

POLITEHNIKA NOVA GORICA
ŠOLA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

Črt DORNIK

**UPORABA LASERSKE SVETLOBE KOT
PREDPRIPRAVA TEKSTILNE ODPADNE VODE ZA
BIOLOŠKO ČIŠČENJE**

DIPLOMSKO DELO

MENTORJA: Mladen Franko, Milenko Roš

Nova Gorica, 2005

POVZETEK

Tekstilne odpadne vode so zelo kompleksne mešanice in so zelo težko biološko razgradljive. Poleg tega je zančilnost tekstilnih odpadnih vod še močna obarvanost in visoka kemijska potreba po kisiku. Navadne čistilne naprave so neuspešne pri razbarvanju in čiščenju tovrstnih odpadnih vod. V našem poskusu smo obdelovali močno obarvano tekstilno odpadno vodo iz Tekstine – Tekstilna Ajdovščina d.d. Za ta namen smo uporabljali dva laserja, ekscimerni XeCl (308 nm) in kontinuirni Ar – ionski laser (244 nm). Po obdelavi smo uspešnost metode določali s primerjavo absorpcijskih spektrov, kemične potrebe po kisiku in biološke razgradljivosti obdelanih in neobdelanih vzorcev. Izkazalo se je, da je bila naša metoda neuspešna, saj so bile spremembe obdelanih in neobdelanih vzorcev zanemarljive. Spremembe v kemijski potrebi po kisiku in biološki razgradljivosti lahko pripišemo napakam meritev.

KLJUČNE BESEDE: tekstilna odpadna voda, barva, kemijska potreba po kisiku, biološka razgradljivost

SUMMARY

Textile waste waters are very complex mixtures and poorly biodegradable. Beside this, textile waste waters are highly coloured and have a high chemical oxygen demand. Conventional waste water treatment plants are inefficient for removal of the colour and cleaning of these waste waters. In our experiment, we treated highly coloured waste water from Tekstina – Tekstilna Ajdovščina d.d (Textile Industry in the town of Ajdovščina). For this purpose, two lasers were used, an excimer XeCl (308 nm) and a continuous Ar – ion laser (244 nm). After the treatment, we determined the method success by confronting absorption spectra, chemical oxygen demand and biodegradation of the treated and untreated samples. The results revealed that our experiment was not successful, because the changes between the treated and untreated samples were negligible. It can be presumed that the changes in chemical oxygen demand and biodegradation were affected by the mistakes made through measurements.

KEY WORDS: textile waste water, colour, chemical oxygen demand, biodegradation

KAZALO VSEBIN

1	UVOD	1
2	TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1	Barvila	3
2.1.1	Delitev barvil po kemični sestavi	5
2.1.2	Delitev barvil po tehnološki uporabnosti.....	5
2.2	Fotokemične reakcije	7
2.3	Biološka razgradnja	11
2.4	Nekatere poznane metode za obdelavo tekstilnih odpadnih vod.....	11
2.4.1	Adsorpcija in drugi fizikalno-kemični postopki.....	12
2.4.2	Fotokatalitsko razbarvanje in oksidacija sintetičnih barvil	12
2.4.3	Biološke metode.....	15
2.5	Biokemijska potreba po kisiku.....	16
2.6	Kemijska potreba po kisiku	18
3	METODE DELA	20
3.1	Vzorčenje	20
3.2	Hranjenje vzorcev	20
3.3	Priprava vzorcev	20
3.4	Merjenje absorpcijskih spektrov	21
3.5	Laserska obdelava.....	21
3.6	KPK.....	22
3.7	Biološka razgradljivost	22
3.8	Sistem za obdelavo večjega voluma vzorca	22
4	REZULTATI IN ANALIZA REZULTATOV	25
4.1	Absorpcijski spektri vzorcev brez laserske obdelave	25
4.2	Energija, transmitanca, ter absorpcijski spektri obdelanih in neobdelanih vzorcev.....	26
4.3	Končni poizkusi:	36
4.3.1	Filtriranje s filtrom črni trak	36
4.3.2	Obsevanje na laserju 308 nm	37
4.3.3	Obsevanje na laserju 244 nm	38
4.3.4	Absorpcijski spektri in razbarvanje.....	39
4.3.5	Kemijska potreba po kisiku	41
4.3.6	Biološka razgradljivost	42
5	ZAKLJUČEK	43
6	VIRI IN LITERATURA	44

1 UVOD

Voda je najpomembnejša naravna dobrina, brez katere si življenja sploh ne moremo predstavljati. Čeprav gre za obnovljiv vir z določeno samočistilno sposobnostjo, postaja zaradi človekove dejavnosti vse bolj onesnažena. Izpusti nevarnih in strupenih snovi lahko za vedno onesnažijo vodna telesa in ogrozijo ekosisteme. Zaradi tega postaja skrb za vodo vedno večja in v zadnjem času je veliko truda usmerjenega v čiščenje odpadnih vod. Znanstveniki razvijajo nove tehnologije, s katerimi bi ljudem zagotovili čistejšo vodo in s tem boljše življenje.

Onesnaževalcev vod je veliko in zato so tudi odpadne vode specifične in zahtevajo različne tehnike obdelave. Eden izmed onesnaževalcev je tudi tekstilna industrija, ki zaradi heterogenosti sodi med najbolj kompleksne industrije. Največji okoljski problem omenjene dejavnosti ostajajo odpadne vode, ki so v večini primerov močno obarvane. Poleg barvil pa vsebujejo še veliko drugih aditivov (težke kovine, anorganske soli, detergenti, itd). Zaradi zahtev kupcev po obstojnosti barv pri pranju, znojenju in na svetlobi, so barvila vse bolj odporna. Posledično so značilnost teh odpadnih vod visoka kemijska potreba po kisiku, nizka biološka potreba po kisiku in zelo slaba biološka razgradljivost. Poleg tega so tudi zelo fotostabilne, kar pomeni, da na svetlobi ne razpadajo. Konvencionalne čistilne naprave z aktivnim blatom pa so za razbarvanje neučinkovite.

V zadnjem času se zato razvijajo različne tehnike za obdelavo tekstilnih odpadnih vod. Glavni cilj je razbarvanje in povečanje biorazgradljivosti. Fizikalne metode, kot so adsorpcija, flokulacija in koagulacija so sicer učinkovite za razbarvanje, vendar problema ne rešijo v celoti, saj snov samo prestavijo iz tekoče v trdno fazo. Gre za tako imenovane nedestruktivne metode. To zahteva dodatne stroške, saj je potrebno adsorbente regenerirati, trdno snov pa odstraniti. Kemični postopki razbarvanja so npr. kloriranje in ozoniranje. Tako klor kot ozon sta močna oksidanta, ki razkrojita barvilo. Oba pa imata vsaj po eno slabo lastnost. Odlaganje kloriranih organskih snovi je zaradi negativnih vplivov na okolje nezaželeno. Ozoniranje je s tega stališča bolj čista tehnologija, vendar je zaradi kemične nestabilnosti ozona potrebno stalno generiranje, kar predstavlja dodatne stroške. Zaradi omenjenih lastnosti se v zadnjem času veliko uporablja vodikov peroksid, ravno tako dober oksidant, ki pa ga je potrebno aktivirati. Metode uporabe vodikovega peroksida se torej razlikujejo predvsem po načinu aktivacije. Najbolj so v uporabi dodatki ozona, Fe(II) soli ali pa aktivacija peroksida z ultravijolično (UV) svetlobo.

Na področju čiščenja tekstilnih odpadnih vod je veliko storjenega na specifičnih tekstilnih vodah, ki vsebujejo točno določena barvila, manj pa na konkretnih odpadnih vodah, ki so pecej bolj kompleksne. Bolj smiselno je seveda iskanje ustreznih rešitev za konkretne odpadne vode, kar pa je gotovo težje, ker se tekstilne odpadne vode iz istega obrata lahko skozi čas močno spreminjajo.

V tej nalogi sem obdeloval odpadno vodo iz Tekstine - Tekstilna industrija Ajdovščina d.d. V omenjeni industriji barvajo pretežno bombaž, pri tem pa uporabljajo kar 80 odstotkov reaktivnih barvil. Značilnost teh barvil je, da se vežejo na tkanino kemično, t.j., da nastaja med barvilom in celulozo oziroma med barvilom in beljakovino kovalentna vez.

Glavni namen eksperimentalnega dela je bilo lasersko obsevanje vzorcev z ultravijolično svetlobo dveh različnih valovnih dolžin (308 nm in 244 nm). Pri tem nisem uporabljal dodatkov, ker ti lahko predstavljajo obremenitev za okolje oziroma zahtevajo dodatne postopke za njihovo odstranjevanje. Laserska obdelava je bila mišljena kot predobdelava, kateri bi potem sledilo še biološko čiščenje na čistilni napravi. Želja je bila, da bi s prehodo lasersko obdelavo povečali učinkovitost čiščenja. Upal sem, da bo dovedena energija povzročila spremembo na prisotnih snoveh t.j., da bodo nastali manj kompleksni ali vsaj enostavnejši produkti, ki bi bili bolj biološko razgradljivi.

Uspešnost sem nato spremljal s primerjavo spektrov, kemične potrebe po kisiku in biorazgradljivosti obdelanih in neobdelanih vzorcev. Pričakoval sem, da se bosta absorbanca in kemična potreba po kisiku obdelanih vzorcev zmanjšali, biorazgradljivost pa povečala. Nižja absorbanca v vidnem delu spektra bi pomenila razbarvanje, nižja kemijska potreba po kisiku pa, da se snovi v obdelani vodi lažje oksidirajo kot v neobdelani. Nameraval sem spremljati tudi spremembo biološke potrebe po kisiku, vendar sem ta del analiz opustil. Spremembo v biološki potrebi po kisiku lahko sklepamo iz spremembe v biološki razgradljivosti. Višja biološka razgradljivost pomeni namreč tudi višjo biološko potrebo po kisiku.

2 TEORETIČNE OSNOVE

Tekstilna industrija je zaradi heterogenosti ena najbolj kompleksnih industrij. Velika neznanka ostaja skupna letna količina prizvedenih sintetičnih barvil. Vrednosti se namreč zelo razlikujejo in znašajo od 10.000 do 700.000 ton na leto. Od tega je skoraj 50% klasificiranih v skupino azo barvil. Skoraj 15% barvil pa se med barvanjem izgubi v odpadne vode (Park, Choi, 2002; Forgacs, 2004, Šostar-Turk, 2004). Vzrok za izgube je predvsem nepopolna vezava barvila na vlakno.

Največji problem te dejavnosti predstavljajo torej odpadne vode, ki se med seboj močno razlikujejo po množini in sestavi onesnaževal ter po sposobnosti biološke razgradnje organskih snovi, ki jih odpadne vode vsebujejo. Razlike so posledice različnih tehnologij pa tudi uporabe najrazličnejših barvil in kemikalij. Zato skoraj ne najdemo dveh tovarn, ki bi imele enake odpadne vode (Mejač, 1976).

Kljub temu da so si po eni strani te odpadne vode tako različne, pa imajo tudi nekatere skupne lastnosti. Glavni problem vseh tekstilnih odpadnih vod je barva, ki estetsko močno negativno vpliva na okolje in jo je zato potrebno odstraniti. Poleg tega je značilnost teh odpadnih vod še visoka kemijska potreba po kisiku (KPK), fotostabilnost in slaba biološka razgradljivost. Običajne biološke čistilne naprave za industrijske in komunalne odpadne vode so neuspešne za obdelavo tekstilnih odpadnih vod. Zato se v zadnjem času veliko raziskuje, kako te vode očistiti oziroma kako jih ponovno uporabiti. Ker je skrb za vodo vse večja in za onesnaževanje plačuje onesnaževalec, se raziskovanja toliko bolj pospešujejo. Spreminjajo pa se tudi pogledi in mnjenja glede barvil. Iz starejših člankov se da razbrati, da še pred nekaj leti barvil niso šteli za nevarne substance (Cooper, 1993; J.Davis, 1994). V današnjem času pa je mnenje glede tega drugačno in se barvila obravnava kot toksične substance (Daneshvar, 2003; Al-Momani, 2002), vendar je zaradi ogromnega števila uporabljenih barvil naše znaje o njihovih bioloških aktivnostih v okolju in tveganju za zdravje še nepopolno (Forgacs in sod., 2004). Na toksičnost vsekakor vpliva tudi koncentracija in vrsta barvila. V razvitejših državah je na tem področju vse več kriterijev, ki jih tekstilne industrije morajo izpolnjevati in barve postajajo bolj »prijazne« okolju. Glavni problem pa še vedno ostaja barva.

2.1 Barvila

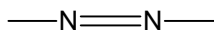
Barvila so barvilne snovi, ki se na določen način vežejo na osnovo, običajno na vlakno ali kožo, in se na svetlobi ter pri pranju ne spreminjajo. Prvotno so bila barvila naravnega izvora, danes pa so izključno produkt sinteze. Naravna barvila rastlinskega, živalskega in mineralnega izvora so ljudje uporabljali do sredine 19. stoletja. Leto 1856 pa označujemo za začetek proizvodnje sintetičnih barvil. Na začetku sinteze barvil niso nastajale sistematično ampak zgolj naključno (Jeler in Golob, 1991, str.1). Prva sintetična barvila so bila draga in po slikovitosti niso zaostajala za naravnimi. Glede odpornosti proti alkalijam in svetlobi pa se niso mogla kosati z naravnimi (Organska kemija, 1981: 232). Skozi čas so se odkrivale zakonitosti med strukturo barvila ter barvo, afiniteto, topnostjo. »Danes potekajo sinteze barvil na osnovi sistematičnih raziskav, ki imajo eksperimentalen značaj« (Jeler, Golob; 1991, str. 2). Po odkritju prevga sintetičnega barvila se je njihovo število do danes povzpelo skoraj na 500.000. Od tega je le 1% tudi tehnično in ekonomsko zanimivih. Uporaba sintetičnih barvil se je razširila na različna področja, tako da je njihova uporaba danes prisotna ne samo v tekstilni industriji, ampak tudi v usnjarski industriji, papirni industriji v

fotoelektrokemičnih celicah, v barvah za lase, pa tudi v sledilcih za podzemne vode (*Forgacs in sod., 2004*).

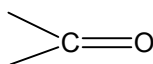
Osnova za sintezo organskih barvil so organske substance, ki vsebujejo dvojne vezi. Večina takih spojin absorbira le v UV območju in so zato za naše oko prozorne. Potreben je dodatek nenasičenih spojin, ki pomaknejo absorpcijo v vidno področje.

Kromoforji so skupine, ki so nosilke obarvanosti in jih vgradimo v molekulo organske skupine. Poznamo več kromoforjev, med važnejšimi pa so:

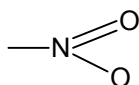
- azo skupina:



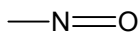
- karbonilna skupina:



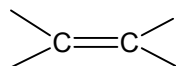
- nitro skupina:



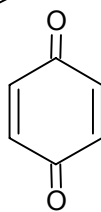
- nitroso skupina:



- etilenska skupina:



- 1,4-benzokinon:

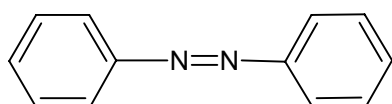


Organske spojine z enim ali več kromofornimi skupinami so kromogeni. Kromogeni so sicer obarvane spojine, ki pa nimajo še lastnosti barvila, saj nimajo afinitete do vlaken. Potreben je dodatek aoksokromnih skupin, ki povzročijo sposobnost vezanja na vlakna. Tudi aoksokromnih skupin je več. Med najpomembnejšimi so:

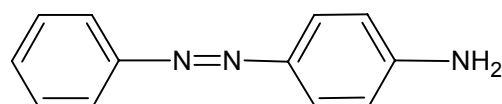
- hidroksilna skupina: -OH
- aminska skupina: -NH₂
- substituirana OH skupina: -O(CH₃)
- substituirana NH₂ skupina: -N(CH₃)₂

Šele z vgraditvijo aoksokromne skupine, dobi spojina lastnost barvila.

Primer1: azobenzen ima kromofor -N=N-, je barven, a ni barvilo. P-aminibenzen ima še aoksokromno skupino -NH₂ in ima lastnost barvila.



azobenzen



p-amino-azobenzen

Skupine, kot so -SO₃H ali -COOH niso aoksokromi, povzročajo pa topnost barvila.

Sintetičnih barvil je vedno več in je zato za lažjo organizacijo pomembna tudi njihova delitev. V glavnem jih delimo na osnovi kemijske sestave in tehnološke uporabnosti.

2.1.1 Delitev barvil po kemični sestavi

Ta delitev je osnovana na osnovi kromofornih skupin ali pa določenih organskih spojin. Princip delitve je sicer različen, po eni izmed sistematik pa prištevamo med pomembnejše skupine barvil (*Jeler in Golob, 1991, str. 12*):

- azo
- trifenilaminska
- antrakinonska
- indigoidna
- žveplova

med ostala pa:

- nitro
- nitrozo
- kinolinska
- akridinska
- polimetinska
- ftalocianinska
- ksantanska
- azinska
- oksazinska

2.1.2 Delitev barvil po tehnološki uporabnosti

Po tej delitvi spadajo barvila v isto skupino, če imajo enake obstojnosti in jih lahko barvamo po enakem tehnološkem postopku. Pri delitvi se upošteva tudi, za katere materiale se barvilo uporablja. Različna barvila niso enako dobra za različna vlakna. Na osnovi teh lastnosti delimo barvila na (*Jeler in Golob; 1991, str. 12*):

- substantivna ali direktna
- razvijalna
- žveplova
- oksidacijska
- čimžna
- reduktivna
- indigosolna
- reaktivna
- pigmentna
- bazična (kationska)
- kislja (anionska)
- kromirna
- kovinsko-kompleksna
- disperzna.

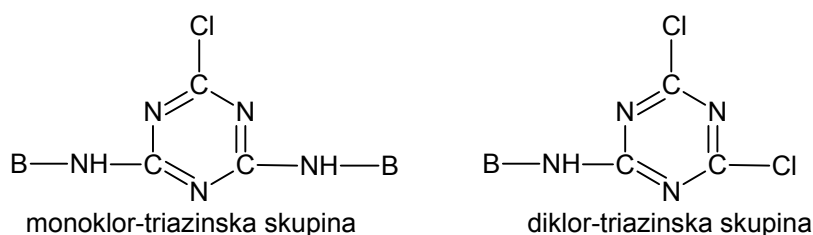
2.1.2.1 Reaktivna barvila

Je supina barvil z živahnimi toni in dobrimi obstojnostmi. Pretežno se uporabljajo za barvanje in tiskanje tekstilij iz celuloznih vlaken, v manjši meri tudi volne, svile in poliamida (*Tekstilni leksikon, 1989, str. 276*). Za ta barvila je značilno, da so sestavljena iz dveh komponent:

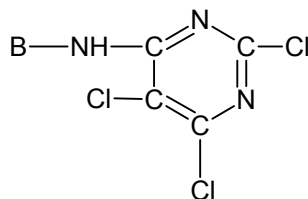
- barvila (azobarvila, antrakinonska barvila itd.)
- reaktivne skupine, preko katere se vzpostavi vez med celulozo bombaža oziroma beljakovino volne. Na reaktivno skupino se lahko vežeta tudi dve molekuli barvila.

