–Ce-Oxide Catalyst. *Environ Sci Technol*. 42(14) (2008) 5165–5170.
- [78] Shende RV, Mahajani VV. Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acid. *Ind Eng Chem Res*. 36(11) (1997) 4809–4814.
- [79] Imamura S, Matsushige H, Kawabata N, Inui T, Takegami Y. Oxidation of acetic acid on Co/Bi composite oxide catalysts. *J Catal*. 78(1) (1982) 217–224.
- [80] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, Taniguchi Y, Saito Y, Imamura S. State of Ru on CeO<sub>2</sub> and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid. *Appl Catal B Environ*. 45(3) (2003) 181–187.
- [81] Wang J, Zhu W, He X, Yang S. Catalytic wet air oxidation of acetic acid over different ruthenium catalysts. *Catal Commun*. 9(13) (2008) 2163–2167.
- [82] Oliviero L, Barbier Jr. J, Duprez D, Guerrero-Ruiz A, Bachiller-Baeza B, Rodríguez-Ramos I. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru–CeO<sub>2</sub>/C catalysts. *Appl Catal B Environ*. 25(4) (2000) 267–275.

- [83] Chen H, Sayari A, Adnot A, Larachi F. Composition–activity effects of Mn–Ce–O composites on phenol catalytic wet oxidation. *Appl Catal B Environ.* 32(3) (2001) 195–204.
- [84] Masende ZPG, Kuster BFM, Ptasinski KJ, Janssen FJJG, Katima JHY, Schouten JC. Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor: The role of oxygen and phenol loads on reaction pathways. *Catal Today.* 79–80 (2003) 357–370.
- [85] Jia-feng W a. N, Yu-jie F, Wei-min C a. I, Shao-xia Y, Xiao-jun SUN. Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol by several metal oxide catalysts. 16(4) (2004) 556–558.
- [86] Yang S, Cui Y, Sun Y, Yang H. Graphene oxide as an effective catalyst for wet air oxidation of phenol. *J Hazard Mater.* 280 (2014) 55–62.
- [87] Wang J, Fu W, He X, Yang S, Zhu W. Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway. *J Environ Sci.* 26(8) (2014) 1741–1749.
- [88] Magdalena Anna Paradowska. Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. In *Universitat Rovira i Virgili Tarragona; 2004.* p. 240.
- [89] Yang S, Besson M, Descorme C. Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  mixed oxides. *Appl Catal B Environ.* 165 (2015) 1-9.
- [90] Grosjean N, Descorme C, Besson M. Catalytic wet air oxidation of N,N-dimethylformamide aqueous solutions: Deactivation of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$ -supported noble metal catalysts. *Appl Catal B Environ.* 97(1–2) (2010) 276–283.
- [91] Lousteau C, Besson M, Descorme C. Catalytic wet air oxidation of ammonia over supported noble metals. *Catal Today.* 241 (2015) 80–85.
- [92] Sun G, Xu A, He Y, Yang M, Du H, Sun C. Ruthenium catalysts supported on high-surface-area zirconia for the catalytic wet oxidation of N,N-dimethyl formamide. *J Hazard Mater.* 156(1–3) (2008) 335–341.
- [93] Yu C, Zhao P, Chen G, Hu B.  $Al_2O_3$  supported Ru catalysts prepared by thermolysis of  $Ru_3(CO)_{12}$  for catalytic wet air oxidation. *Appl Surf Sci.* 257(17) (2011) 7727–7731.
- [94] Batygina MV, Dobrynkin NM, Noskov AS. Oxidation of organic substances in aqueous solutions over Ru catalysts by oxygen. *Adv Environ Res.* 4(2) (2000) 123–132.
- [95] Hosseini AM, Tungler A, Schay Z, Szabó S, Kristóf J, Széles É, et al. Comparison of precious metal oxide/titanium monolith catalysts in wet oxidation of wastewaters. *Appl Catal B Environ.* 127 (2012) 99–104.

