

red. prof. dr. **Alenka Majcen Le Marechal**<sup>1</sup>

izr. prof. dr. **Darinka Brodnjak Vončina**<sup>2</sup>

dr. **Darko Golob**<sup>1</sup>

**Nina Novak**<sup>3</sup>, univ. dipl. inž.

<sup>1</sup> Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Oddelek za tekstilne materiale in oblikovanje, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, e-pošta: alenka.majcen@uni-mb.si; e-pošta: darko.golob@uni-mb.si

<sup>2</sup> Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, e-pošta: darinka.brodnjak@uni-mb.si

<sup>3</sup> Tekstina d.d., Tekstilna industrija Ajdovščina, Tovarniška cesta 15, SI-5270 Ajdovščina, e-pošta: nina.novak@uni-mb.si

## Možna rešitev čiščenja odpadnih voda iz tekstilne industrije – evropski projekt ADOPBIO

*Odpadne vode iz tekstilne industrije, ki nastajajo pri plemenitjenju tekstilnih materialov, so zaradi svoje obarvanosti in heterogene sestave tako estetski kot tudi ekološki problem. V članku je opisan evropski projekt ADOPBIO, ki ponuja alternativno rešitev čiščenja teh odpadnih voda. Namen projekta ADOPBIO je razviti in ponuditi rešitev čiščenja in recikliranja odpadne vode iz tekstilne plemenitilne industrije. Cilj projekta je razviti metodo, ki zagotavlja popolno razbarvanje in 75-odstotno recikliranje odpadne vode iz plemenitilnic. ADOPBIO združuje dve najboljši razpoložljivi tehniki za čiščenje odpadne vode: tehniko AOP z bioflotacijo. Ta kombinacija metod čiščenja odpadnih voda iz tekstilne industrije do začetka projekta še ni bila preizkušena.*

*Vloga Oddelka za tekstilne materiale in oblikovanje pri tem projektu je bila raziskati in proučiti možnost razbarvanja odpadnih voda iz dveh sodelujočih tekstilnih podjetij z naprednima oksidacijskima postopkoma: s postopkom, pri katerem aktiviramo  $H_2O_2$  termično ob prisotnosti katalizatorja, in s postopkom, kjer aktiviramo  $H_2O_2$  z UV žarki. Z obdelavo termo/ $H_2O_2$ /katalizator, ki ji je sledila obdelava UV/ $H_2O_2$ , smo za odpadne vode iz podjetja TSP v povprečju dosegli 70-odstotno razbarvanje, za odpadne vode iz podjetja Blondel pa 87-odstotno razbarvanje.*

***Ključne besede:** odpadna voda, razbarvanje, recikliranje, napredni oksidacijski postopki, bioflotacija, regulacijska programska oprema, umetne neuronske mreže, Plackett-Burmanov eksperimentalni načrt*

### Possible Solution of Treatment of Wastewater from Textile Industry – European Project ADOPBIO

*Due to its intense coloration and heterogeneous composition, textile wastewaters produced in textile finishing industry represent an aesthetic as well as an ecological problem. In this paper, the European project ADOPBIO, which offers an alternative solution for textile wastewater treatment, is presented. The objective of the ADOPBIO project is to develop a solution for treatment and recycling wastewater from textile finishing industry. The goal of the project is the development of a method, which would enable complete decoloration and 75% recycling of these wastewaters. The ADOPBIO project comprises two optimal available techniques for the textile wastewater treatment: AOPs and bioflotation. The combination of the techniques has not been tested yet.*

*The role of the Department of Textile Materials and Design in this project was to investigate the possibilities of textile wastewater decoloration by using thermally activated  $H_2O_2$  in presence of catalyst and UV activated  $H_2O_2$ . Textile wastewater used in the study was obtained from two participating textile finishing companies TSP and Blondel. By using the combination of the processes (i.e. thermal/ $H_2O_2$ /catalyst followed by UV/ $H_2O_2$  process), 70% decoloration of textile wastewater from TSP and 87% decoloration of textile wastewater from Blondel was achieved.*

***Key words:** wastewater, decoloration, recycling, advanced oxidation processes, bioflotation, control software, artificial neural networks, Plackett-Burman experimental design*

## 1.0 UVOD

Tekstilna industrija je eden največjih onesnaževalcev okolja, saj plemenitenje tekstilnih materialov zahteva velike količine vode. V povprečju se porabi od 100 do 150 m<sup>3</sup> vode na tono tekstilnega materiala.<sup>[1]</sup> V teh procesih je tudi veliko kemikalij (npr. barvila, tekstilna pomožna sredstva), ki po končanih procesih obremenjujejo odpadno vodo in jih je treba odstraniti. Pri plemenitenu se uporablja več kot 4 000 različnih spojin. Zaradi številnosti in raznolikosti v kemijski strukturi teh spojin je izredno težko načrtovati univerzalno metodo čiščenja odpadnih voda, s katero bi lahko odstranili vse vrste organskih nečistoč.<sup>[2]</sup>