Reaktivne skupine, ki jih največkrat najdemo v reaktivnih barvilih so (*Organska kemija, 1981, str. 238*):

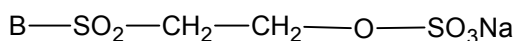
a) monoklor-triazinska in diklor-triazinska skupina:



b) triklorpirimidinska skupina:

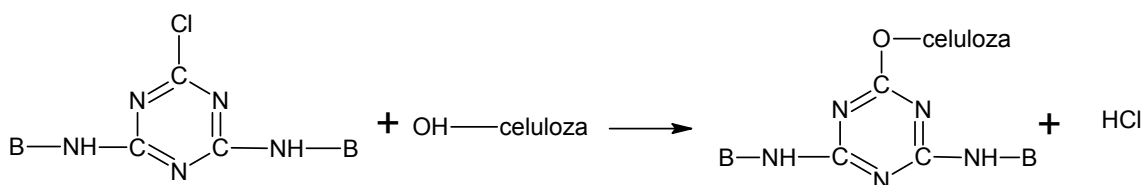


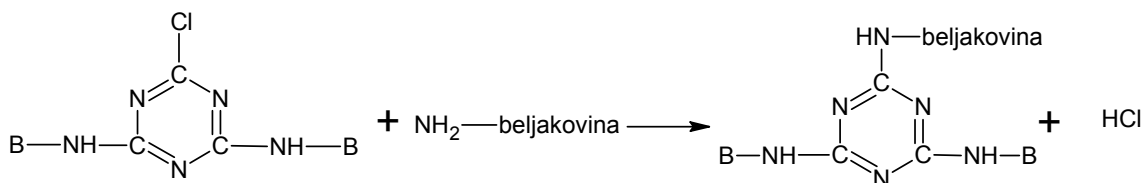
c) hidroksietil-sulfonska skupina:



*B predstavlja barvilo

Vez med celulozo ali beljakovino poteka preko $-OH$ skupine celuloze oziroma $-NH_2$ skupine beljakovine (*Organska kemija, 1981, str. 237*):





V Tekstini - Tekstilna industrija Ajdovšina d.d. uporabljajo kar 80% reaktivnih barvil. Uporaba teh barvil je zelo razširjena, vendar se je z njeno uporabo pojavil problem obarvanja vod, saj se 10 - 40% celotnega barvila pojavi v odpadni vodi (Šostar-Turk, 2004).

2.2 Fotokemične reakcije

Fotokemične reakcije so posledica delovanja svetlobne energije. Svetloba je elektromagnetno valovanje, ki ima lastnost tako snovi kot valov. Elektromagnetni val je sestavljen iz dveh transverzalnih valovanj: iz valovanja magnetnega in električnega polja. Pri tem sta valovanji v fazi in potekata v ravninah, ki sta si pravokotni. Svetlobo pa si lahko predstavljamo tudi kot energijske kvante oziroma fotone, ki se gibljejo s stalno hitrostjo približno 3×10^8 m/s. Iz Planck-Einsteinovega zakona lahko ugotovimo, da vsaki valovni dolžini ali frekvenci ustreza foton z določeno energijo (E).

$$E = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

h ...Planckova konstanta in znaša $6,6 * 10^{-34}$ Js

ν ...frekvenca [Hz oziroma s^{-1}]

c ...svetlobna hitrost v vakuumu; $\approx 3,0 * 10^8$ m/s

λ ...valovna dolžina podana v [nm]

Iz enačbe je razvidno, da je energija fotona višja pri višji frekvenci oziroma nižji valovni dolžini (Adlešič 1957, str. 22, 23; Smith in March, 2001, str. 306, 307; Jeler in Golob, 1991, str. 2 - 4). Frekvenca in valovna dolžina sta si torej obratno sorazmerni.

Snov absorbira svetlobo samo, če jo osvetlimo s primerno valovno dolžino oziroma frekvenco. Absorpcija svetlobe je odvisna od kemijske konstrukcije. Molekula nastaja s povezovanjem različnih atomov, njena oblika pa je pogojena z elektronsko strukturo posameznih atomov. Vezi v molekuli nastajajo zaradi prikrivanja atomskih orbital. Če se orbitale prikrivajo čelno na enem mestu, nastane močna enojna oziroma σ vez. Če pa se orbitale prikrivajo bočno na dveh mestih, nastane dvojna oziroma π vez, ki je šibkejša od σ vezi (Jeler in Golob, 1991, str. 4).

Molekulske orbitale (nastanejo iz atomskih) so lahko veznega (σ, π) ali razveznega (σ^*, π^*) tipa. Elektroni v vezni orbitali prispevajo k nastanku kemijske vezi, elektroni v razvezni orbitali pa k odboju atomov v molekuli. Energija veznih molekulskih orbital je nižja od energije izhodiščnih atomskih orbital (n). Pri nastanku vezi se namreč energija sprošča. V osnovnem stanju molekula zato zaseda najnižjo možno energijo, ker je pri tem najbolj stabilna. Energija razveznih molekulskih orbital pa je višja, vendar je tudi molekula manj stabilna (Jeler in Golob, 1991, str. 4).

Energijski nivoji molekule so kvantizirani. Potrebna energija za prehod elektrona v višji nivo je konstantna količina. Za preskok elektrona je torej potrebna svetloba s točno določeno energijo. Obsevanje vzorca z energijami različnimi od te določene, pa povzroči nemoten prehod svetlobe skozi vzorec, pri čemer se intenziteta svetlobe ne spremeni. Če pa se energija veže, izhaja iz vzorca nižja intenziteta, ali pa se celo izniči (*Smith in March, 2001, str. 306*).

Absorpcijski spektri molekul so zvezni, medtem ko so absorpcijski spektri atomov ravne črte. Do tega pride, ker imajo molekule tudi različna rotacijska in vibracijska stanja. Potrebna energija za te prehode pa je precej nižja v primerjavi s potrebno energijo za elektronske prehode. Posebno v vzbujenem stanju je značilno, da molekule zasedajo različna vibracijska in rotacijska stanja. Ker imamo v vzorcu veliko število molekul in se te nahajajo v različnih rotacijskih in vibracijskih stanjih, dobimo značilni zvezni UV/vidni spekter. Vrhovi v UV/vidnem spektru so značilni za elektronske prehode (*Findlay, 2003, str. 615; Smith in March, 2001, str. 307*). Višina vrha je odvisna od števila molekul, ki opravijo prehode in je proporcionalno $\log \varepsilon$, kjer je ε molarni absorpcijski koeficient in je določen s formulo:

$$A = \varepsilon * c * l \quad (2)$$

ε ...molarni absorpcijski koeficient

A...absorbanca

c...koncentracija snovi $[\frac{mol}{L}]$

l...dolžina poti svetlobe skozi vzorec $[\frac{l}{mol * cm}]$

Absorbanca je podana tudi z enačbo:

$$A = -\log T \quad (3)$$

kjer je T transmitanca in se izračuna iz:

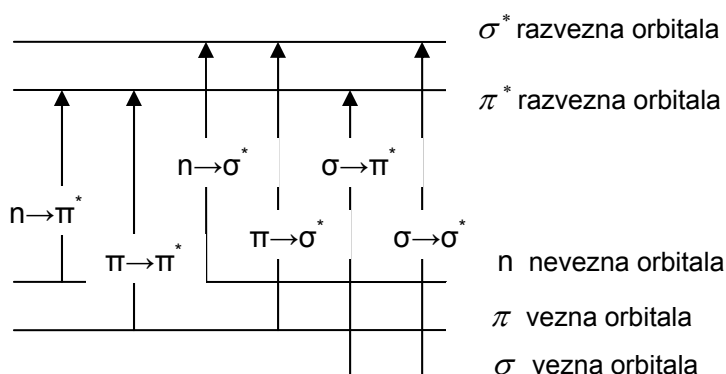
$$T = \frac{E}{E_0}; E = E_0 * 10^{-A} \quad (4)$$

E je energija (lahko je podana tudi kot I oziroma intenziteta) svetlobe po prehodu skozi medij, E_0 pa je začetna energija svetlobe. Ker se transmitanca spreminja s koncentracijo, dožino optične poti skozi vzorec in lastnosti snovi, ki jo podaja molarni absorpcijski koeficient, velja še enačba:

$$T = e^{-\varepsilon * l * c} = e^{-A} \quad (5)$$

Z logaritmiranjem enačbe 5 pa pridemo do enačb 2 in 3.

Absorpcija primernih energij povzroča prehode elektrona na razvezne orbitale. Ko se to zgodi, pravimo, da je molekula v vzbujenem stanju. Prehodi elektronov pa so lahko zelo različni (*Jeler in Golob, 1991, str. 4*).



Slika 1: Različni elektronski prehodi (Jeler in Golob, 1991, str. 4).

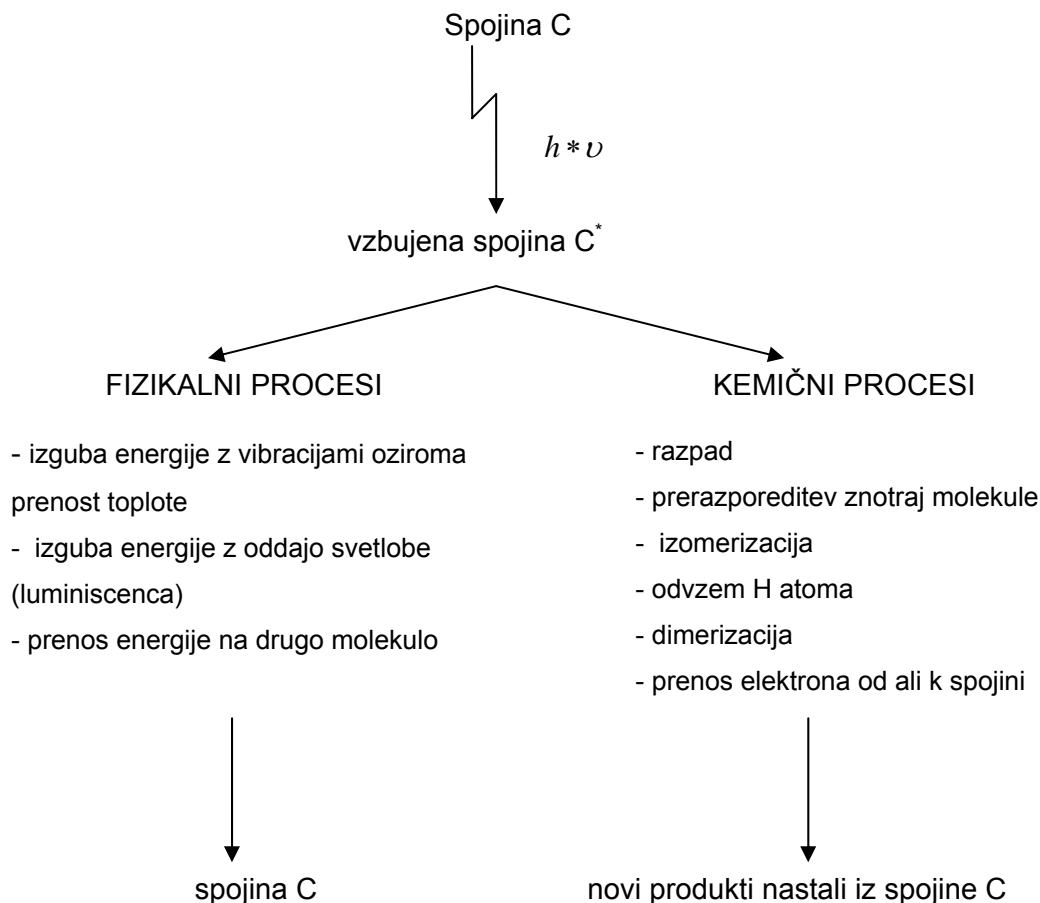
Pri organskih molekulah so najpomembnejši prehodi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ in $n \rightarrow \pi^*$. Potrebne energije za te prehode so zelo različne. Tako je za $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prehod potrebna najvišja, za $n \rightarrow \pi^*$ pa najnižja energija. Za prehode $\pi \rightarrow \pi^*$ in $n \rightarrow \pi^*$ je dovolj že vidna svetloba, za ostale pa UV svetloba (Jeler in Golob, 1991, str. 4; Smith in March, 2001, str. 309, 310). UV ali ultravijolična svetloba obsega valovne dolžine od 190 do 400 nm, vidna ali bela svetloba, kot jo tudi imenujemo, pa zavzema valovne dolžine med 400 in 780 nm. Če molekula absorbira v vidnem spektru, zaznamo njeno barvo, če pa absorbira v UV, jo zaznamo kot prozorno. Obarvane so samo tiste spojine, ki selektivno absorbirajo svetlobo določenih valovnih dolžin (vidna svetloba). Če absorbirajo vse valovne dolžine, jo zaznamo kot črno, če pa vse odbijejo, jo zaznamo kot belo. Zaznana barva je komplementarna absorbirani. Tako npr. zaznamo snov rumeno, če absorbira modro svetlobo (Jeler in Golob, 1991, str. 3; Findlay, 2003, str. 620, 621).

Tabela 1: primerjva absorbirane in zaznane barve (Skoog in sod., 1998).

Absorbirana svetloba		
Valovna dolžina [nm]	Ustrezna barva	Zaznana barva
400 - 435	violičasta	rumenozelena
435 - 480	modra	rumena
480 - 500	modroz zelena	rdeča
500 - 560	zelena	škrlatna
560 - 580	rumenoz zelena	violičasta
550 - 595	rumena	modra
595 - 650	oranžna	zelenomodra
650 - 750	rdeča	modroz zelena

Ko je enkrat molekula vzbujena, v tem stanju ne more ostati dolgo časa ($10^{-8} - 10^{-9}$ s). Absorbirano energijo mora na nek način oddati. Sproščanje energije poteče lahko na več načinov. Najbolj pogosta pa je oddaja toplote (*Skoog in sod., 1998, str. 330*).

Energija pa se lahko sprosti tudi na drugačne načine. Pri tem prihaja do različnih kemičnih in fizikalnih procesov, ki so prikazani na sliki 2.



Slika 2: Fizikalni in kemični procesi (*Schwarzenbach in sod., 1993, str. 447*)

Poleg omenjenih procesov pa lahko pride tudi do t.i. fotolize. Omenili smo, da snov, ki sprejme primerno energijo preide v vzbujeno stanje. Vendar to ni edini možen izid. Energija UV in vidne svetlobe se ujema z energijam kovalentnih vezi. Zato lahko pride tudi do cepitve molekule na dva dela. Ta pojav imenujemo fotoliza. Cepitev lahko povzroči nastanek dveh manjših molekul ali pa dveh prostih radikalov, medtem ko je cepitev na dva iona manj verjetna (*Smith in March, 2001, str. 312*).

Cepitev vezi zaradi absorpcije svetlobe je ugodna tudi za razbarvanje molekul barvila. V glavnem prihaja do cepitev π vezi, saj je za cepitev σ vezi potrebna precej večja energija. Ob vsaki cepitvi π vezi se absorpcijski maksimum prestavi za približno 30 nm proti krajšim valovnim dolžinam. Molekula postaja potemtakem vedno bolj prozorna, ker se absorpcijski maksimumi premikajo iz vidnega v UV spekter (*Jeler in Golob, 1991, str. 5, 6; Findlay, 2003, str. 620*).

2.3 Biološka razgradnja

Biološka razgradnja (tudi biorazgradnja) je najširša oblika odstranjevanja snovi iz različnih okolij (*Žgajnar Gotvajn, 1998, str. 3*). »Biorazgradnja dejansko pomeni vsak proces, pri katerem sodelujejo mikroorganizmi, in pri katerem se organska snov pretvori v organski in anorganski produkt, ki se razlikuje po svoji sestavi in strukturi od izhodiščne snovi« (*Žgajnar Gotvajn, 1998, str. 1*). Nosilci biorazgradnje organskih molekul v naravnem okolju so bakterije, v manjši meri pa tudi protozoji in glive. Pri tem lahko mikroorganizmi povzročijo minimalne spremembe organske snovi, ali pa povzročijo, da organska snov popolnoma razpade v vodo, ogljikov dioksid in anorganske komponente. Zaradi tege je pomembno, da pri biorazgradnji ločimo izraza mineralizacija in biorazgradnja. Če pride do spremembe v strukturi izhodiščne snovi, govorimo o biorazgradnji, če pa snov popolnoma razpade, govorimo o mineralizaciji. Biorazgradnja organskih snovi lahko poteka tako v aerobnih kot v anaerobnih pogojih oziroma v prisotnosti oziroma odsotnosti kisika. Mehanizma potekata v drugačnih fizikalno-kemijskih pogojih. Razlikujejo se tudi mikroorganizmi, ki pri tem sodelujejo in nastali produkti (*Žgajnar Gotvajn, 1998, str. 3*). Biorazgradnja ni vedno pozitiven proces, saj lahko dobimo strupene ali pa še težje razgradljive snovi.

»Za ocenjevanje biorazgradljivosti čistih snovi in posameznih komponent odpadnih vod že več kot 20 let obstajajo številni standardni testi.« (*Žgajnar Gotvajn, 1998: 26*). »Za določanje biorazgradljivosti odpadnih vod pa ni predpisana nobena standardizirana testna metoda, niti ne obstaja nikakršna zakonsko predpisana ali poenotena testna strategija.« (*Žgajnar Gotvajn, 1998, str. 26*).

Biološka razgradnja organskega onesnaženja zlasti industrijskih odpadnih vod je namreč zelo zahteven proces. Pomembna informacija o biološki razgradljivosti pa je razmerje vrednosti BPK_5 in KPK. Če je razmerje $BPK_5 : KPK$ 1,7 do 2,0, lahko sklepamo, da odpadne vode vsebujejo organske snovi, ki se počasi razgrajujejo. Takšno sklepanje sicer ni vedno pravilno, ja pa precej verjetno. Pri večini tekstilnih odpadnih vod je to razmerje od 2,5 do preko 4 (*Mejač, 1976, str. 22*) in so torej zelo slabo biološko razgradljive.