- [96] Swaroop S, Sughosh P, Ramanathan G. Biomineralization of N,N-dimethylformamide by *Paracoccus* sp. strain DMF. *J Hazard Mater.* 171(1–3) (2009) 268–272.
- [97] Yang N, Chen X, Lin F, Ding Y, Zhao J, Chen S. Toxicity formation and distribution in activated sludge during treatment of N,N-dimethylformamide (DMF) wastewater. *J Hazard Mater.* 264 (2014) 278–285.
- [98] Sanjeevkumar S, Nayak AS, Santoshkumar M, Siddavattam D, Karegoudar TB. *Paracoccus denitrificans* SD1 mediated augmentation with indigenous mixed cultures for enhanced removal of N,N-dimethylformamide from industrial effluents. *Biochem Eng J.* 79 (2013) 1–6.
- [99] Roberts PH, Thomas KV. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci Total Environ.* 356(1–3) (2006) 143–153.
- [100] Rytwo G, Klein T, Margalit S, Mor O, Naftali A, Daskal G. A continuous-flow device for photocatalytic degradation and full mineralization of priority pollutants in water. *Desalination Water Treat.* 57(35) (2016) 16424–16434.
- [101] Yang L, Yu LE, Ray MB. Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanisms. *Environ Sci Technol.* 43(2) (2009) 460–465.
- [102] Vogna D, Marotta R, Napolitano A, d’Ischia M. Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *J Org Chem.* 67(17) (2002) 6143–6151.
- [103] Szabó L, Tóth T, Homlok R, Takács E, Wojnárovits L. Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution. *Radiat Phys Chem.* 81(9) (2012) 1503–1507.
- [104] Rahim Pouran S, Abdul Aziz AR, Wan Daud WMA. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *J Ind Eng Chem.* 21 (2015) 53–69.
- [105] Debellefontaine H, Foussard JN. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Manag.* 20(1) (2000) 15–25.
- [106] Tembhekar PD, Padoley KV, Mudliar SL, Mudliar SN. Kinetics of wet air oxidation pretreatment and biodegradability enhancement of a complex industrial wastewater. *J Environ Chem Eng.* 3(1) (2015) 339–348.
- [107] Quesada-Peñate I, Julcour-Lebigue C, Jáuregui-Haza UJ, Wilhelm AM, Delmas H. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated carbons. *J Hazard Mater.* 221–222 (2012) 131–138.
- [108] Duprez D, Delanoë F, Barbier J, Isnard P, Blanchard G. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. *Catal Today.* 29(1) (1996) 317–322.