Pregled ustreznih metod čiščenja obarvanih odpadnih voda, ki izvirajo iz tekstilne industrije, kaže, da ni preprostih, učinkovitih in hkrati poceni načinov čiščenja. Nekateri alternativni napredni fizikalni in kemijski postopki čiščenja so v določenih primerih sicer učinkoviti, toda z ekonomskega stališča zaradi visokih obratovalnih stroškov in stroškov obdelave odpadnega blata manj upravičeni. Obenem s temi postopki največkrat ne moremo povsem uničiti onesnaževal, lahko jih le prenesemo v manj obremenjujočo fazo za okolje.<sup>[3]</sup>

Naprave za obdelavo odpadnih voda, ki so trenutno postavljene v podjetjih, temeljijo prav na takšnih metodah čiščenja in omogočajo ponovno uporabo le manjših količin vode za neproizvodne aktivnosti (npr. pranje strojev).

Čedalje strožji okoljski predpisi in zavedanje o čedalje večji omejenosti vodnih virov sili podjetja, da uporabljajo drage, bolj ali manj učinkovite metode predčiščenja odpadnih voda za zmanjšanje onesnaženja. Prav to je spodbudilo intenzivni razvoj kemijskih oksidacijskih in bioloških postopkov, ki bi bili primernejši za reševanje ekoloških problemov.<sup>[4]</sup>

Eno izmed rešitev čiščenja in recikliranja odpadnih voda iz tekstilne industrije, ki nastajajo pri plemenitenu, ponuja projekt ADOPBIO.

## 2.0 PROJEKT ADOPBIO

V tem članku je opisan evropski projekt ADOPBIO – *Co-Operative Research Project Sixth Framework Programme: Advanced Oxidation Processes and Biotreatments for Water Recycling in the Textile Industry*; Recikliranje odpadnih voda tekstilne industrije z naprednimi oksidacijskimi in biološkimi postopki (EU F 6-CRAFT, SME-2003-1-508723).

ADOPBIO združuje najboljši razpoložljivi tehniki za čiščenje odpadne vode. Gre za kombinacijo naprednih oksidacijskih postopkov in bioflotacije. V prvi stopnji obdelave odpadne vode z naprednim oksidacijskim postopkom aktiviramo vodikov peroksid ob prisotnosti katalizatorja s toplotno energijo, ki jo vsebuje odpadna barvalna kopel (postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator).

Temu sledi aktivacija vodikovega peroksida z UV energijo (postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in bioflotacija. Te kombinacije metod čiščenja odpadnih voda iz tekstilne industrije do začetka projekta ni preizkusil še nihče.

## 2.1 Namen projekta ADOPBIO

Kot smo omenili, je namen projekta ADOPBIO razbarvanje in recikliranje odpadnih voda iz tekstilne industrije na podlagi kombinacije dveh alternativnih metod čiščenja – naprednih oksidacijskih postopkov in bioflotacije. Na prvi stopnji z naprednima oksidacijskima postopkoma (postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator in postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dosežemo maksimalno mogoče razbarvanje odpadnih kopeli, ki nastajajo pri plemenitenu tekstilnih materialov. Na drugi stopnji z bioflotacijo odstranimo preostanek organskega onesnaženja. S kombinacijo obeh metod čiščenja želimo doseči popolno razbarvanje in čiščenje procesnih voda iz različnih mokrih plemenitilnih postopkov (apretiranje, beljenje, barvanje itd.). V okviru projekta potekata tudi razvoj in implementacija programske opreme za nadzor in vodenje procesov, ki temelji na umetnih nevronske mrežah in dinamiki sistemov.

Rezultat sodelovanja raziskovalnih centrov, tekstilnih podjetij, izdelovalcev barvalnih naprav in opreme za čiščenje odpadnih voda je prototipna naprava. Prototip bosta testirali in ocenili sodelujoči tekstilni podjetji.

## 2.2 Pristop k projektu ADOPBIO

Projekt vključuje naslednje korake v razvoju naprave za čiščenje odpadne vode:

- modeliranje in laboratorijske raziskave naprednih oksidacijskih postopkov in bioflotacije
- načrtovanje in proizvodnja reaktorjev za napredne oksidacijske postopke in bioflotacijo
- načrtovanje in proizvodnja barvalne naprave z vgrajenima reaktorjema za oba napredna oksidacijska postopka
- implementacija programske opreme za nadzor in vodenje procesov na osnovi umetnih nevronske mrež
- integracija barvalne naprave z napravo za bioflotacijo
- testiranje prototipne naprave in industrijska ocena procesa razbarvanja in recikliranja.