2.4 Nekatere poznane metode za obdelavo tekstilnih odpadnih vod

Glavna značilnost tekstilnih odpadnih vod je močna obarvanost, saj je ključni dejavnik v uspehu vsakega tekstilnega izdelka barvanje. Zahteve potrošnikov po kakovostnih izdelkih so vse večje. V ospredju so predvsem odpornost barve na svetlobo, pranje in znojenje (*P. Copper, 1993*). Zaradi stabilnosti barvil na omenjene dejavnike, so običajne čistilne naprave z aktivnim blatom neuspešne pri razbarvanju odpadnih vod (*Edwards, 2000*). »Izmed 18 proučevanih azo barvil, ki so bila obdelana s čistilno napravo z aktivnim blatom, jih je kar 11 bilo popolnoma neobdelanih, 4 so se adsorbirala na aktivno blato in samo 3 so bila biorazgradljiva« (*Forgacs in sod., 2004*). Potrebni so torej dodatni postopki obdelave. Izkazalo se je, da so kombinacije bioloških, fizikalnih in kemičnih metod, ki vključujejo koagulacijo, flokulacijo, elektrokemično oksidacijo, adsorpcijo na aktivnem oglju, reverzno ozmozo, oksidativne in reduktivne procese, možne rešitve pri obdelavi tovrstnih odpadnih vod (*Edwards, 2000*).

2.4.1 Adsorpcija in drugi fizikalno-kemični postopki

Fizikalne metode vključujejo različne metode vsedanja (koagulacija, flokulacija, sedimentacija), adsorpcije (na aktivno oglje, biološko blato, silikagel), reverzno ozmozo, filtracijo itd. (*Slokar in Majcen Le Marechal 1998*). Določene metode so sicer lahko zelo učinkovite, vendar ne za vsa barvila. Kemična koagulacija npr. ni učinkovita za odstranitev topnih reaktivnih barvil (*Can, 2005*). Adsorpcija z aktivnim ogljem kaže zelo dobre adsorpcijske sposobnosti za večino sintetičnih bavil (*Forgacs in sod., 2004*), vendar je povezana z visokimi stroški, s težavami pri regeneraciji in s stroški odlaganja trdih odpadkov (*Can, 2005*). Morda je boljša elektrokoagulacija, katere prednosti so v enostavni opremi, kratkem retenzijskem času, visoki sedimentacijski hitrosti in zmanjšani količini blata (*Can, 2005*). Te metode veljajo za nedestruktivne, saj problema ne rešijo v celoti. Barvo le prestavijo iz tekoče v trdno fazo (*Al-Momani, 2002*). Metode sicer lahko zelo dobro razbarvajo odpadno vodo, vendar ne vplivajo na razgradnjo barvila.

Aktivno oglje in drugi anorganski nosilci

Uporaba anorganskih nosilcev je zelo dobra za odstranitev večine sintetičnih barvil. Znani adsorbenti so predvsem aktivno oglje, leteči pepel, kremenovo steklo, boksit itd. Njihove dobre lastnosti so predvsem: mehanična in kemična stabilnost, velika specifična površina in odpornost proti mikroorganizmom (*Cooper, 1993*).

Adsorpcija na aktivno oglje je zelo razširjena metoda, saj je uspešna za večino sintetičnih barvil. Te iste molekule pa se zelo težko desorbirajo in je zato regeneracija in s tem ponovna uporaba adsorbenta povezana z visokimi stroški. Dodaten strošek predstavlja tudi veliko število adsorbentov, ki je potrebno za odstranitev velikih količin vode, ki nastajajo v tekstilni industriji (*Cooper, 1993; Forgacs in sod., 2004*).

Zaradi omenjenih težav je bila uspešnost odstranitve barvil dosežena tudi z drugimi adsorbenti. Izkazalo se je, da je uporaba cenениh adsorbentov kot so: oglje, EF pepel, wollastonite, glina, kremenovo steklo, boksit lahko zelo uspešna za določena barvila (*Forgacs in sod., 2004*).

Membranske metode

K tem metodam štejemo ultrafiltracijo, nanofiltracijo in reverzno ozmozo. Za odstranitev molekul barvila sta uporabni le zadnji dve. Membranske pore pri ultrafiltraciji so namreč prevelike in ne zadržijo molekul bavila. Po drugi strani pa sta nanofiltracija in ozmoza lahko zelo uspešni, katerih stopnja odstranitve barvila je odvisna od velikosti por. Prednost metod je, da so lahko uporabne za velike volumne. Kljub temu nastopajo tudi tu težave. Čiščenje membran je povezano z dodatnimi stroški, kakor tudi obdelava koncentrata barvila, ki ostane še vedno v vodni fazi (*Cooper, 1993*).

2.4.2 Fotokatalitsko razbarvanje in oksidacija sintetičnih barvil

Prednost teh metod v primerjavi s fizikalnimi je, da lahko vplivajo tudi na razgradnjo barvila. Pomembni so oksidativni procesi, kjer se uporablja različne oksidante za razgradnjo organskih snovi, predvsem ozon (O_3) in vodikov peroksid (H_2O_2). Tem metodam pravimo tudi napredne oksidacijske metode. Pri tem se lahko uporablja le en oksidant ali pa njihovo kombinacijo. Aktivacijo določenih oksidantov pa lahko dosežemo z dovajanjem UV-svetlobe ali pa vidne svetlobe (*Forgacs, 2004; Al-Momani, 2002*).

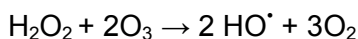
2.4.2.1 Ozon (O₃)

Uporaba ozona (ozonacija) za čiščenje odpadnih vod se je začela v zgodnjih sedemdesetih letih 20. stoletja. Zaradi nestabilnosti je O₃ zelo dober oksidant. Glavni namen O₃ je sicer dezinfekcija pitne vode, lahko pa se uporablja tudi za odstranitev toksičnih kemikalij iz odpadnih vod. Namen uporabe O₃ pri tekstilnih odpadnih vodah je predvsem razbarvanje. Ozon deluje na cepitev dvojnih vezi in s tem do nastanka neobarvanih snovi. Izkazalo se je, da na razgradnjo reaktivnih barvil v prisotnosti ozona pozitivno vplivata višanje pH in temperature (*Forgacs in sod., 2004*). Prednosti uporabe tega oksidanta sta predvsem hitrost reakcije in možnost uporabe na veliki količini odpadne vode (*Cooper, 1993*). Slabe strani ozona pa so v tem, da ima kratko razpolovno dobo v vodi, ki se lahko še zmanjša, če imamo v vodi barvilo (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*), da lahko tvori toksične bioprodukte celo iz biološko razgradljivih snovi (*Selcuk, 2004*) in da lahko reagira z v barvilih pogostimi elementi, kot so: N, S, Cl in z njimi tvori komplekse, ki so še bolj toksični od začetnih snovi (*Cooper, 1993*). K slabostim ozona lahko pripišemo še visoke stroške gradnje in vzdrževanja. Ker je nestabilen, se ga ne da skladiščiti in ga je potrebno sprosti proizvajati (*Roš, 2001*).

2.4.2.2 Vodikov peroksid (H₂O₂)

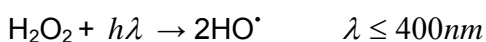
Vodikov peroksid je tudi dober oksidant, vendar je neaktiven. Metode uporabe H₂O₂ se zato razlikujejo predvsem po načinu njegove aktivacije:

- fentonov reagent ali uporaba železovih (II) soli za aktivacijo vodikovega peroksida. Z metodo se doseže dobro stopnjo razbarvanja različnih barvil (reaktivna, direktna, disperzna) (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*). Slaba lastnost povezana z uporabo fentonovega reagenta je nastajanje blata, ki ga je potrebno dodatno obdelati in odlagati.
- drugi način za aktivacijo vodikovega peroksida je dodatek ozona



Pri uporabi ozona kot aktivatorja se stopnja razbarvanja sicer poveča, vendar pride do dodatnega onesnaženja. Uporaba je na nekaterih barvilih bolj uspešna (direktna, kovinsk-kompleksna, modro disperzna barvila), na drugih pa manj (kisla in rdeča disperzna barvila) (*Slokar in Majcen Le Marechal 1998*). Glede odstranitve KPK-ja obstajajo različna mnenja. »Gregor in sodelavci menijo, da ostene KPK nespremenjen po obdelavi z ozonom. Ikehata in Nebel s sodelavci navajajo zmanjšanje v KPK in BPK, medtem ko je Horning mnenja, da se KPK in BPK lahko tako zmanjšata kot povečata« (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*)

- tretji način pa je aktivacija peroksida z UV svetlobo

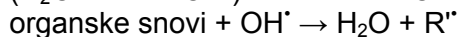
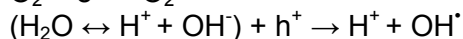
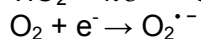
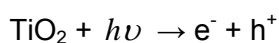


To je verjetno z ekološkega vidika tudi najboljši način, saj odpravi pomankljivosti prejšnjih dveh postopkov (blato in dodatno onesnaženje) (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*). Vendar je uspešnost te metode zelo odvisna od barvil in je, kot kaže, zelo težko najti neko splošno metodo za mešanico barvil, saj so optimalni pogoji zelo različni za različna barvila (*Forgacs in sodelavci 2004*). Izmed vseh naj bi bilo razbarvanje najbolj uspešno pri kislih barvilih, z večanjem števila azo skupin

pa se razbarvanje zmanjšuje (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*). Rumena in zelena reaktivna barvila potrebujejo daljši čas obdelave, medtem ko se druga reaktivna barvila dobro razbarvajo (*Slokar in Majcen Le Marechal, 1998*). Slabost je tudi v tem, da določene snovi v vodi lahko lažje absorbirajo svetlobo in s tem onemogočajo nastajanje radikalov iz peroksida (*Rodriguez, 2003*).

2.4.2.3 UV/TiO₂

Metodi pravimo tudi heterogena fotokataliza, saj imamo dve aktivni fazi, tekočo in trdno. Pri tem uporabljamo polprevodniški katalizator, ki ga ob prisotnosti vode ali zraka vzbudimo s svetlobo in dobimo negativno nabite elektrone in pozitivno nabite luknje. Cilj je, da preko reakcij povzročimo nastanek OH[•] radikalov, ki mineralizirajo organske snovi do vode, ogljikovega dioksida in drugih netoksičnih snovi. Kot oksidanti pa lahko delujejo tudi pozitivno nabite luknje.



Glavne prednosti uporabe TiO₂ so predvsem v dobri stabilnosti, visokem učinku, možnosti ponovne uporabe, možnosti vzbujanja z vidnim delom spektra in relativno nizko ceno. Zaradi številnih prednosti se je njegova uporaba začela tudi za obdelavo obarvanih vod (*Ozkan in sod., 2003; Forgacs in sod., 2004; Rodriguez, 2003*).

Fotorazgradnja sintetičnih barvil v prisotnosti TiO₂ je bila uporabljena na številnih barvilih. Uspešnost metode je bila odvisna od proučevanega barvila in pH, medtem ko temperatura naj ne bi vplivala na izid. Barvilo Kislo Oranžno 8 so uspešno razgradili tudi, če je bila za aktivacijo uporabljena vidna svetloba (*Forgacs in sod., 2004*).

2.4.2.4 Fotorazgradnja brez dodatkov

Primer tega so UV laserji, ki oddajajo ultravijolično svetlobo. Laserska obdelava tekstilnih odpadnih vod je dokaj pogosta, vendar v večini primerov služi le za aktivacijo določenih dodatkov. Torej je le v vlogi aktivatorja kemičnih reakcij. Izkazalo se je, da ima večina UV emiterjev, ki delujejo na osnovi živosrebrnih žarnic premajhne energije za fotolitsko razgradnjo. Primernejši so ekscimerni emiterji, ki oddajajo nižje valovne dolžine in s tem višje energije. Unkroth in sodelavci so obdelovali pripravljene raztopine določenih babil, ki se uporabljajo v tekstilni industriji. Uporabljeni mešanici plinov v ekscimernem laserju sta bili ArF (argon-fluor) in KrF (kripton-fluor). Prvi je oddajal valovno dolžino 193 nm, drugi pa 248 nm. Izkazalo se je, da je bil učinek razbarvanja in zmanjšanja kemijske potrebe po kisiku boljši pri krajši valovni dolžini. Ugotovili so tudi, da pri obsevanju z ArF laserjem ni bilo potrebno dodajati oksidante, saj je bila energija dovolj visoka, da so nastajali ozon in OH[•] radikali sami od sebe. Obdelovanje z 248 nm pa ni bilo uspešno brez dodatka ozona in vodikovega peroksida (*Unkroth, 1997*).

Uporaba naprednih oksidacijskih procesov (angl. Advanced oxidation processes – AOP), ki je osnovana na produkciji hidroksilnih radikalov z uporabo različnih kemičnih procesov (H₂O₂/UV, ozon, UV, sočna svetloba, itd.) je lahko zelo dobra metoda za oksidacijo večine organskih snovi. Slaba stran teh metod pa je, da so povezane z visokimi stroški in so zato ekonomsko neupravičene. Uporabi pa se jih lahko za predobdelavo s pomočjo katere se skuša povečati biorazgradljivost odpadnih vod.

Tabela 2; primerjava najbolj uporabljenih fizikalnih in/ali kemičnih postopkov ter njihove prednosti in slabosti (Pearce in sodelavci, 2003)

Metoda	Prednosti	Slabosti
Oksidacija	Hitri procesi	Visoki stroški in nastanek stranskih produktov
Adsorpcija	Dobra odstranitev večine barvil	Potrebna regeneracija adsorbentov in odlaganje
Membranske tehnologije	Odstranitev vseh barvil	Nastanek koncentrirane gošče
Koagulacija/flokulacija	Ekonomsko sprejemljive	Nastanek velikih količin gošče

2.4.3 Biološke metode

Biološka obdelava je običajno najcenejša možnost v primerjavi z drugimi metodami. Večina organskih komponent se sicer razgradi, vendar sintetične organske snovi so zelo odporne in največkrat ostanejo nerazgrajene.

Biološko obdelavo bi lahko razdelili na anaerobno in aerobno. Prva poteka ob odsotnosti, druga pa ob prisotnosti kisika. Pri biološki razgradnji se uporablja žive organizme. Največ so v uporabi mikroorganizmi, lahko pa tudi glive in rastline.

Biološke metode sicer niso dobre za večino tekstilnih odpadnih vod, saj večina komercialnih barvil vsebuje sestavine, ki so toksične za uporabljene organizme (Can, 2005).

Anaerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja je lahko zelo učinkovita za razbarvanje tekstilnih odpadnih vod. Njena slabost je, da lahko nastanejo produkti, ki so še bolj toksični od začetnih snovi (Karapinar-Kapdan in Alparslan, 2005; Nilsson, 2005). Nekateri članki pa so pokazali, da je bila voda po anaerobni razgradnji popolnoma netoksična (Karapinar –Kapdan in Alparslan, 2005). Drugi problem je reverzno obarvanje, do katerega lahko pride zaradi nestabilnosti razgrajenih produktov, ko pridejo v stik s kisikom (Karapinar-Kapdan in Alparslan, 2005; Nilsson, 2005).

Aeroba razgradnja

Večina tekstilnih odpadnih vod je zaradi vsebnosti sintetičnih barvil biološko nerazgradljiva. V raziskavi, ki sta jo izvedla Pagga in Brown, so testirali 87 različnih barvil in ugotovili, da imajo barvila lastnost težko ali celo narazgradljivih substanc (Pagga, 1986).

Anaerobna/aerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja je torej bolj uspešna od aerobne, vendar lahko pri tem nastanejo toksični produkti. Še posebej velja to za azo barvila iz katerih pod anaerobnimi pogoji lahko dobimo toksične in rakotvorne aromatične amine. Izakazalo se je, da lahko te snovi uspešno odstranimo z delovanjem mikroorganizmov ob prisotnosti kisika. Odstranitev barve je posledica tako bakterijske razgradnje kot adsorpcije na aktivnem blatu. Poiskusi so bili delani tudi na konkretnih tekstilnih vodah. K odstranitvi skupne barve najbolj prispeva anaerobna faza, kjer prihaja do razgradnje barvila zaradi mikrobiološke aktivnosti. Aerobna faza pa je prispevala k zmanjšanju KPK-ja, medtem ko je bilo razbarvanje le posledica adsorpcije na mikroorganizmih v aktivnem blatu (Forgacs in sod., 2004; Karapinar-Kapdan in Alparslan, 2004).

Druge biološke metode

Poleg mikroorganizmov so bili za obdelavo barvil uporabljeni tudi drugi organizmi. Pri tem naj omenimo glive bele gnilobe, katerih značilnost je proizvodnja ekstracelularnih encimov, ki lahko razgrajujejo zelo stabilne snovi (lignin, hemicelulozo, celulozo). Izkazalo se je, da so encimi lahko uspešni tudi za razgradnjo določenih barvil. Vidni znaki razbarvanja so bili opazni že po nekaj dneh (6 - 9). Uporabljenih je bilo tudi več rodov gliv, vendar so izmed vseh bili uspešni le trije. Kljub temu ostaja tudi pri tej metodi ena črna pika, saj je bilo ugotovljeno, da lahko iz določenih barvil nastanejo toksični produkti (*Forgacs in sod., 2004; Nilsson, 2004*).

Za razgradnjo barvil so bili uporabljeni tudi encimi. Prednosti njihove uporabe v primerjavi z uporabo mikroorganizmov je v enostavni pripravi, enostavni uporabi in možnosti hitre prilagoditve na vrsto barvi, ki jih odstranjujemo (*Forgacs in sod., 2004*). Kot možen način obdelave vode je tudi rastlinska čistilna naprava. Do uspešnih rezultatov so prišli v Tanzaniji, kjer so uporabljali mokrišča poraščena z različnimi vrstami rastlin. Iz dobljenih rezultatov je bila ugotovljena odstranitev barve in tudi zmanjšanje KPK-ja (*Mbuligwe, 2005*).

Izgleda, da univerzalna metoda, zaradi razlik v tekstilnih odpadnih vodah, ne obstaja. Uspešnost metode je odvisna predvsem od snovi, ki se uporabljajo v postopkih tekstilne industrije. V večini primerov so parametri uspešnosti predvsem spremembe KPK, BPK, barve in biorazgradljivosti. Pomembno pa je tudi, da ne dobimo toksičnih produktov.