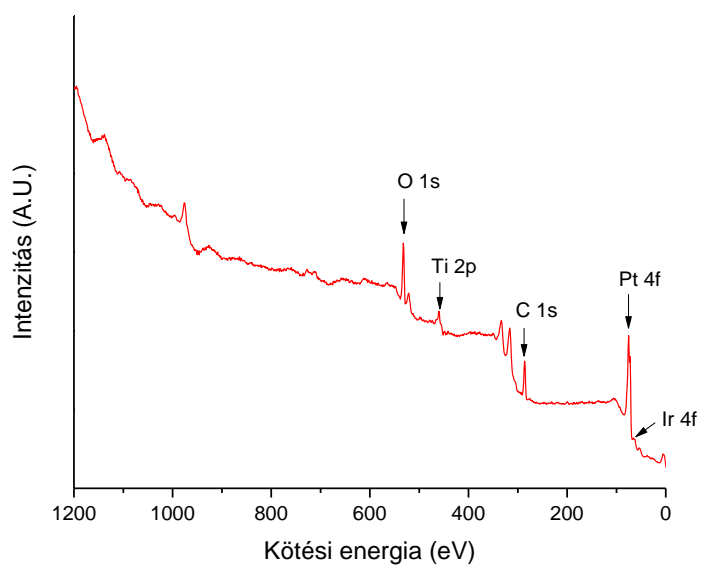
- [109] Massa P, Ivorra F, Haure P, Cabello FM, Fenoglio R. Catalytic wet air oxidation of phenol aqueous solutions by 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods. *Catal Commun.* 8(3) (2007) 424–428.
- [110] Wang J, Zhu W, Yang S, Wang W, Zhou Y. Catalytic wet air oxidation of phenol with pelletized ruthenium catalysts. *Appl Catal B Environ.* 78(1–2) (2008) 30–37.
- [111] Maugans CB, Akgerman A. Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO catalyst. *Water Res.* 31(12) (1997) 3116–3124.
- [112] Kim S-K, Ihm S-K. Effects of Ce Addition and Pt Precursor on the Activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Wet Oxidation of Phenol. *Ind Eng Chem Res.* 41(8) (2002) 1967–1972.
- [113] Doluda VY, Sulman EM, Matveeva VG, Sulman MG, Lakina NV, Sidorov AI, et al. Kinetics of phenol oxidation over hypercrosslinked polystyrene impregnated with Pt nanoparticles. *Chem Eng J.* 134(1–3) (2007) 256–261.
- [114] Cybulski A. Catalytic Wet Air Oxidation: Are Monolithic Catalysts and Reactors Feasible? *Ind Eng Chem Res.* 46(12) (2007) 4007–4033.
- [115] MAGNETO Special Anodes - MAGNETO special anodes [Internet]. [cited 2016 Aug 3]. Available from: <http://www.magneto.nl/en/>
- [116] Lundstedt T, Seifert E, Abramo L, Thelin B, Nyström Å, Pettersen J, et al. Experimental design and optimization. *Chemom Intell Lab Syst.* 42(1–2) (1998) 3–40.
- [117] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 76(5) (2008) 965–977.
- [118] Zhang J, Fu D, Xu Y, Liu C. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst by response surface methodology. *J Environ Sci.* 22(8) (2010) 1281–1289.
- [119] Torrades F, García-Montaña J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes Pigments.* 100 (2014) 184–189.
- [120] Ray S, Mohanty A, Mohanty SS, Mishra S, Chaudhury GR. Optimization of Biological Elimination of Ammonia and Chemical Oxygen Demand from Wastewater Using Response Surface Methodology. *CLEAN – Soil Air Water.* 42(12) (2014) 1744–1750.
- [121] Wei H, Yan X, Li X, He S, Sun C. The degradation of Isophorone by catalytic wet air oxidation on Ru/TiZrO<sub>4</sub>. *J Hazard Mater.* 244–245 (2013) 478–488.
- [122] Velegraki T, Nouli E, Katsoni A, Yentekakis IV, Mantzavinos D. Wet oxidation of benzoic acid catalyzed by cupric ions: Key parameters affecting induction period and conversion. *Appl Catal B Environ.* 101(3–4) (2011) 479–485.

- [123] Lefevre S, Ferrasse J-H, Faucherand R, Viand A, Boutin O. Energetic optimization of wet air oxidation process using experimental design coupled with process simulation. *Energy*. 41(1) (2012) 175–183.
- [124] Ingale MN, Mahajani VV. A novel way to treat refractory waste: Sonication followed by wet oxidation (SONIWO). *J Chem Technol Biotechnol*. 64(1) (1995) 80–86.
- [125] Santos A, Yustos P, Rodriguez S, Simon E, Garcia-Ochoa F. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *J Hazard Mater*. 146(3) (2007) 595–601.
- [126] Chamam M, Földváry CM, Hosseini AM, Tungler A, Takács E, Wojnárovits L. Mineralization of aqueous phenolate solutions: A combination of irradiation treatment and wet oxidation. *Radiat Phys Chem*. 81(9) (2012) 1484–1488.
- [127] Lin K, Cooper WJ, Nickelsen MG, Kurucz CN, Waite TD. Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation—A large scale study. *Appl Radiat Isot*. 46(12) (1995) 1307–1316.
- [128] Kolaczowski ST, Beltran FJ, McLurgh DB, Rivas FJ. Wet Air Oxidation of Phenol. *Process Saf Environ Prot*. 75(4) (1997) 257–265.
- [129] Rivas FJ, Kolaczowski ST, Beltrán FJ, McLurgh DB. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. *Chem Eng Sci*. 53(14) (1998) 2575–2586.
- [130] Joglekar HS, Samant SD, Joshi JB. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Res*. 25(2) (1991) 135–145.
- [131] Monteros AE de los, Lafaye G, Cervantes A, Del Angel G, Barbier Jr. J, Torres G. Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> oxides. *Catal Today*. 2015 (258) 564–569.
- [132] Devlin HR, Harris IJ. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind Eng Chem Fundam*. 23(4) (1984) 387–392.
- [133] Kozmér Z, Arany E, Alapi T, Takács E, Wojnárovits L, Dombi A. Determination of the rate constant of hydroperoxyl radical reaction with phenol. *Radiat Phys Chem*. 102 (2014) 135–138.
- [134] Chitose N, Ueta S, Seino S, Yamamoto TA. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO<sub>2</sub> induced by UV,  $\gamma$ -ray and electron beams. *Chemosphere*. 50(8) (2003) 1007–1013.
- [135] Molnár GL, editor. *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 2004 [cited 2016 Sep 20]. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-23359-8>
- [136] Oktatási tevékenység [Internet]. [cited 2016 Sep 27]. Available from: [http://www.iki.kfki.hu/nuclear/education/index\\_hu.shtml](http://www.iki.kfki.hu/nuclear/education/index_hu.shtml)

- [137] Pinke Balázs Gábor. Szennyvíz nedves oxidációjának intenzifikálási lehetőségei. [Budapest]: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem; 2011.
- [138] Kemény S, Deák A. Kísérletek tervezése és értékelése. Műszaki Könyvkiadó; 2000. 43,972 (A/5) ív.
- [139] Kovács A, Slezsák I, McLaughlin WL, Miller A. Oscillometric and conductometric analysis of aqueous and organic dosimeter solutions. *Radiat Phys Chem.* 1995 46(4) (1995) 1211–1215.
- [140] Kim K-H, Ihm S-K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J Hazard Mater.* 186(1) (2011) 16–34.
- [141] Bevan PLT, Johnson GRA. Kinetics of ozone formation in the pulse radiolysis of oxygen gas. *J Chem Soc, Faraday Trans 1.* 69 (1973) 216–227.
- [142] Szabados E, Sági G, Kovács A, Takács E, Wojnárovits L, Tungler A. Comparison of catalysis and high energy irradiation for the intensification of wet oxidation as process wastewater pretreatment. *React Kinet Mech Catal.* 116(1) (2015) 95–103.
- [143] Kodintsev IM, Trasatti S, Rubel M, Wieckowski A, Kaufher N. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical surface characterization of iridium(IV) oxide + ruthenium(IV) oxide electrodes. *Langmuir.* 8(1) (1992) 283–290.
- [144] Körbahti BK, Rauf MA. Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using response surface methodology. *J Hazard Mater.* 161(1) (2009) 281–286.
- [145] Szabados E, Srankó DF, Somodi F, Maróti B, Kemény S, Tungler A. Wet oxidation of dimethylformamide via designed experiments approach studied with Ru and Ir containing Ti mesh monolith catalysts. *J Ind Eng Chem.* 34 (2016) 405–414.
- [146] Szabados E, Sági Gy., Somodi F, Maróti B., Srankó DF, Tungler A. Wet air oxidation of paracetamol over precious metal/Ti mesh monolith catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* (2016) DOI: 10.1016/j.jiec.2016.11.005