2.5 Biokemijska potreba po kisiku

Biokemijska potreba po kisiku (BPK) je potrebna množina kisika (O_2) za oksidacijo razgradljivih organskih snovi s pomočjo mikroorganizmov. Razgradljive organske snovi so snovi, ki jih mikroorganizmi uporabljajo kot vir hrane. BPK je torej merilo za onesnaženje površinskih odpadnih vod z razgradljivimi organskimi snovmi. Enota za merjenje BPK je miligram raztopljenega kisika na liter vode [mg/L].

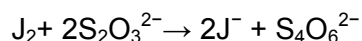
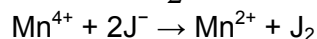
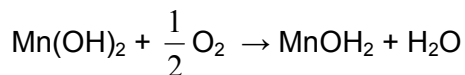
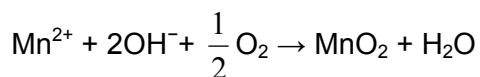
Po klasični razredčevalni metodi se vzorce inkubira v temnem prostoru pri $20^{\circ}C$ v kisikovih steklenicah (umerjene na 0,01 ml natančno) in se določi raztopljen kisik na začetku in koncu inkubacije. Razlika raztopljenega kisika pred inkubacijo in po njej pa nam predstavlja BPK. Raztopljeni kisik se lahko določi kemijsko (metoda po Winklerju) ali pa elektrometrično s kisikovo elektrodo. V splošnem merimo BPK_x , kjer nam X pomeni število inkubacijskih dni. Po standardni metodi znaša $X=5 \rightarrow BPK_5$. V kolikor je poraba kisika v vzorcu večja od raztopljenega kisika, ki je na razpolago, je potrebno vzorec redčiti. Metoda za določitev BPK_5 brez razredčenja je po navadi dobra samo za malo onesnažene vode, sicer je potrebno razredčenje (odpadne vode in bolj onesnažene površinske vode). Razredčenje mora biti tolikšno, da je vsebnost raztopljenega kisika v vzorcu po inkubaciji vsaj 1mg/L. Pri metodah z razredčenjem se rezultate podaja na cele mg natančno, pri metodah brez razredčenja pa na 0,1mg natančno. Pri razredčevalni metodi je potrebno določiti še porabo kisika razredčevalne vode in cepiva.

Kot že omenjeno, se BPK računa na osnovi koncentracije raztopljenega kisika, ki je zelo pomemben parameter za oceno kvalitete vode. V vodi je kisik lahko v presežku oziroma suficitu, ali pa v pomanjkanju oziroma deficitu. Suficit in deficit se izračunata iz

razlike koncentracije raztopljenega kisika v vzorcu in topnostjo kisika pri isti temperaturi.

Najpogostejša metoda za določitev koncentracije raztopljenega kisika v vodi je Winklerjeva metoda. Pri tej metodi se preko serije kemijskih reakcij kisik združi z jodom in tvori zlato-rumeno snov. Ker je vsaka molekula kisika povezana z molekulo joda, lahko določimo količino kisika na osnovi merjenja joda, saj sta si množini komplementarni. Pri nevtralizaciji joda z dodatkom tiosulfata se zlato-rumena barva izgubi, in tako lahko določimo, koliko joda oziroma kisika je v vzorcu.

Prvi korak pri tej metodi je dodatek manganovega sulfata ($MnSO_4$), kateremu sledi dodatek alkalnega-jodid-azid reagenta ($NaOH-NaJ-NaN_3$). V prisotnosti močne baze se vsak kisik veže z Mn ionom in tvori $MnOH$ kompleks. Reakcija tvori oborino, ki potone na dno posode. Z dodatkom kisline se pH zniža in oborina se raztopi. Pri tem se tvori prosti jod, in sicer ena molekula joda na molekulo manganovega iona. Tako nastane ena molekula joda na vsako molekulo kisika. Končna stopnja je titracija s tiosulfatom, s pomočjo katere ugotovimo množino joda oziroma kisika.



Na osnovi porabljenega tiosulfata pri titraciji pa izračunamo raztopljeni kisik po sledeči formuli:

$$RK(mg / L) = \frac{A * C * 8 * 1000}{V_1 - V_2} \quad (6)$$

- RK..... raztopljeni kisik (mg/L)
- A..... poraba tiosulfata za titracijo (mL)
- C..... koncentracija tiosulfata (0,02N)
- V_1 volumen kisikove steklenice (mL)
- V_2 volumen dodanih reagentov (3mL); 2mL jodid azid + 1mL $MnSO_4$

Ko imamo enkrat koncentracijo raztopljenega kisika lahko izračunamo še BPK_x .

$$BPK_x = RK_o - RK \quad (7)$$

- BPK_x biokemijska potreba po kisiku v x-dneh (mg/L)
- RK_o množina raztopljenega kisika v vzorcu pred inkubacijo (mg/L)
- RK_x množina raztopljenega kisika v vzorcu pp x-dneh inkubacije (mg/L)

Pri metodi z razredčenjem pa je formula za izračun BPK_x sledča:

$$BPK_x = \left[(C_1 - C_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} (C_3 - C_4) \right] \frac{V_t}{V_e} \quad (8)$$

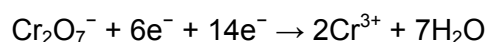
- BPK_x .. biokemijska potreba po kisiku v x-dneh (mg/L)
 C_1 razt. kisik razredčenega vzorca takoj po pripravi (mg/L)
 C_2 razt. kisik razredčenega vzorca po 5 dneh inkubacije pri 20°C (mg/L)
 C_3 razt. kisik v razredčevalni vodi pred inkubacijo (mg/L)
 C_4 razt. kisik v razredčevalni vodi po inkubaciji (mg/L)
 V_e volumen vzorca za pripravo testne raztopine (mL)
 V_t skupni volumen testne raztopine (mL)

(Roš in Drolc, 2004)

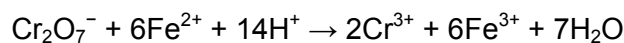
2.6 Kemijska potreba po kisiku

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je mera za organsko onesnaženje v površinskih in odpadnih vodah. Organske snovi določimo tako, da jih oksidiramo pri določenih pogojih in iz porabe oksidanta sklepamo na količino organskih snovi. Slaba stran KPK-ja je v tem, da ne moremo ločiti med biološko razgradljivimi in biološko inertnimi organskimi snovmi. Zaradi tega je KPK le dopolnilo in ne nadomestilo za BPK.

Za določanje kemijske potrebe po kisiku se največ uporablja oksidant kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$), s katerim se v žveplovo kisli raztopini oksidira večina organskih snovi. Pri tem oksidacija poteče skoraj popolno v CO_2 in H_2O . Organske snovi v vzorcu reducirajo kromove (VI) ione v kislem mediju kromove (III) ione. Reakcijo katalizirajo srebrovi ioni:



Po končani oksidaciji določimo pribitek dikromatnih ionov titrimetrično z amonijevim železovim (II) tiosulfatom:



Pri določanju KPK je zelo pomembno, da se sprti določa molariteto FAS (standardna raztopina železovega amonijevega sulfata), saj se ta s časom spreminja.

Izračun za KPK je sledeč:

$$KPK(mg/L) = \frac{(A - B) * M * 8000}{V} \quad (9)$$

- A..... volumen FAS za slepi vzorec (mL)
 B..... volumen FAS za vzorec (mL)
 M..... molariteta FAS
 V..... volumen vzorca (mL)

(Roš in Drolc, 2004)

2.7 Zakonske podlage

»Na podlagi prvega odstavka 27. člena zakona o varstvu okolja (Uradni list RS, št. 32/93 in 1/96) in 21. člena zakona o Vladi Republike Slovenije (Uradni list RS, št. 4/93 in 23/96) je Vlada Republike Slovenije izdala Uredbo o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken.

Ta uredba določa posebne zahteve v zvezi z emisijo snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo tekstilnih vlaken, in sicer:

- mejne vrednosti parametrov odpadne vode
- posebne ukrepe v zvezi z zmanjševanjem emisije snovi.« (*Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken*).

Po tej uredbi se mejno vrednost obarvanosti vode na iztoku v kanalizacijo določi tako, da na iztoku komunalne ali skupne čistilne naprave niso presežene mejne vrednosti za obarvanost, ki so določene v prilogi 1 iste uredbe. Pri določitvi mejne vrednosti se upošteva razredčevanje obarvane tehnološke vode z drugimi odpadnimi vodami, ki se po kanalizaciji stekajo v komunalno oziroma skupno čistilno napravo.

Tabela 3: *mejne vrednosti obarvanosti vode določene v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken.*

Obarvanost pri	Absorpcijski koeficient [m^{-1}]
436 nm	7,0
525 nm	5,0
620 nm	3,0

3 METODE DELA

3.1 Vzorčenje

Vzorčenje odpadne vode je potekalo 13.04.2005 v Tekstini, Tekstilna industrija Ajdovščina d.d Tovarniška 15. Vodo, ki je bila precej obravana smo zajemali iz zadrževalnega bazena s plastičnim vedrom voluma 1L. V zadrževalnem bazenu vodo nevtralizirajo z žveplovo kislino in jo nato odvajajo na čistilno napravo mestne občine Ajdovščina. Skupno smo vzorčili 25L že nevtralizirane vode in jo nato porazdelili v 6. plastičnih posod (3 posode volumna 3L in 3 posode volumna 5L).

3.2 Hranjenje vzorcev

Vzorce smo hranili v zmrzovalniku pri temperaturi $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vodo bi lahko tudi zamrznil, vendar je težava v tem, da se potem lahko zamrznjeni vzorec le enkrat odtali. Posledično bi potrebovali veliko več posod manjših volumnov, da bi lahko za vsak eksperiment odtalili le potrebno količino vode. Zaradi tega smo se odločil, da bomo vzorčno vodo hranili nad temperaturo ledišča.

3.3 Priprava vzorcev

Priprava razredčin

Pri nekaterih eksperimentih smo uporabljali tudi razredčine vzorca in sicer smo vzorec razredčili z vodovodno vodo v razmerju 1:10.

Priprava filtratov

Vzorčna odpadno vodo smo za nekatere eksperimente tudi filtrirali.

- *Filtrat 1*

Filtrat 1 smo pripravili z uporabo brizgalke in filtra s porami $0,45\text{ }\mu\text{m}$.

- *Filtrat 2*

Filtrat 2 smo pripravili z uporabo brizgalke in filtra s porami $0,20\text{ }\mu\text{m}$.

- *Filtrat 3*

Filtrat 3 smo pripravili z uporabo filtra črni trak, ki je bil nameščen na lij in preko katerega smo filtrirali surovo vodo.



Slika 3: filtriranje surove vode preko filtra črni trak

3.4 Merjenje absorpcijskih spektrov

Absorpcijske spektre smo merili na spektrofotometru Hewlett Packard 8453 z uporabo UV in VIS žarnic (wolframove in devterijeve) (190 – 1100 nm).

3.5 Merjenje energij laserskega sunka

Energije laserskih sunkov smo merili z uporabo joulmetra GENTEC ED-200 in osciloskopa LECRAY LT 344, 500 MHz na katerem smo očitali vrednosti napetosti na detektorju joulmetra in jih preračunali v energije na podlagi poznane vrednosti za občutljivost detektorja 10 V/J.

3.6 Laserska obdelava

Vzorci smo obdelovali na dveh laserjih (308 nm in 244 nm) Časi obsevanja pa so bili od 5 do 30 minut.

Ekscimerni XeCl laser

Kot vir svetlobe smo uporabili XeCl ekscimerni sunkovni laser COMPex 100 (Spectra Physics) s sunki energije do 150 mJ in valovno dolžino 308 nm. Površina žarka je znašala ca. 3cm² (višina ca. 3cm, širina ca. 1cm).

Energije smo med delovanjem lahko spreminjali, kakor tudi frekvenco sunkov. Največja uporabljena frekvenca je bila 10 Hz oziroma 10 sunkov na sekundo.

Kontinuirni laser z valovno dolžino 244 nm

Kot vir UV svetlobe z valovno dolžino 244 nm smo uporabil frekvenčno podvojeni Ar-ionski laser Innova Fred (Coherent).

3.7 KPK

Kemijska potreba po kisiku je bila določena po Winklerjevi metodi.

Iz doblejnih vrednosti smo izračunali učinek čiščenja na KPK tako, da smo od vrednosti vzorčne vode oziroma neobdelane vode odšteli vrednost obdelane vode in dobljeno število delili z vrednostjo vzorčne vode.

$$\% \text{ čiščenja za KPK} = \frac{KPK_{\text{vzorca}} - KPK_{\text{obdelanega}}}{KPK_{\text{vzorca}}} * 100 \quad (10)$$

3.8 Biološka razgradljivost

Merjenje biološke razgradljivosti smo določili v obdobju 28. dni. Pri tem smo spremljali porabo kisika s strani mikroorganizmov v vzorcu. Kot izvor mikroorganizmov smo uporabili HACH cepivo. Biološko razgradljivost smo določili na osnovi razmerja med porabljenim kisikom v vzorcu in kemijsko potrebo po kisiku vzorca. K porabi kisika prispevajo tudi dodana hranila. Ta prispevek je določen s porabo kisika v slepem vzorcu in ga je potrebno odšteti od posameznega vzorca. Iz razlike dobimo tako samo porabo kisika zaradi prisotnih snovi v vzorcu.

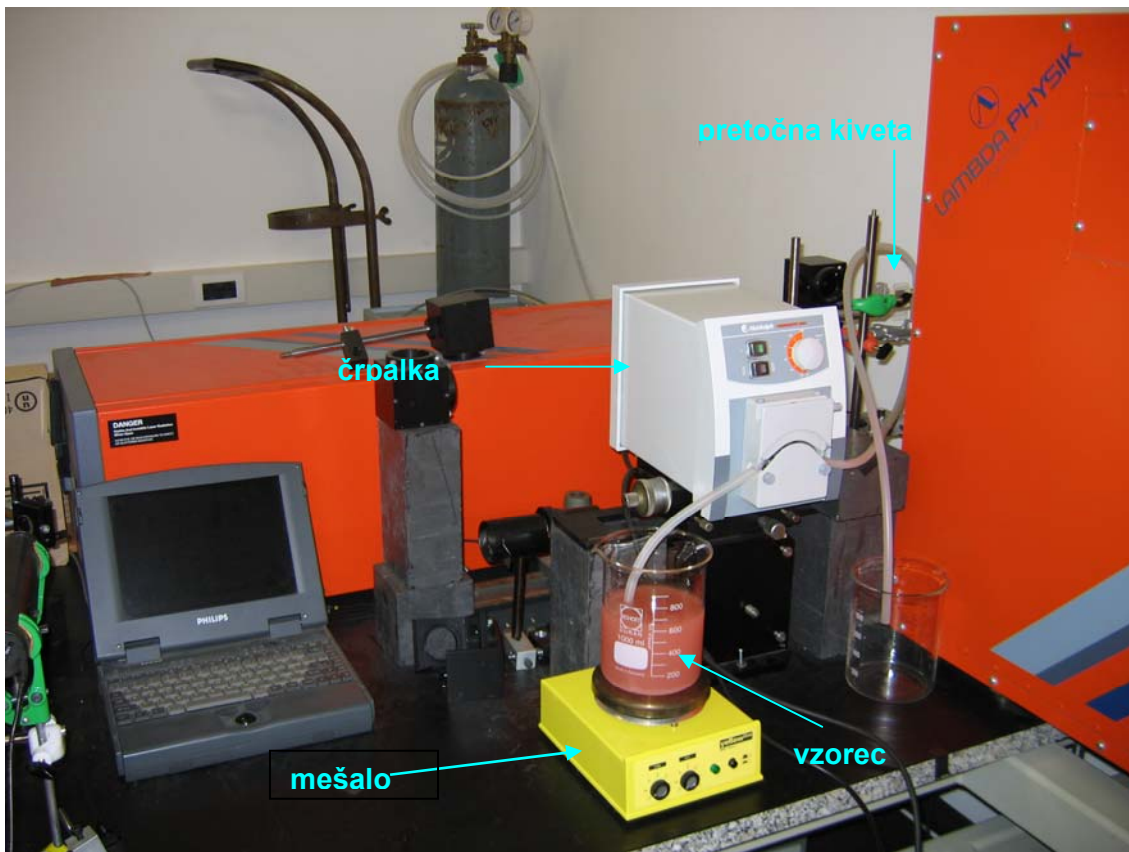
$$\% \text{ biološke razgradljivost} = \frac{O_{2\text{vzorec}} - O_{2\text{slepa}}}{KPK_{\text{vzorca}}} * 100 \quad (11)$$

3.9 Sistem za obdelavo večjega voluma vzorca

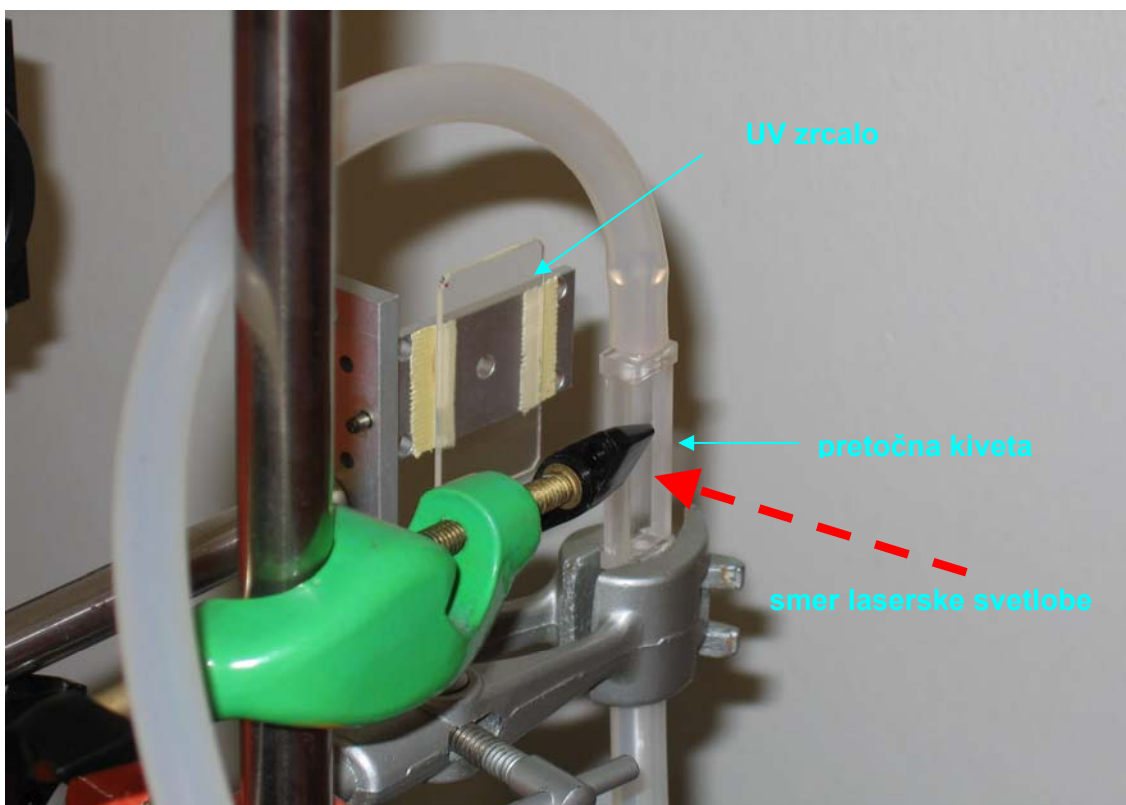
Za obsevanje večjega volumna vzorca smo uporabljali pretočne kivete in peristaltično črpalko (Heidolph pumpdrive 5001). Uporabljeni pretočni kiveti sta bili različni, odvisno od uporabljenega laserja. V obeh primerih pa sta bili kvarčni. Posoda za vzorec je bila nameščena na mešalo, katerega namen je bil homogenizacija vzorca.