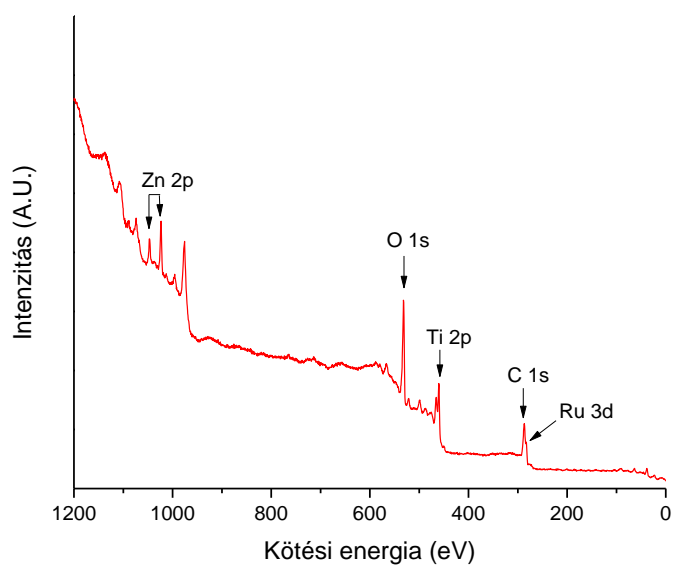
## Függelék

PT



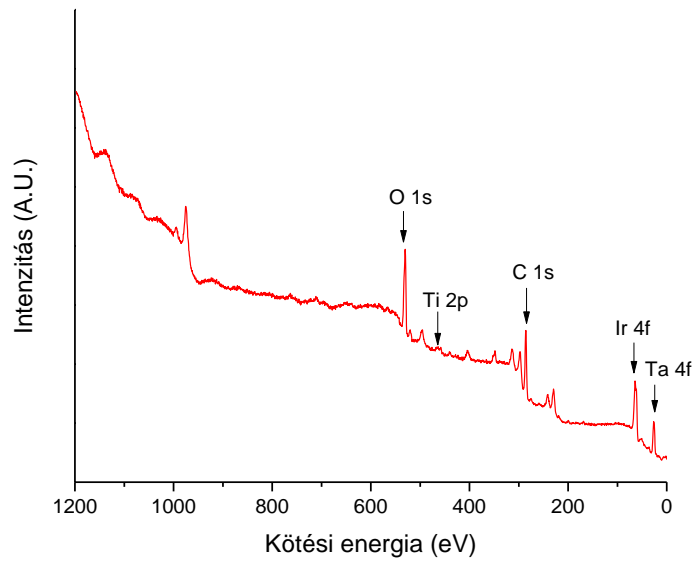
**F1. ábra:** Eredeti PT katalizátor áttekintő XPS spektruma

RU



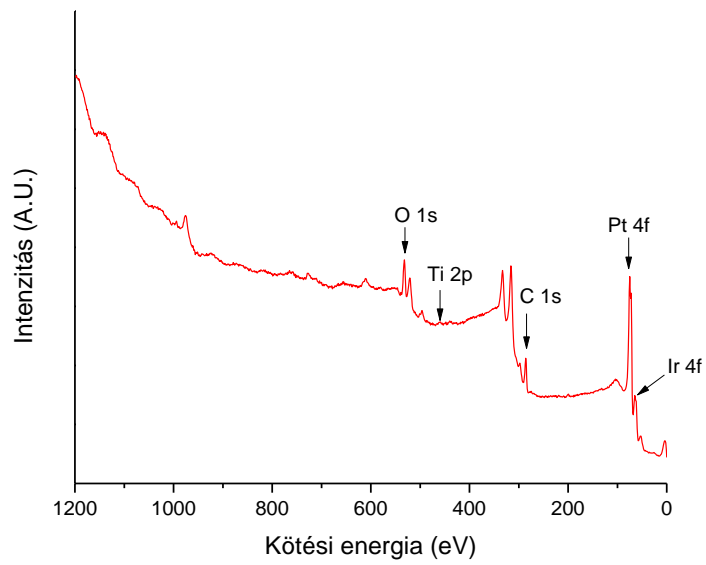
**F2. ábra:** Eredeti RU katalizátor áttekintő XPS spektruma

IR



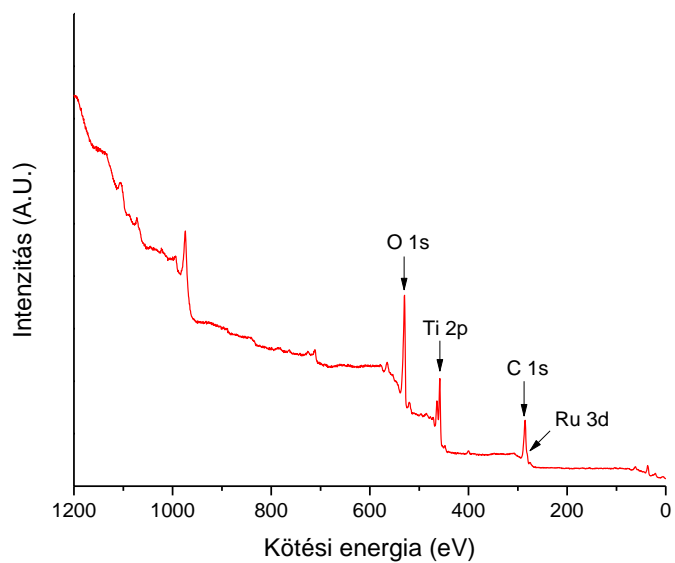
**F3. ábra:** Eredeti IR katalizátor áttekintő XPS spektruma

PTIR



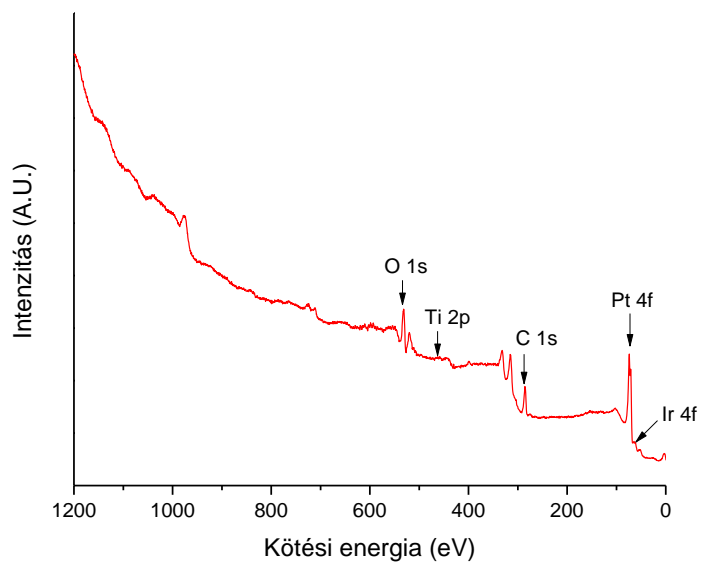
**F4. ábra:** Eredeti PTIR katalizátor áttekintő XPS spektruma

használt RU (100 h)



**F5. ábra:** Használt RU (> 100 óra) katalizátor áttekintő XPS spektruma

használt PT (100 h)



**F6. ábra:** Használt PT (> 100 óra) katalizátor áttekintő XPS spektruma

## KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK

### Az értekezés alapját képező közlemények

[1] E. Szabados, Gy. Sági, F. Somodi, B. Maróti, D. F. Srankó, A. Tungler, Wet air oxidation of paracetamol over precious metal/Ti mesh monolith catalysts, J. Ind. Eng. Chem. (2016), DOI:10.1016/j.jiec.2016.11.005 (2015-ös IF: 4,179, hivatkozások száma: 0)

[2] E. Szabados, D. F. Srankó, F. Somodi, B. Maróti, S. Kemény, A. Tungler, Wet oxidation of dimethylformamide via designed experiments approach studied with Ru and Ir containing Ti mesh monolith catalysts, J. Ind. Eng. Chem. 34 (2016) 405-414 (2015-ös IF: 4,179, hivatkozások száma: 1)

[3] E. Szabados, Gy. Sági, A. Kovács, E. Takács, L. Wojnárovits, A. Tungler, Comparison of catalysis and high energy irradiation for the intensification of wet oxidation as process wastewater pretreatment, React. Kinet. Mech. Kat. 116 (2015) 95-103 (2015-ös IF: 1,265, hivatkozások száma: 1)

### Az értekezés alapját képező könyvfejezet

[4] A. Tungler, E. Szabados and A. M. Hosseini (2015). Wet Air Oxidation of Aqueous Wastes, Wastewater Treatment Engineering, Associate Prof. Mohamed Samer (Ed.), ISBN: 978-953-51-2179-4, InTech, DOI: 10.5772/60935 (letöltések száma: 312)

### Az értekezés témájában tartott előadások, poszter prezentációk

1. „Testing of catalytic wet air oxidation with design of experiments”, Antal Tungler, Erika Szabados, Emese Vágó, **Proceedings of „The 19th international symposium on analytical and environmental problems”**, 245-248, ISBN 978-963-315-141-9, 2013. szeptember 23., Szeged (*poszter prezentáció*)