Pri obdelavi vzorca z ekscimernim laserjem smo uporabili UV zrcalo z namenom, da smo izkoristili še svetlobo, ki je izhajala iz vzorca.

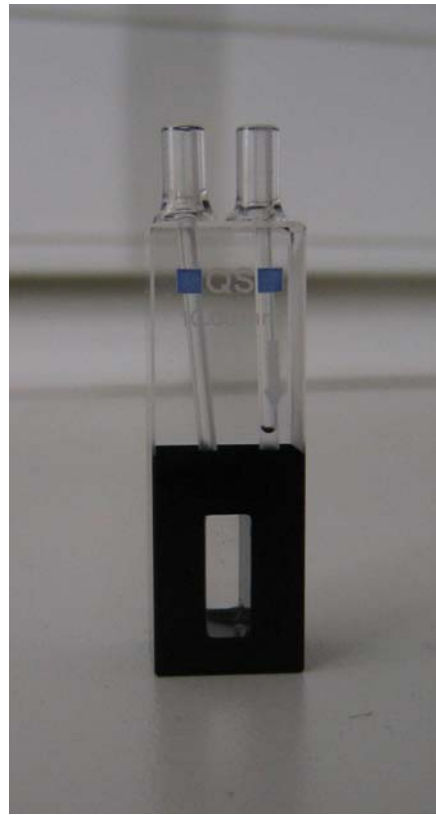
Pri obdelavi vzorca s kontinuirnim laserjem 244 nm pa smo uporabili leče, da smo lahko razširili snop žarka na željeno površino.



Slika 4: sistem za obsevanja večjega volumna vode s peristaltično črpalko in pretočno kiveto na ekscimernem laserju 308 nm



Slika 5: na tej sliki lahko vidimo pretočno kiveto in UV zrcalo



Sliki 6,7: levo navadna spektrofotometrična kiveta, $V = 4 \text{ mL}$, optična pot 10 mm ; desno pretočna kiveta št., $V \approx 0,5 \text{ mL}$, uporabljena optična pot 4 mm

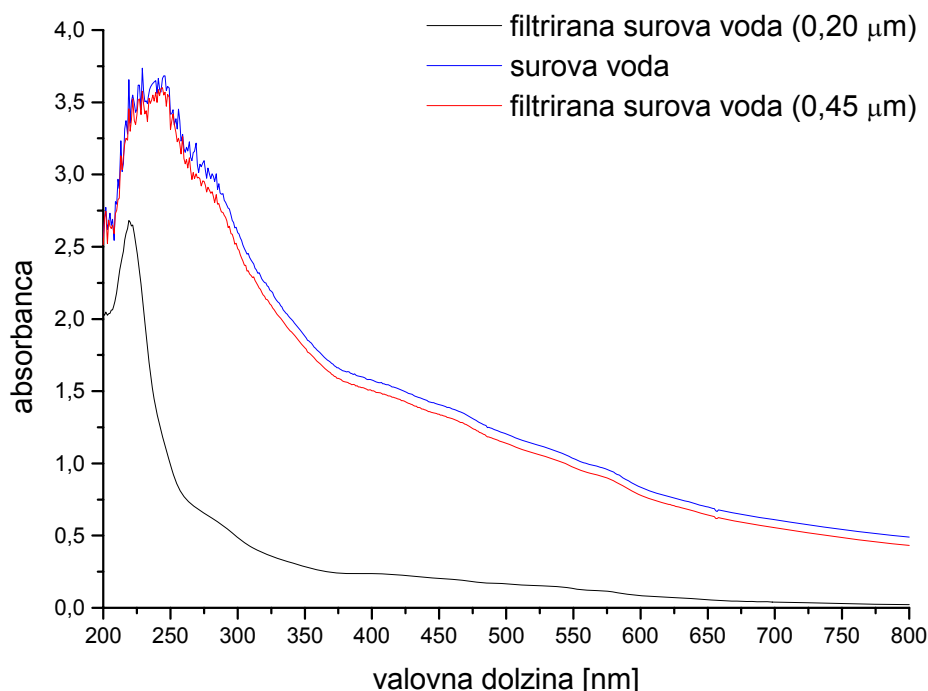


Slika 8: pretočna kiveta št.2; $V \approx 1,1 \text{ mL}$, optična pot 3 mm

4 REZULTATI IN ANALIZA REZULTATOV

4.1 Absorpcijski spektri vzorcev brez laserske obdelave

Najprej smo izmerili absorpcijske spektre surove vode (vzorčne vode) in filtrirane surove vode preko dveh različnih filtrov ($0,45 \mu\text{m}$, in $0,20 \mu\text{m}$). Nemen je bil, da smo ugotovili ali je vzorčna voda močno obarvana in koliko barvila se zadrži na uporabljenih filterjih. Primerjali smo tudi vrednosti absorpcije surove in filtrirane vode z zakonsko dovoljenimi vrednostmi pri valovnih dolžinah 436, 525 in 620 nm.



Slika 9: absorpcijski spektri vzorcev surove vode in filtrirane vode

Iz absorpcijskih spektrov na sliki 9 lahko opazimo, da je surova odpadna voda močno obarvana, saj je absorbanca v vidnem delu spektra (400 nm do 800 nm) zelo visoka. Vrednosti absorbanca surove vode pri valovnih dolžinah 436, 525 in 620 nm so podane v tabeli 4.

Tabela 4: Primerjava absorbanca surove vode z zakonsko dovoljenimi vrednostmi pri določenih valovnih dolžinah

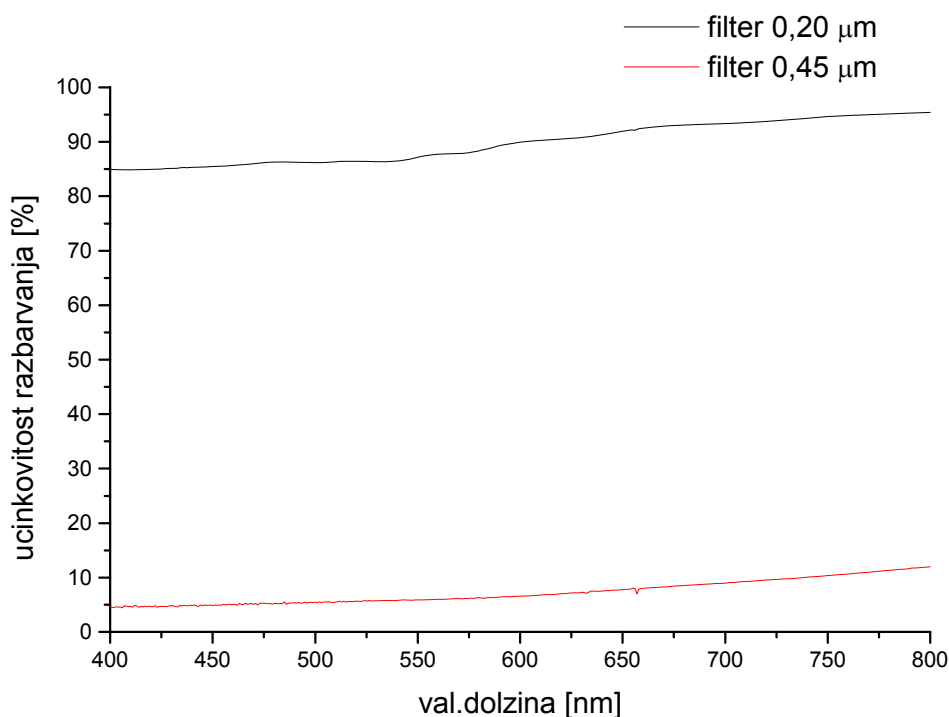
Valovna dolžina [nm]	Absorbanca surove vode	Zakonsko dovoljena absorbanca	Razmerje absorbanca surove vode : zakonsko dovoljena absorbanca
436	1,45	0,07	20,7
525	1,12	0,05	22,4
620	0,77	0,03	25,7

*vrednosti absorpcijskih koeficientov v tabeli 3 so podane na m^{-1} , v tabeli 4 pa so zakonske vrednosti preračunane v absorbanca pri dolžini optične poti 1 cm

Iz tabele 4 lahko opazimo, da so vrednosti absorbance surove vode več kot 20 krat višje od zakonsko dovoljenih vrednosti pri vseh treh valovnih dožinah.

S filtriranjem preko filtra s porami $0,45 \mu\text{m}$ se je absorbanca zanemarljivo zmanjšala. Z uporabo filtra s porami $0,20 \mu\text{m}$ pa je bil učinek precej večji. Na sliki 10 imamo primerjavo učinka filtriranja na učinkovitost razbarvanja z uporabo dveh različnih filtrov. Učinkovitost razbarvanja smo določili na osnovi naslednje enačbe:

$$\text{učinkovitost razbarvanja [\%]} = \frac{\text{absorbanca}_{\text{vzorec}} - \text{absorbanca}_{\text{filtrat}}}{\text{absorbanca}_{\text{vzorec}}} * 100 \quad (12)$$



Slika 10: učinek filtriranja na učinkovitost razbarvanja z uporabo dveh različnih filtrov

Povprečna učinkovitost razbarvanja z uporabo manjših por znaša v spektralnem območju od 400 do 800 nm skoraj 90%, medtem ko je povprečna učinkovitost na istem območju z uporabo večjega filtra le nekaj več kot 7%.

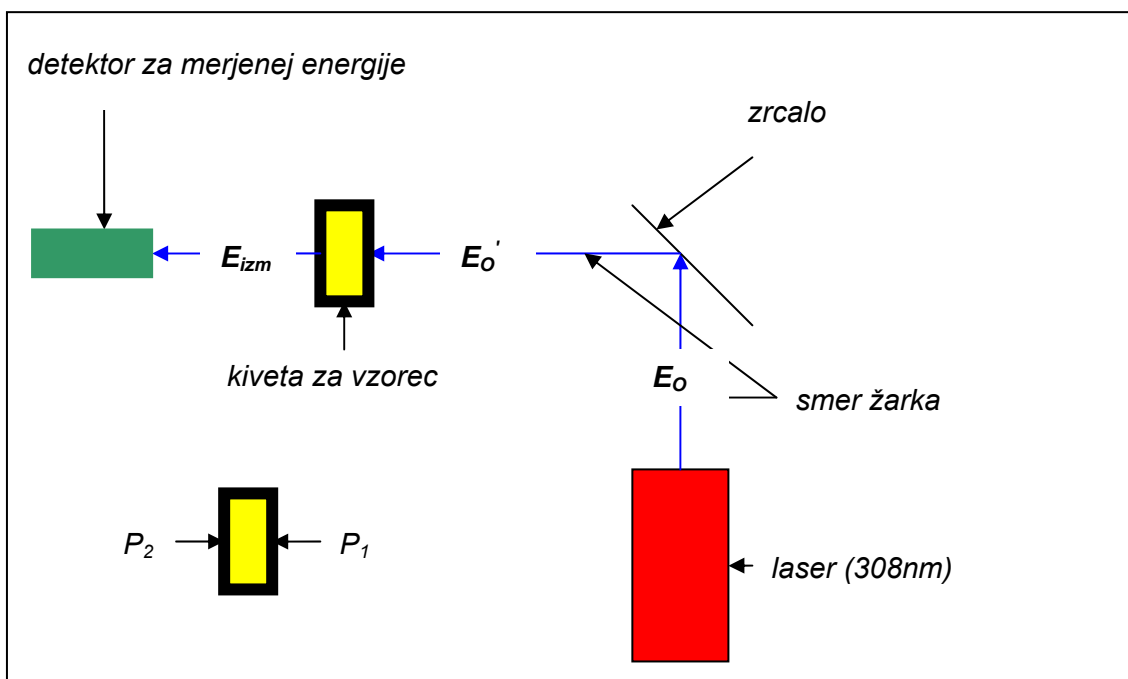
4.2 Energija laserske svetlobe, transmitanca, ter absorpcijski spektri

Namen eksperimenta je bil ugotoviti s kolikšno energijo dejansko obsevamo vzorce. Senzor na laserju daje namreč samo podatke o energiji celotnega žarka na izhodu laserja. Vzorci so bili vedno v kvarčni kiveti z optično potjo 10 mm. Shema eksperimenta je prikazana na sliki 11. Iz izmerjenih energij smo nato lahko izračunali tudi koliko energije se absorbira v različnih vzorcih.

Tabela 5: izmerjene energije na detektorju za različne vzorce

Vzorec	Izhodne napetosti [mV]	Izhodne energije [mJ] - E_{izm}
prazna kiveta	374	37,4
redčena surova voda 1:10	239	23,9
destilirana voda	337	33,7
surova voda	12	1,2
filtrirana surova voda (0,20 μm)	221	22,1

izhodne energije v mJ so izračunane na osnovi podatka o občutljivosti joulmetra 10V/1J



Slika 11: nastavev eksperimenta za merjenje energij

Pomembno je vedeti, da se je kiveta nahajala v nosilcu, katerega vhodna in izhodna reža za svetlobo sta bili različni. P_1 je površina vhodne reže, P_2 pa površina izhodne reže. Po formuli:

$$E_o' = \frac{P_1}{P_2} * E_{izm}$$

E_o'energija pred vzorcem

E_{izm}energija po vzorcu

P_1površina vhodnega okna [cm^2] $\approx 1,38 cm^2$

P_2površina izhodnega okna [cm^2] $\approx 0,78 cm^2$

smo izračunali vhodno energijo E_o' za prazno kiveto. Predpostavili smo namreč, da se energija pri prehodu skozi prazno kiveto ne izgublja. Po uporabi zgornje formule smo izračunali, da je energija

$$E_o' = \frac{1,38cm^2}{0,78cm^2} * 374mV * 0,1mJ / mV \Rightarrow E_o' = 67,9 mJ$$

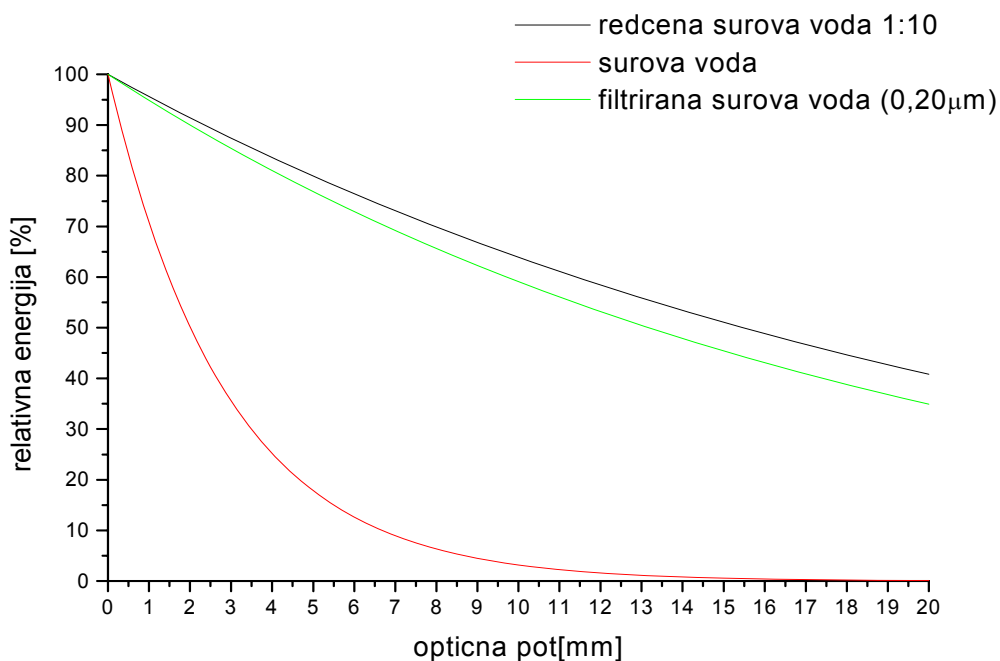
Izračunana energija je torej količina energije, ki zadene ob vzorec. Pri prehodu skozi snov se energija manjša, deloma zaradi sipanja in deloma zaradi absorpcije. Večja kot sta absorpcija in sipanje, manjša bo izhodna energija, oziroma več energije se bo vezalo v vzorcu.

V tabeli 6 imamo vrednosti izmerjenih energij različnih vzorcev. Transmittanco oziroma razmerje med izhodno in vhodno energijo smo računali po enačbi (4), absorbanco pa po enačbi (3). Za začetno intenziteto oziroma energijo (E_0) smo vzeli vrednost izhodne energije za destilirano vodo.

Tabela 6: vrednosti transmittance in absorbance

snov	Izhodne energije [mJ]	Transmittanca T	Absorbanca A	L=dolžina kivete[mm]	$\epsilon=A/L$ [mm^{-1}]
prazna kiveta	37,4	/	/	/	/
dest. voda	33,7	/	/	/	/
redčena surova voda 1:10	23,9	0,7092	0,1492	10	0,01492
surova voda	1,2	0,0353	1,4521	10	0,14521
filtrirana surova voda (0,20 μm)	22,1	0,6558	0,1832	10	0,01832

Iz dobljenih rezultatov lahko po enačbi (4) izračunamo energijo (intenziteto) svetlobe, ki se manjša pri prehodu skozi različne vzorce. Za začetno energijo smo izbrali vrednost 100 in tako na y osi dobili vrednosti v %.

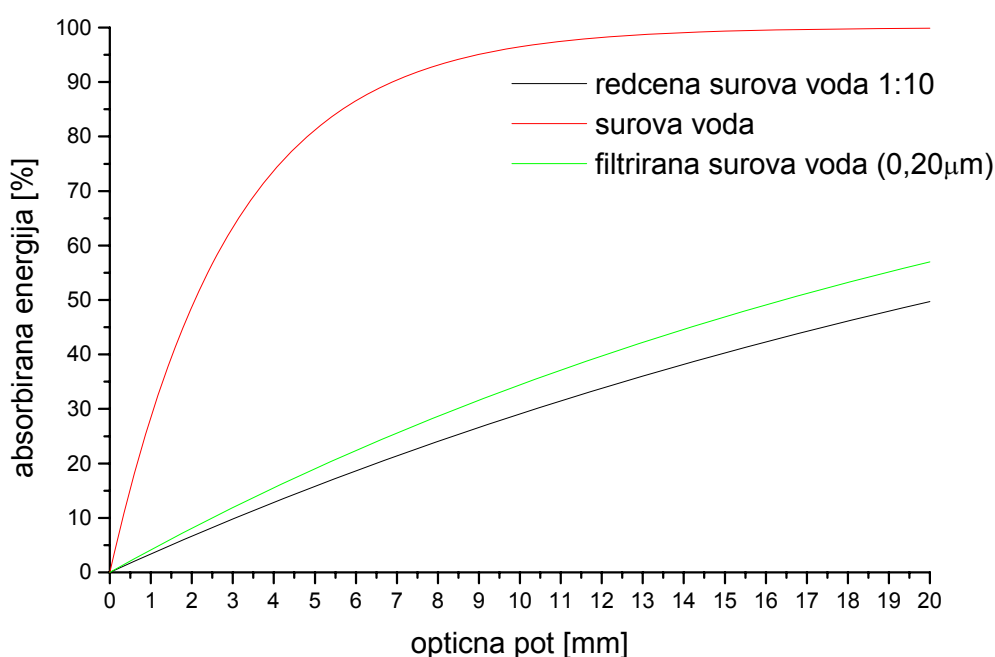


Slika 12: spreminjanje energije pri prehodu skozi različne vzorce

Iz slike 12 lahko opazimo, da energija pri prehodu skozi surovo vodo zelo hitro upada, kar je posledica visoke absorbanke zaradi obarvanosti in velike količine suspendiranih in koloidnih snovi v vzorcu. Za boljše izkoristke bi bila torej primernejša uporaba tanjše kivete, saj ostane pri debelejših vzorcih določen del vzorca praktično neobsevan. Zato smo za različne absorbanke vzorcev ugotavljali optimalno dimenzijo kivete, ki smo jo določili iz razmerja povprečne absorbirane energije pri določeni absorbanci in dimenziji kivete.

Na naslednji sliki je prikazana absorbirana energija v različnih vzorcih, ki smo jo izračunali po enačbi:

$$E_{\text{absorbirana}} = E_0 - E \quad (13)$$

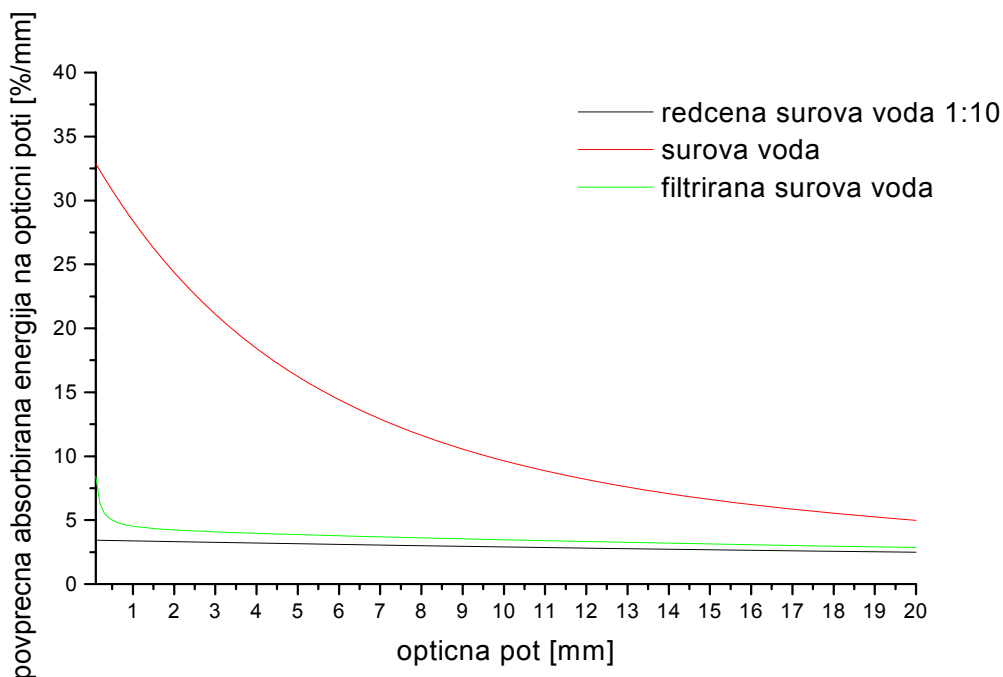


Slika 13: odstotek absorbirane energije v različnih vzorcih

Na sliki 13, kjer smo krivulje iz slike 12 delno modificirali, lahko opazimo, da je absorpcija energije pri surovi vodi na začetku precej večja, saj je tudi naklon krivulje večji. Pri filtrirani in redčeni surovi vodi pa se absorbirana energija spreminja skoraj linearno.

Na sliki 14 smo podali še povprečno absorbirano energijo na enoto dolžine. Razvidno je, da je povprečna absorbirana energija za surovo vodo pri krajši optični poti večja. Nesmiselno je torej uporabljati dolgo optično pot, saj bi s tem del vzorca bil obsevan s precej manjšo energijo. Zaradi tega smo se odločili, da bomo stacionarni vzorec surove vode obsevali v dveh različnih pretočnih kivetah z optičnima potema 4 mm oziroma 3 mm. Na razdalji 3. mm se namreč pri surovi vodi absorbira že 63% energije, na optični poti 4. mm pa 74% energije.

Povprečna absorbirana energija pri 3. mm je torej $21,1 \frac{\%}{mm}$, pri 4. mm pa $18,4 \frac{\%}{mm}$.

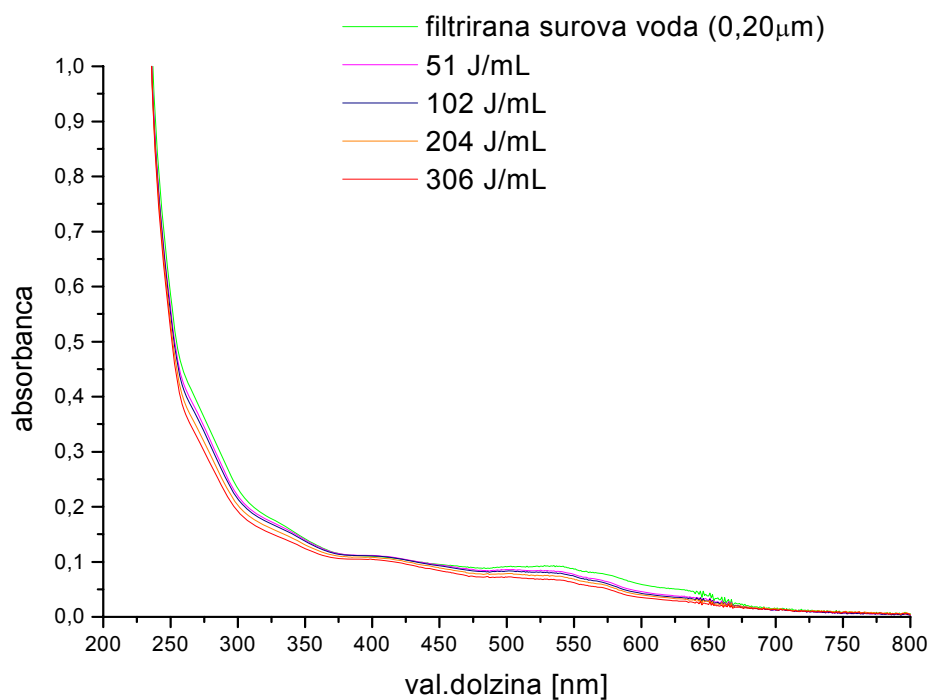


Slika 14: povprečno absorbirana energija na enoto dolžine

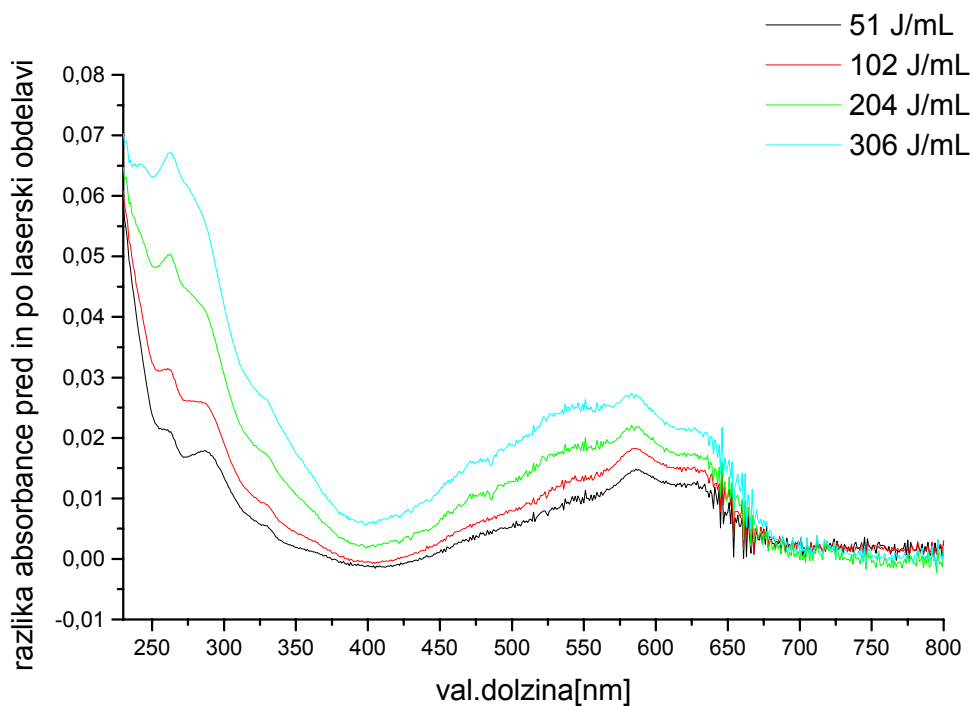
Po shemi prikazani na sliki 11, vendar brez detektorja energije, smo obsevali različne vzorce in pri tem opazovali njihovo razbaravanje. Energija s katero smo obsevali vzorec je znašala $E_o = 67,9$ mJ na sunek laserja in je med delovanjem laserja nismo spreminjali. Frekvenca laserskih sunkov je bila 10Hz in je bila med obsevanjem tudi konstantna. Spreminjali smo le čas obsevanja in sicer od 5 do 30 minut. Volumen vzorca je ravno tako bil konstanten in je znašal 4mL, optična pot pa je bila 4 mm.

Tabela 7: skupne energije in energije na mL vzorca pri različnih časih obsevanja

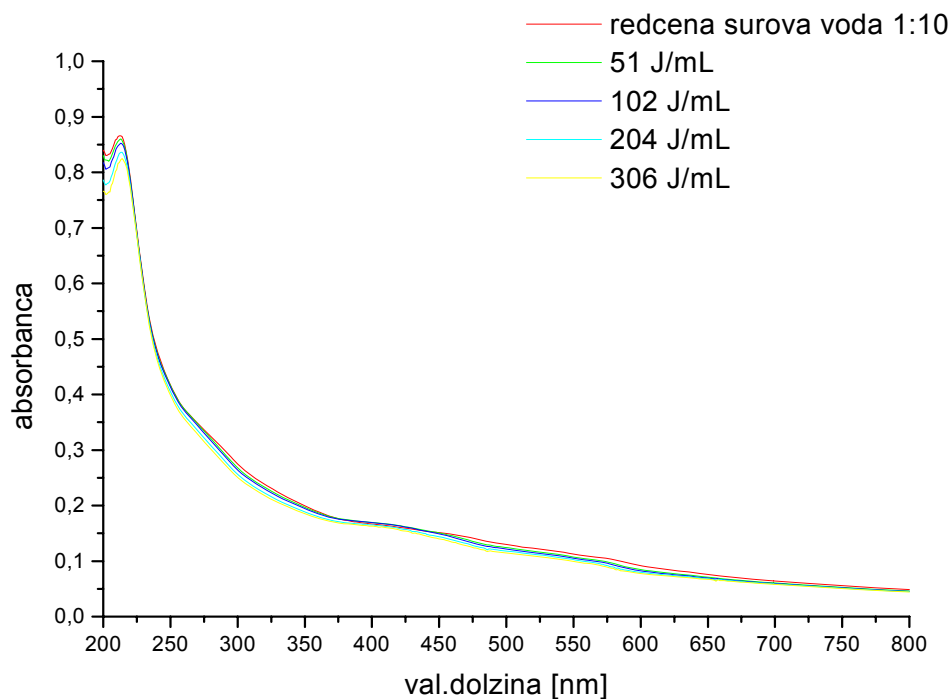
Čas obsevanja[min]	Frekvenca [Hz]	Število sunkov	Energija[J]	Energija na mL vzorca [J/mL]
5	10	3.000	204	51
10	10	6.000	408	102
20	10	12.000	815	204
30	10	18.000	1222	306



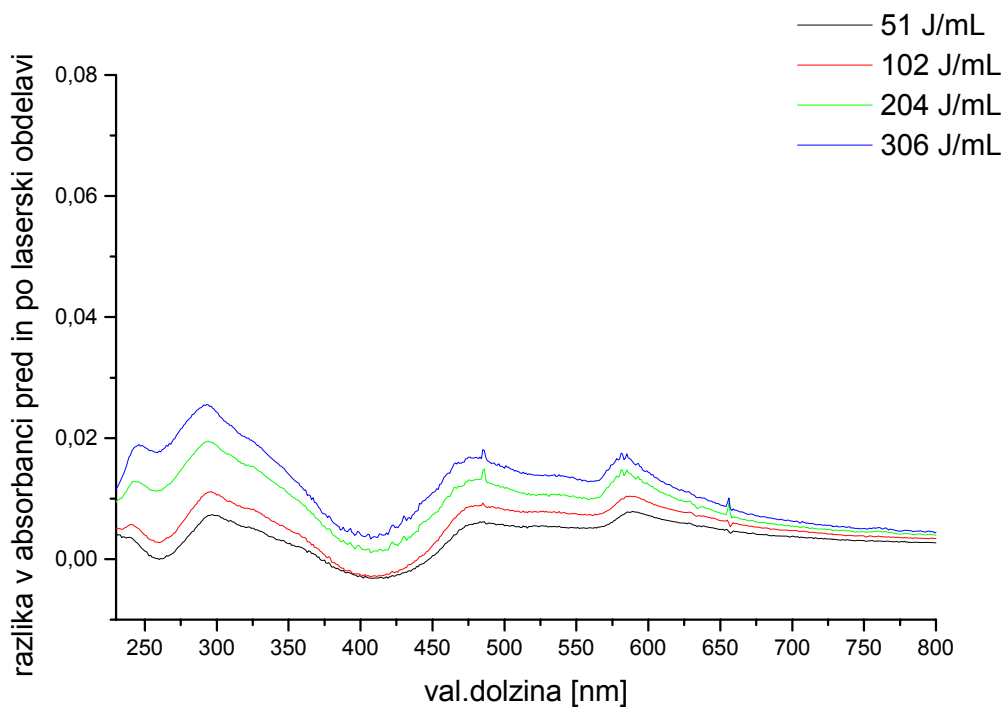
Slika 14: Sprememba v absorpcijskem spektru filtriranega vzorca po različnem času obsevanja, oz. različni dovedeni energiji laserske svetlobe (308 nm)



Slika 15: razlika v absorbanci filtriranega vzorca po različnem času obsevanja, oz. različni dovedeni energiji laserske svetlobe (308 nm)



Slika 16: Sprememba absorpcijski spektrov redčene surove vode pri različnem času obsevanja, oz. različni dovedeni energiji laserske svetlobe (308 nm)



Slika 17: razlika v absorbanci redčenega vzorca po različnem času obsevanja oziroma različni dovedeni energiji laserske svetlobe (308 nm)

Na slikah 14 in 16 lahko opazimo zanemarljivo zmanjšanje absorbance, tako filtriranega kot redčenega vzorca. Na slikah 15 in 17 pa imamo spremembe v absorbanci obeh vzorcev po različno dovedeni energiji svetlobe (308 nm) oziroma različnem času obsevanja. Dobljene vrednosti na y osi slik 15 in 17 so razlike v absorbanci pred in po obsevanjem. Ugotovimo lahko, da so največje razlike v spektralnih območjih od 225 nm do 275 nm za filtriran vzorec in 275 nm do 325 nm za redčen vzorec. Drugi vrh pa je pri obeh vzorcih še v območju od 575 nm do 625 nm. Najmanjše razlike so pri obeh vzorcih v spektralnem območju od 375 do 425 nm. Opazimo lahko, da se razlike z večanjem energije povečujejo.