2. „Modell szennyvíz nedves oxidációs reakcióinak vizsgálata kísérlettervek segítségével”, Szabados Erika, Dr. Tungler Antal, Pinke Balázs, Dr. Vágó Emese, **XXXVI. Kémiai Előadói Napok**, Katalízis I. Szekció, 2013. október 29., Szeged, ISBN: 978-963-9970-53-3 (*magyar nyelvű előadás*)

3. „Intensification the chemical treatment of pharmaceutical wastewater: catalytic wet air oxidation and irradiation combined with wet air oxidation”, Erika Szabados, Antal Tungler, Sándor Kemény, **5th EUChE MS Chemistry Congress**, 2014. szeptember 2., Isztambul, Törökország (*angol nyelvű előadás*)
4. „Hulladékvizek nedves oxidációjának intenzifikálása”, Szabados Erika, Tungler Antal, Kemény Sándor, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, **XII. Oláh György Doktoráns Konferencia**, 2015. február 5., Budapest (*magyar nyelvű előadás*)
5. „Szervesanyag-tartalmú hulladékvizek nedves oxidációja”, Szabados Erika, Tungler Antal, **MTA Katalízis Munkabizottság**, Szeged, 2015. december 10. (*magyar nyelvű előadás*)

### **Egyéb közlemények**

1. A. Tungler, E. Szabados, Overcoming Problems at Elaboration and Scale-up of Liquid-Phase Pd/C Mediated Catalytic Hydrogenations in Pharmaceutical Production, *Org. Process Res. Dev.* 20 (2016) 1246-1251 (2015-ös IF: 2,922, hivatkozások száma: 0)
2. E. Szabados, N. Györffy, A. Tungler, J. Balla, L. Könczöl, Asymmetric hydrogenation of prochiral and kinetic resolution of chiral cyclohexanone derivatives with Pd Catalysts, *React. Kinet. Mech. Kat.* 111 (2014) 107-114 (IF: 1,170), hivatkozások száma: 3
3. Gy. Szöllősi, B. Hermán, E. Szabados, F. Fülöp, M. Bartók, Reactions of chlorine substituted (E)-2,3-diphenylpropenoic acids over cinchonidine-modified Pd: Enantioselective hydrogenation versus hydrodechlorination, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 333 (2010) 28-36 (IF: 2,872, hivatkozások száma: 2)

### **Egyéb témában tartott előadások**

1. “(E)-2,3-difenilpropénsav származékok enantioszelektív hidrogénezése cinkona alkaloidokkal módosított palládium katalizátoron” Szabados Erika, **XXXV. Kémiai Előadói Napok**, Nívódíjas Szekció, 2012. október 29., Szeged, ISBN: 978-963-315-099-3 (*magyar nyelvű előadás*)

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni a lehetőséget témavezetőmnek, Dr. Tungler Antalnak, hogy doktori munkám az ő témavezetői koordinálása mellett készülhetett el.

A dolgozatban közölt mérések nagy része nem készülhetett volna el a következő kollégáim segítségével, türelme nélkül: Dr. Srankó Dávid Ferenc (XPS), Dr. Somodi Ferenc (XPS, TPR), Sági Gyuri (TOC, BOI), Maróti Boglárka (PGAA), Gonter Katalin (SEM), Takács László (LINAC). Köszönöm Dr. Kemény Sándornak a kísérlettervek generálásában és kiértékelésében nyújtott segítségét, tanácsait. Köszönöm Dr. Wojnárovits Lászlónak, Dr. Takács Erzsébetnek, Dr. Pap József Sándornak a publikációk elkészülésében nyújtott lektorálási, szakmai segítségét, melyből rengeteget tanulhattam. Köszönöm Németh Miklós Lászlónak, és Károlyi Johannának, hogy mindig számíthattam rájuk a gyakorlati problémák megoldásában. Köszönöm az MTA EK Felületkémiai és Katalízis Laboratóriuma, valamint az MTA EK Sugárkémiai Laboratóriuma összes munkatársának, hogy ez a dolgozat elkészülhetett.

Végül, de természetesen nem utolsó sorban, köszönöm családomnak és barátaimnak a támogatást.

## NYILATKOZAT

Alulírott, SZABADOS ERIKA, kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2016. november 21.

---