Odločili smo se, da preizkusimo drugo kiveto in sicer pretočno kiveto št. 1 volumna $V \approx 0,5 \text{ mL}$. Razlika od prejšnje je poleg možnosti pretoka vzorca tudi v drugačni obsevalni površini $P_3 \approx 0,9 \text{ cm}^2$ in posledično tudi manjšem izkoristku energije laserskega sunka. Kljub temu pa je bila zaradi manjše prostornine kivete energija na mL vzorca večja. Obenem taka kiveta omogoča učinkovitejše obsevanje z laserskimi žarki manjših dimenzij, kot npr. Ar laser 244 nm. Energija svetlobe 308 nm, ki je v pretočni kiveti št.1 dosegla vzorec je torej znašala

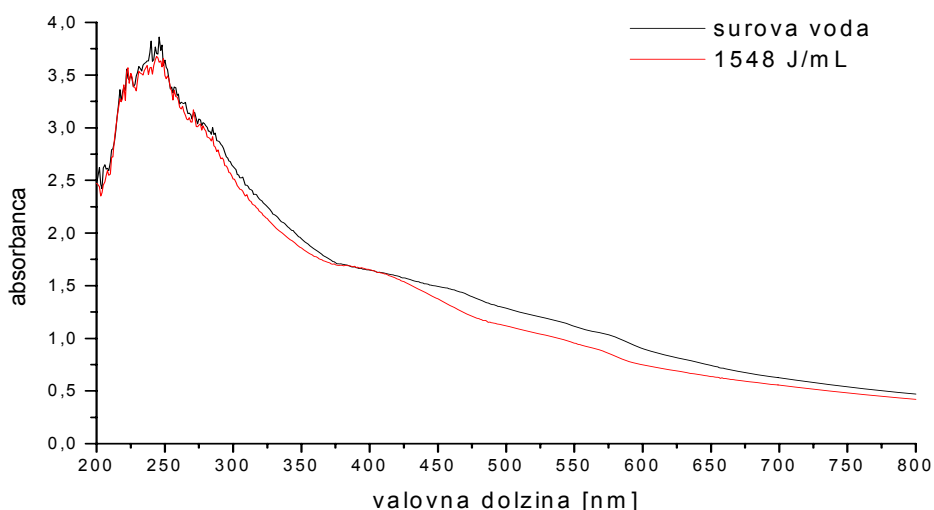
$$E_o' = \frac{0,9 \text{ cm}^2}{0,78 \text{ cm}^2} * 374 \text{ mJ} = 43 \text{ mJ}$$

na sunek laserja. Vzorec smo obsevali 30min = 1800 s s frekvenco 10Hz.

$$E = 43 \text{ mJ} * 1800 \text{ s} * 10 \text{ s}^{-1} = 774000 \text{ mJ} = 774 \text{ J}$$

Volumen kivete je znašal ca. 0,5 mL. Energija na mL vzorca je torej bila

$$E = \frac{774 \text{ J}}{0,5 \text{ ml}} = 1548 \text{ J / mL}$$



Slika 18: absorpcijska spektra surove vode po in pred obsevanjem v pretočni kiveti št.1 na ekscimernem laserju 308 nm

Naslednji poskus je bil narejen z geometrijo obsevanja prikazano na sliki 19. Uporabili smo pretočno kiveto št.2 volumna ca. 1,1 mL. Za uporabo te kivete smo se odločili, ker ima površino 3 cm² in tako smo lahko izkoristili površino celotnega žarka. Poleg tega smo za vzorec dodali še UV zrcalo z namenom izkoriščanja svetlobe, ki je prehajala skozi vzorec.

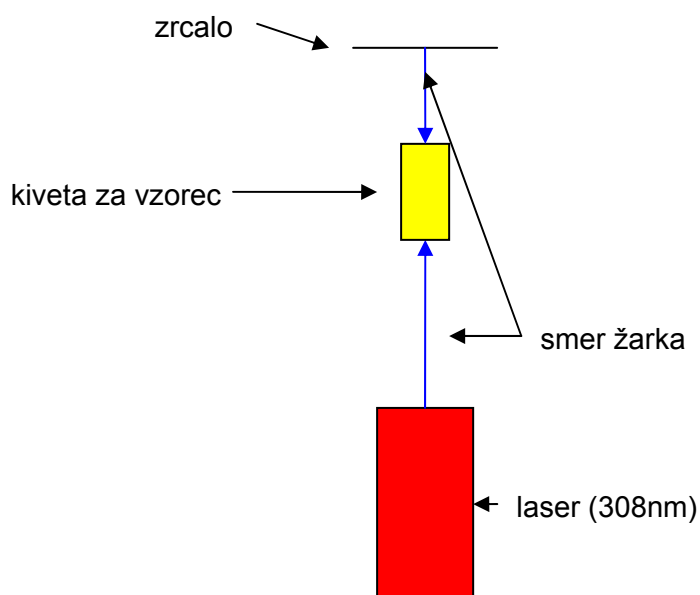
Laser je deloval z vso močjo. Energija s katero smo obsevali vzorec pa je znašala ca. 110 mJ na sunek laserja.

Celotna energija, ki smo jo dovedli vzorcu je torej po 30 minutah znašala

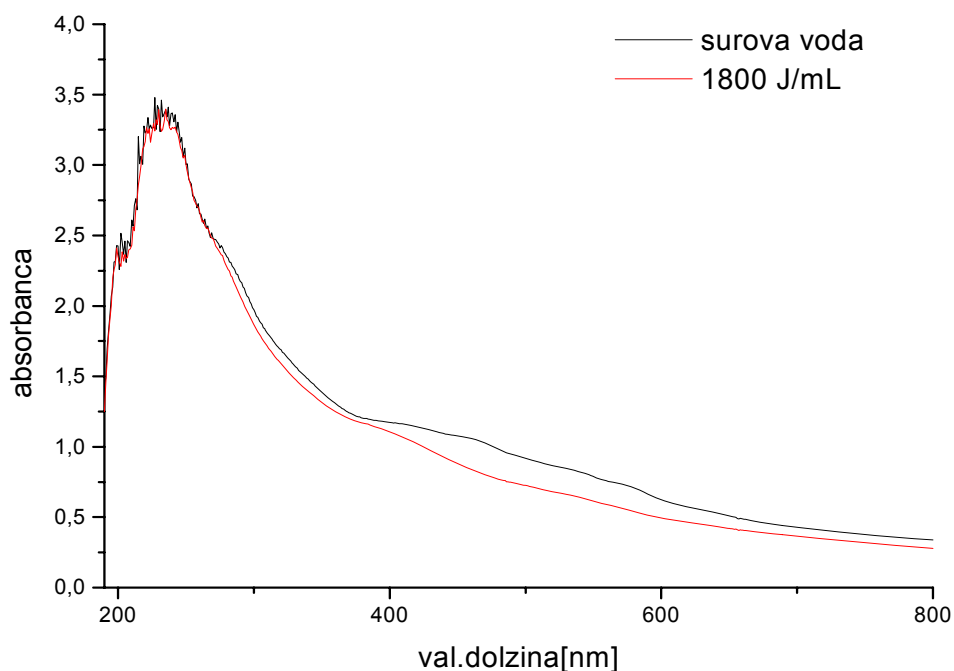
$$E = 110 \text{ mJ} * 1800 \text{ s} * 10 \text{ Hz} = 1980 \text{ J}$$

Na mL vzorca pa

$$E = 1980 \text{ J} / 1,1 \text{ mL} = 1800 \text{ J/mL}$$

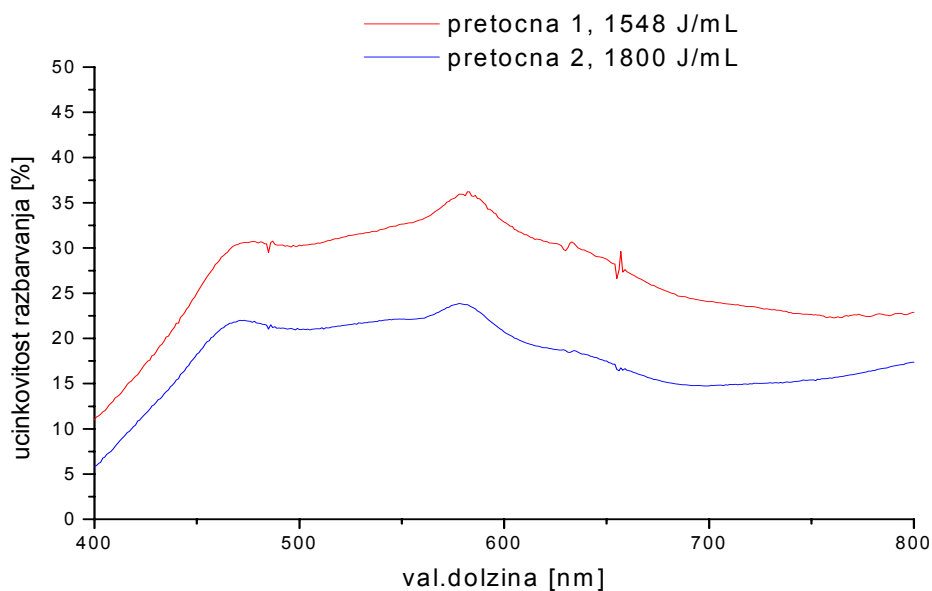


Slika 19: obsevanje vzorca direktno v pretočni kiveti št.2 z dodatkom UV zrcala



Slika 20: spektra vzorca po in pred direktnim obsevanjem v pretočni kiveti št.2

Na sliki 21 je primerjava v učinkovitosti razbarvanja vzorcev obdelanih na dva omenjena načina in sicer z obsevanjem stacionarnega vzorca v dveh različnih pretočnih kivetah s svetlobo 308 nm. Učinkovitost razbarvanja je določena po enačbi (12).



Slika 21: primerjava učinkovitosti laserskega obsevanja na učinek razbarvanja z uporabo dveh različnih pretočnih kivet

Iz slike 21 lahko opazimo, da smo večjo učinkovitost razbarvanja dosegli s pretočno kiveto št.1, kljub manjši dovedeni energiji. Dobljeni rezultati so presenetljivi in se nanje ne moremo zanesti. Do napake je verjetno prišlo zaradi usedanja v pretočni kiveti št. 1 in je zato bila absorbanca izmerjenega vzorca manjša in posledično učinkovitost razbarvanja večja. Na dnu omenjene kivete se je namreč ustvaril sediment. Omenjena težava je bila ena izmed vzrokov, da smo surovo vodo za končni poiskus filtrirali s filtrom črni trak.

4.3 Končni poizkus:

Pri končnem poskusu smo obsevali 1 L vode na obeh laserjih in opazovali spremembe v razbarvanju, KPK in biorazgradljivosti.

Pred začetkom smo surovo vodo še prefiltrirali s filtrom črni trak. Za ta dodaten postopek smo se odločili, ker so se v vodi začeli nabirati večji kosmi usedline in bi ti lahko negativno vplivali na naš eksperiment, saj bi se svetloba na teh delcih močno sipala. Prefiltrirano vodo smo nato obsevali na XeCl ekscimernem laserju 308 nm in na laserju valovne dolžine 244 nm. Pri tem smo obsevali po 1 L vzorca in vanj smo vložili pri obeh poskusih približno enako energijo. Razlika je bila le v uporabi različnih kivet, ki je bila nujna zaradi različnih dimezij laserskih žarkov. Za 308 nm smo uporabili pretočno kiveto št.2, za 244 nm pa pretočno kiveto št.1.

Pri tem eksperimentu smo uporabili še peristaltično črpalko za črpanje vode. Pretoka sta znašala. ca. 0,332 mL/s za za obsevanje pri 308 nm in ca. 0.08 mL/s pri 244 nm. Tudi časa obsevanja sta bila različna, kar je zagotovilo enako vloženo energijo v vzorce (ca. 1h 40min za 308 nm in 6,5h za 244 nm).

4.3.1 Filtriranje s filtrom črni trak

S filtrom črni trak smo prefiltrirali skupno 5 L vode, ki smo jo nato naprej uporabljali za poskuse. Pri tem smo se odločili, da izračunamo še suho snov, ki je ostala na filtru črni trak. 1 L vode smo prefiltrirali preko enega filtra, keterega maso smo predhodno stehtali. Pred in po filtriranju smo tako filter papir kot potrebno steklovino dali v sušilnik, da smo lahko stehtali suho snov. Iz tabele 8 lahko ugotovimo, da smo iz 1 L vode s filtracijo odstranili 0,24 g suhe snovi. Celotna suha snov v surovi vodi pa je znašala ca. 0,6 g/L.

Tabela 8: masa suhe snovi na filter papirju

Snov	Masa pred filtriranjem [g]	Masa po filtriranju [g]	Razlika [g/1000mL]
Urno steklo + filter papri	89,23	89,47	0,24

Po filtriranju smo po 50 mL filtrirane in surove vode dali v predhodno stehtane čaše in jih namestili na gorilnik. Vzorce smo segrevali pri temperaturi ca. 80°C dokler ni vsa voda izhlapela. Nato smo izračunali maso suhe trde snovi, ki je ostala v čašah po izhlapevanju.

Tabela 9: masa suhe snovi surovega in filtriranega vzorca

Snov	Začetna masa [g]	Masa po dodatku 50 mL vzorca in sušenju [g]	Masa po sušenju [g/50mL]
Čaša za surov vzorec	74,37	74,40	0,03
Čaša za filtriran vzorec	70,19	70,21	0,02

Če vrednosti v tabeli 9 preračunamo na 1000 mL ugotovimo, da je ca. 0,6 g suhe snovi v 1000 mL surove vode, v prefiltrirani vodi pa je ostalo še ca. 0,4 g suhe snovi. S filtracijo smo torej odstranili približno 1/3 suhe snovi. S seštevanjem vrednosti ugotovimo, da se vsote sicer ne ujemajo. Seštevek suhe snovi iz prefiltriranega vzorca in snovi, ki je ostala na filter papirju, bi se moral namreč ujemati s količino suhe snovi iz surovega vzorca. Vendar to ne drži, saj $0,6\text{g} \neq 0,64\text{g}$. To pa ne pomeni, da smo bili pri merjenju nenatančni, ampak je razlika po vsej verjetnosti posledica natančnosti tehnice, ki znaša $\pm 0,01\text{ g}$. Pri majhnih vrednosti kot so npr. 0,03 in 0,02 g pa to pomeni zelo veliko napako.

4.3.2 Obsevanje na laserju 308 nm

1L prefiltrirane vode smo obsevali z UV svetlobo valovne dolžine 308 nm. Odločili smo se, da bomo ta volumen vzorca obsevali ca.2 uri. Pretok, ki smo ga potrebovali je torej znašal $Q = \frac{1000\text{ml}}{2 * 60 * 60\text{s}} \approx 0,14\text{ mL/s}$. Tako nizkega pretoka s črpalko pa nismo mogli

doseči. Možni rešitvi sta bili dve: ali naj vzorec obsevamo kontinuirano 2. uri in že obsevamo vodo vračamo na začetek, torej da naredimo sklenjen krog, ali pa naj najprej obsevamo celotno količino (1 L) in potem postopek ponovimo. Odločili smo se za drugo varianto, saj smo tako v vsaki del vzorca vložili enako energijo. Če bi imeli sklenjen krog, bi lahko en del vzorca večkrat obsevali, drugega pa manjkrat.

Med delovanjem laserja se je energija sunkov spreminjala. Zato smo le to spremljali v 10 minutnih intervalih in nato izračunali povprečno energijo preko celotnega časa obsevanja, ki je znašala $E_{\text{povp}}=106,5\text{ MJ}$ na sunek laserja. Frekvenca delovanja laserja je tudi tokrat bila 10 Hz.

Časa prvega in drugaga obsevanja sta se malenkost razlikovala; $t_1 = 50\text{min } 54\text{s}$, $t_2=49\text{min } 30\text{s}$. Skupen čas obsevanja je torej znašal $t_{\text{celoten}}= 6024\text{ s}$. Iz celotnega časa obsevanja in povprečne energije smo izračunali povprečen pretok in energijo vloženo v vzorec.

povprečen pretok:

$$Q_{\text{povp}} = \frac{2000\text{ml}}{6024\text{s}} = 0,33\text{mL} / \text{s}$$

celotna energija:

$$E_{\text{celotna}} = 106,5\text{mJ} * 6024\text{s} * 10\text{s}^{-1} = 6415560\text{ mJ} \approx 6,4\text{ kJ}$$

energija na mL vzorca:

$$E = \frac{E_{celotna}}{1000ml} = 6415,560 \approx 6,4 \text{ J/mL}$$

4.3.3 Obsevanje na laserju 244 nm

Tudi na tem laserju smo obsevali enako količino vode. Razlika je bila v tem, da smo uporabljali pretočno kiveto št.1. Potrebna je bila tudi uporaba leče, da smo lahko žarek razširili na željeno površino. Pred poiskusom so bili potrebni še nekateri izračuni, da smo lahko določili pretok in v vzorec vložili enako energijo kot pri obsevanju z laserjem 308 nm.

Ker smo imeli celotno količino energije podano, kakor tudi moč delovanaj laserja ($P=250mW$) je bilo potrebno izračunati le čas obsevanja.

$$t = \frac{6415560mJ}{250mW} = \frac{6415560mJs}{250mJ} = 25662,24s = 7,13h$$

Tudi v tem primeru je bilo potrebno dvakratno obsevanje, saj kljub uporabi tanjše cevi za peristaltično črpalko, ni bilo mogoče doseči tako nizkega pretoka, da bi lahko 1L vode le enkrat prečrpali v več kot 7. urah.

Prvo obsevanje je v tem primeru trajalo $t_1 = 3h 24min 3s$, drugo pa $t_2 = 3h 22min 42s$. Skupen čas obsevanja je tako znašal $t_{celoten} = 6h 46min 45s = 24405 \text{ s}$. Podatki so zbrani tudi v tabeli 10.

Energije in pretok smo izračunali po enakem postopku kot v prejšnjem primeru:

povprečen pretok:

$$Q_{povp} = 0,08 \text{ mL/s}$$

celotna energija:

$$E_{celotna} = 24405 \text{ s} * 250 \text{ mW} = 6101259 \text{ mJ} \approx 6,1 \text{ kJ}$$

energija na mL vzorca

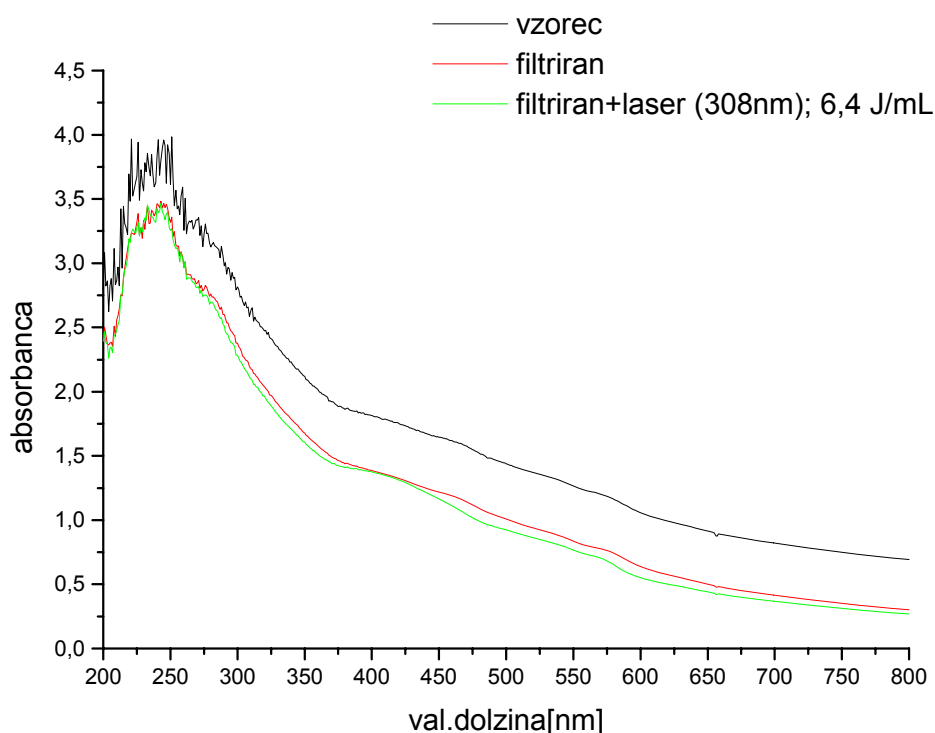
$$E = \frac{E_{celotna}}{1000ml} = 6,1 \text{ J/mL}$$

Tabela 10: pretoki, časi obsevanja in energije za oba eksperimenta

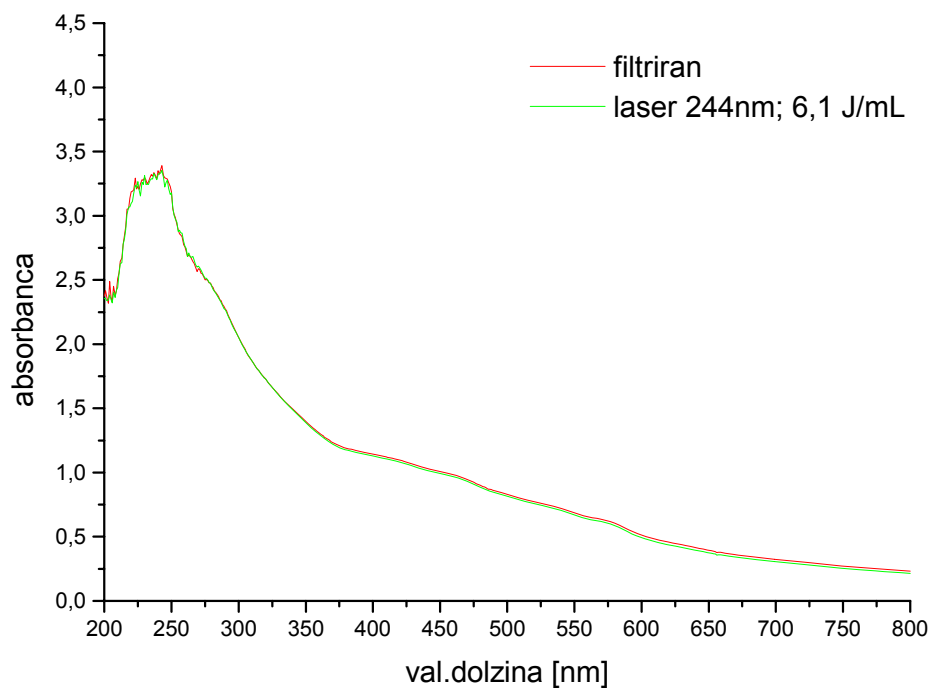
Vir svetlobe	Volumen vzorca	Pretok [mL/s]	Časi obsevanja	Energije na mL vzorca [J/mL]
308 nm	1000 mL	ca. 0,332	$t_1 = 50min 54s$ $t_2 = 49min 30s$	6,4
244 nm	1000 mL	ca. 0.08	$t_1 = 3h 24min 3s$ $t_2 = 3h 22min 42s$	6,1

4.3.4 Absorpcijski spektri in razbarvanje

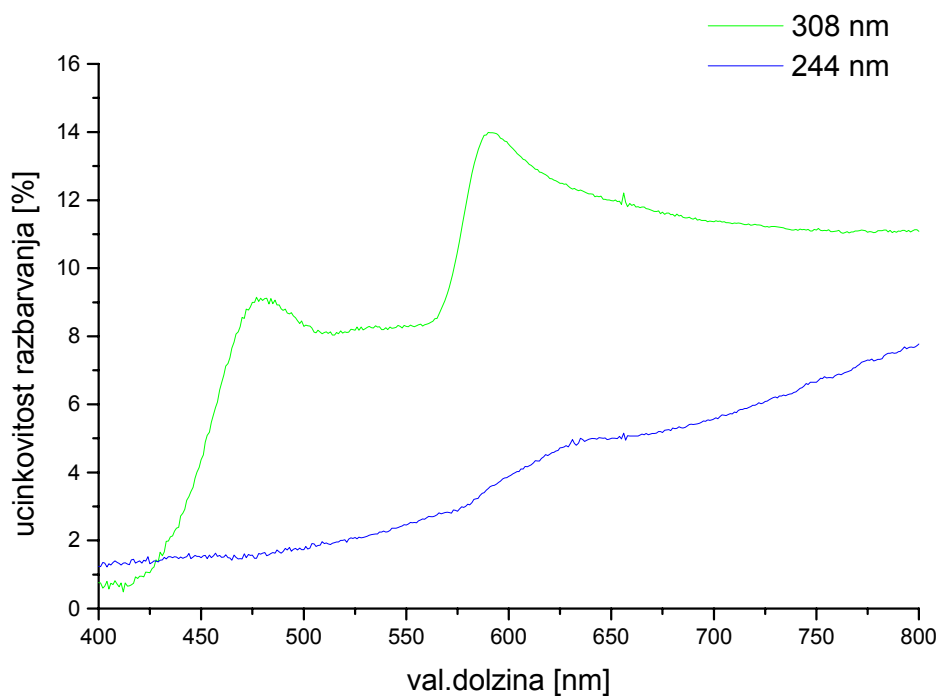
Na sliki 22 lahko vidimo, da se je po filtriranju absorbanca precej znižala. Po obsevanju z ekscimernim laserjem 308 nm pa se je absorbanca le opazno zmanjšala. Na sliki 22 imamo samo primerjavo med filtriranim vzorcem pred in po obsevanju s kontinuirnim laserjem valovne dolžine 244 nm. Razlika v absorbanci je v tem primeru še manjša kot v pri obsevanju s 308 nm. Primerjava med učinkovitostjo razbarvanja enega in drugega laserja je prikazana na sliki 23. Učinkovitost razbarvanja je prikazana samo za valovne dolžine od 400 do 800 nm oziroma za vidni del spektra. Povprečni odstotek učinkovitosti razbarvanja znaša na tem intervalu 3,9 % za kontinuirni laser in 9,4 % za ekscimerni laser. Največji odstotek razbarvanja pri ekscimernem laserju pa je bil dosežen v območju 587 – 597 nm in sicer znaša skoraj 14%.



Slika 22: Spektri surove vode in filtriranega vzorca preko filtra črni trak po in pred obsevanjem z ekscimernim laserjem 308 nm



Slika 23: Spektra filtriranega vzorca preko filtra črni trak pred in po obsevanju z 244nm



Slika 24 : primerjava v učinka laserske obdelave na učinkovitost razbarvanja pri dveh različnih laserjih

Učinkovitost razbarvanja je bila pri valovnih dolžinah 436, 525 in 620 nm za posamezen laser sledeča:

Tabela 11: primerjava v učinkovitosti razbarvanja pri valovnih dolžinah 434, 525 in 620 nm

Valovna dolžina [nm]	Ekscimeri laser 308 nm [%]	Kontinuirni laser 244 nm [%]
436	2,1	1,5
525	8,2	2,1
620	12,6	4,5

Opazimo lahko, da je bila največja učinkovitost izmed treh omenjenih valovnih dolžin pri 620 nm. Pri tej valovni dolžini je bil učinek ekscimernega laserja skoraj 3 krat večji kot učinek kontinuirnega laserja. Pri valovni dolžini 525 nm pa je učinek ekscimernega laserja skoraj 4 krat večji.

4.3.5 Kemijska potreba po kisiku

Pri merjenju KPK smo za vsak vzorec naredili po dve meritvi in ju potem povprečili. Nato smo po enačbi (10) izračunali efekt čiščenja na KPK.

Tabela 12 in 13: izračunani KPK različnih vzorcev

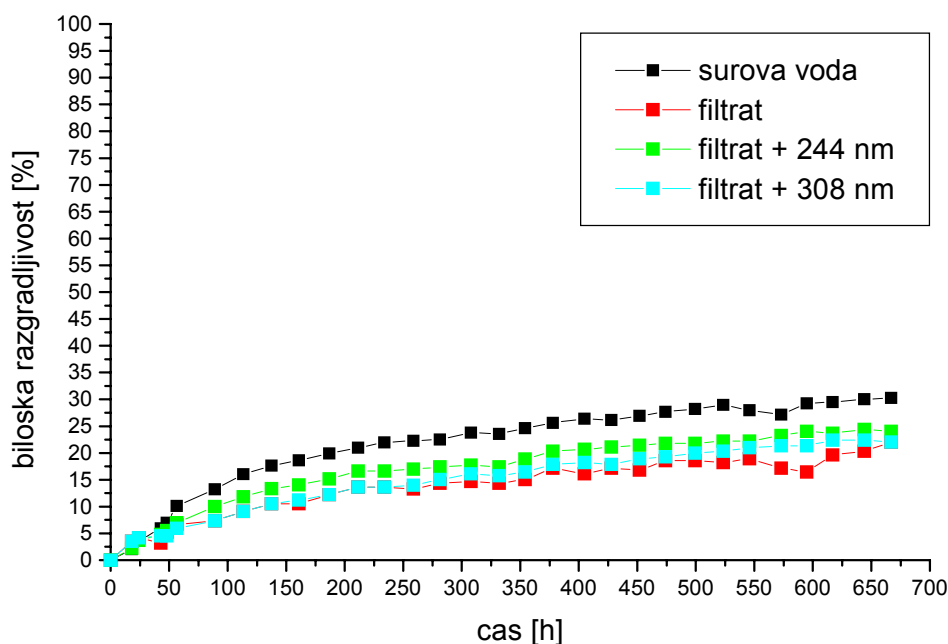
	KPK ₁ [mg/L]	KPK ₂ [mg/L]	povprečje KPK [mg/L]	Učinek čiščenja (%)
vzorčna voda (surova voda)	937	937	937	/
prefiltrirana vzorčna voda	693	693	693	26
obdelana prefiltrirana voda z 244nm	656	656	656	30
obdelana prefiltrirana voda z 308nm	693	693	693	26

	povprečje KPK [mg/L]	Učinek laserskega čiščenja [%]
prefiltrirana voda	693	/
obdelana prefiltrirana voda z 244nm	656	5
obdelana prefiltrirana voda z 308nm	693	0

Iz rezultatov lahko ugotovimo, da se je KPK le malo spremenil pri obdelanem vzorcu z 244 nm. Vendar je 5% še vedno majhna razlika in je lahko posledica napake pri meritvi. Iz dobljenih rezultatov lahko ugotovimo, da smo z našo obdelavo delno prispevali k razbarvanju, medtem ko je KPK ostal skoraj nespremenjen. Pomemben kazalec je še biološka razgradljivost, ki se lahko spremeni kljub nespremenjenemu KPK.

4.3.6 Biološka razgradljivost

Meritev biološke razgradljivosti je trajala 28 dni. Za vsak vzorec sta bili narejeni dve paralelki iz katerih smo nato izračunali povprečno vrednost. Biološko razgradljivost smo računali po enačbi (11).



Slika 25: Biološka razgradljivost vzorcev

Iz slike 25 lahko vidimo, da je biološka razgradnja vseh vzorcev zelo nizka. S filtriranjem se je biološka razgradljivost malo zmanjšala, kar nakazuje, da smo s filtriranjem odstranili organske snovi. Biorazgradljivost surove vode doseže ca. 30%, medtem ko so vrednosti pri ostalih treh vzorcih ca. 20%.

Po laserski obdelavi se je sicer biološka razgradljivost filtriranih vzorcev rahlo povečala. Razlika je bila večja pri obdelavi z 244 nm. Kljub temu pa so razlike zelo majhne in so lahko posledica napake pri merjenju. Zaradi tega ne moremo sklepati na to, da smo z lasersko obdelavo povečali biološko razgradljivost. Potrebni bi bilo namreč več meritev. V kolikor bi tudi pri večjem številu meritev bil opazen podoben trend, bi lahko sklepali, da so lasersko obdelani vzorci lažje biološko razgradljivi.

5 ZAKLJUČEK

Tekstilno odpadno vodo iz Tekstine – Tekstilna industrija Ajdovščina d.d. smo obdelovali z ekscimernim XeCl laserjem valovne dolžine 308 nm in kontinuirnim laserjem valovne dolžine 244 nm. Absorpcijski spektri vzorčne vode so pokazali, da je bila odpadna voda močno obarvana. Poleg tega je imela tudi visoko kemijsko potrebo po kisiku (ca. 1000 mg/L) in slabo biološko razgradljivost. Vse te vrednosti ustrezajo lastnostim tekstilnih odpadnih vod.

V pretočnem sistemu smo na vsakem laserju obsevali po 1 L prefiltrirane vode. Dolžina obsevanja je bila različna. Pri obdelavi z ekscimernim laserjem je znašal celoten čas nekaj več kot 1,5 ure, s kontinuirnim laserjem pa je bil čas obsevanja precej večji, in sicer skoraj 7 h. Energija vložena v vzorec pa je v obeh primerih bila ca. 6 J/mL. Uspešnost metode smo nato ocenili na osnovi spremembe v absorpcijskih spektrih, kemijske potrebe po kisiku in biološke razgradljivosti obdelanih in neobdelanih vzorcev.

Po laserski obdelavi se je izkazalo, da je bila uporabljena metoda neučinkovita tako za zmanjšanje kemijske potrebe po kisiku kot tudi za zmanjšanje biološke razgradljivosti. Obdelava z laserjem valovne dolžine 244 nm je povzročila zmanjšanje KPK za 5%, medtem ko so vrednosti KPK vzorcev obdelanih z ekscimernim laserjem (308 nm) ostale nespremenjene. Sprememba v biološki razgradljivosti je po obsevanju z obema laserjema bila zanemarljiva in lahko minimalne spremembe pripišemo napaki merjenja. Opravljena je bila namreč le ena meritev biološke razgradljivosti, kar je premalo, da bi na osnovi teh majhni sprememb pripisali nek pozitiven trend, ki pa je bil očiten pri razbarvanju. Zmanjšanje absorbanca v vidnem delu spektra obdelanih vzorcev je bilo vedno prisotno. Razbarvenje je bilo sicer rahlo večje pri obdelavi z ekscimernim laserjem (maksimum ca. 14%).

Izkazalo se je torej, da je bila uporabljena metoda neprimerna za tovrstne vode. Predvsem zaradi tega, ker bi za boljšo učinkovitost morali uporabiti večjo energijo, kar pa bi z ekonomskega vidika bilo nespemenljivo.

6 VIRI IN LITERATURA

- Adlešič Miroslav. 1957. Svet svetlobe in barv. Ljubljanaž, Mladinska knjiga: 574 str.
- Al-Momani F., Touraud E., Degorce-Dumas J.E., Roussy J., Thomas O.; Biodegradability enhancement of textile dyes and textile eastewater by VUV photolysis; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **153**, 2002, str. 191-197
- Can O.T., Kobya M., Demibras E., Bayranmoglu M., Traetment of textile wastewater by combined electrocoagulation; *Chemosphere* 2005; članek še v tiskanju; dostopen na www.sciencedirect.com
- Cooper P.; Removing colour from dyhouse waste waters – a critycal review of technology available; *JSDC Volume* **109**, 1993, str. 97-100
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.; Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157**, 2003, str. 111-116
- Edwards Jessica C.; Investigation of Color Removal by Chemical Oxidation for Three Reactive Textile Dyes and Spent Textile Dye Wastewater; Master of Science in Environmental Science and Engineering; 2000
- Findlay, S.E.G.: Aquatic Ecosystems, Interactivity of Dissolved Organic Matter, Academic Press, San Diego, 2003.
- Forgacs Esther, Cserhati Tibor, Oros Gyula; Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review; *Environment International* **30**, 2004, str. 953-971
- Jeler Slava in Golob Vera; 1991. Barvila – barvanje: skripta; Maribor: Tehniška fakulteta, oddelek za strojništvo. 169 str.
- Karapinar-Kapdan Ilgi, Alparslan Sabiha; Application of anaerobic - aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal; *Enzyme and Microbial Technology* **36**, 2005, 273-279
- Mbuligwe E. Stephen; Comaparative treatment of dye-rich wastewater in engineered watland (EWSs) vegetated with different plants; *Water research* **39** (2005) 271-280
- Mejač Boris, Zasnove čiščenja odpadnih vod. *Simpozij o odpadnih vodah v tekstilni industriji*, 1976, str. 17-27
- Nilsson I., Moller A., Mattiasson B., Rubindamayugi M.S.T., Welandr U.; Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi; *Enzyme and Microbial Technology* 2005; členek še v tiskanju, dostopen na www.sciencedirect.com
- Organska kemija za srednje šole, Aleksandra Kornhauser in Marija Perpar, 1981. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 341 str.
- Ozkan A., Ozkan M.H., gurkan R., Akcay M., Sokmen M.; Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**, 2004, str. 29-35
- Pagga U. In Brown D.; The degradation of dyestuffs: Part II, Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests; *Chemosphere*, Vol.15, No.4,1986, str. 479-491
- Park Hyunwoong, Choi Wonyong; Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **159**, 2003, str. 241-247

- Pearce C.I, Lloyd J.R., Guthrie J.T.; The removal of colour from textile wastewater using whole bacteria cells: a review; *Dyes and Pigments* 58, 2003, str. 179-196
- Rodriguez Miguel; Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Programa de Doctorado de Ingeniería Química Ambiental; Barcelona 2003
- Roš Milenko, 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. Ljubljana: GV Založba: 243 str.
- Roš Milenko, Drolc Andreja; 2004. Navodila za vaje pri predmetu Onesnaževanje in zaščita voda. Nova Gorica, Založba Politehnike Nova Gorica
- Schwarzenbach Rene P., Gschwend Philip M., Imboden Dieter M.; *Environmental Organic Chemistry*; 1993
- Selcuk Huseyin; Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes; *Dyes and Pigments* 64, 2005, str. 217-222
- Skoog Douglas A., Holler F. James, Nieman Timothy A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition; Harcourt Brace & Company; 1998
- Slokar Y.M. in Majcen Le Marechal A.; *Methods of Decoloration of Textile Wastewaters*; *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 4, str 335-356; 1998
- Smith Michael B. In March Jerry: *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure - 5th edition*, 2001
- Tekstilni leksikon; 1989, Ljubljana, Založba DO Paralele: 448 str.
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlen; http://www.gov.si/mop/zakonodaja/zakoni/okolje/register/voda/uredba_emisija_snovi_odvajanje_odpad_voda_text_vlakna.pdf
- Unkroth Angela, Wagner Volker in Sauerbrey Roland; Laser-assisted photochemical wastewater treatment; *Wat.Sci.Tech.* Vol.35, No.4, 1997, str. 181-188,
- Žgajnar Gotvajn Andreja. 1998. Metodologija vrednotenja biorazgradljivosti kemikalij in odpadnih vod v vodnem mediju, Doktorska dizertacija