## 2.3 Opis pričakovanih rezultatov in pridobitev

Z obdelavo odpadne vode z omenjeno kombinacijo naprednih oksidacijskih postopkov in bioflotacije želimo doseči naslednje:

a) Kakovost očiščene vode:

- popolno razbarvanje odpadnih voda (> 99-odstotno za barvila, > 90-odstotno za druge obarvane spojine)

- znižanje koncentracije površinsko aktivnih sredstev ( $\geq 99$ -odstotno) in toksičnih spojin (znižanje KPK  $\geq 95$ -odstotno), če se jih ne da reciklirati
  - najmanj 75-odstotno recikliranje odpadne vode
  - znatno zmanjšanje količine procesnega blata (0,05 kg do 0,1 kg blata na kg odstranjenega KPK ali barvila)
  - ekstrakcija soli (za nadaljnjo separacijo in recikliranje).
- b) Cena in ergonomija procesa:
- 75-odstotno recikliranje odpadne vode
  - znižanje sedanjih stroškov 3 €/m<sup>3</sup> porabljene vode
  - vodenje procesa na podlagi ekspertnega sistema, temelječega na umetnih nevronske mrežah
  - preprosto obratovanje in informacijska podpora
  - varnost obratovanja in okoljska ustreznost
  - nizka investicijska sredstva in nizki obratovalni stroški.
- c) Načrtovanje procesa in prilagoditve:
- prilagoditev tehnologije vodnim tokovom srednjih in majhnih podjetij (tudi vodnim tokovom na ravni posamezne procesne enote)
  - dinamična simulacija procesov na podlagi dinamike sistemov
  - preprosta in energetska varčna postavitve
  - podaljšanje življenjske dobe naprave (odpornost na korozijo)
  - prilagoditev dimenzij naprave, tako da ustrezajo majhnim in srednje velikim podjetjem (< 50 m<sup>2</sup>)
  - prilagoditev tehnologije vsem vrstam plemenitilnih procesov (kontinuirno oziroma šaržno obratovanje).

## 2.4 Udeleženci projekta in njihova vloga v projektu

Pri projektu ADOPBIO sodelujejo kompetentni in dopolnjujoči se partnerji s področja obdelave tekstilnih odpadnih voda. Proizvajalci opreme za obdelavo

odpadnih voda in barvalnih naprav (*Helios Italquartz Srl*, Italija, izdelovalec UV žarnic in razkuževalnih sistemov za zrak in vodo; *OBEM*, Italija, barvalne naprave; *Dama Engineering, d.o.o.*, Slovenija (vodja g. Danko Plut), programska oprema za nadzor in vodenje procesov) kot tudi končni uporabniki te opreme. Končni uporabniki so podjetja, ki barvajo in plemenitijo tekstilni material – podjetje *Robert Blondel SA* (Francija) in *Tovarna sukancev in trakov, d.d. (TSP)*, Slovenija, vodja ga. Dolores Tručl). Njihova naloga je zagotoviti natančen opis barvalnega procesa in ocenitev prototipne naprave. V preglednici 1 so podani udeleženci projekta, njihov opis in funkcija v projektu.

Sodelujoči raziskovalni centri imajo izkušnje na področju razbarvanja in obdelave odpadne vode: *Stazione Sperimentale per la Seta* v okviru evropskega projekta ExColour raziskuje napredne oksidacijske postopke, ki temeljijo na UV fotolizi vodikovega peroksida. Imajo dolgoletne izkušnje pri mokrih plemenitilnih procesih plemenitjenja vlaken; *Ecologica Applicata Srl* je podjetje, ki se ukvarja z raziskavami na okoljevarstvenem področju. Imajo izkušnje na področju bioflotacijske tehnologije, načrtovanju pilotnih in industrijskih naprav za obdelavo odpadnih voda, kemijskih in bioloških analiz voda in blata; *Oddetek za tekstilne materiale in oblikovanje Fakultete za strojništvo Univerze v Mariboru*, kjer skupina znanstvenikov raziskuje razbarvanje z naprednimi oksidacijskimi postopki (postopki AOP) in razvija sistem za nadzor in vodenje naprednih oksidacijskih postopkov na podlagi umetnih nevronske mreže.

Celoten projekt je razdeljen na delovne pakete. Vodja paketa 2 (naloge: kinetični model AOP, optimizacija laboratorijskega reaktorja AOP, napotki za postopke AOP in bioflotacijo, splet ADOPBIO (diagrami, runtime modeli, simulacija) in paketa 4 (naloge: program za regulacijo procesa na podlagi umetnih nevronske mreže, orodja za učenje in simulacijo, simulacija delovanja AOP) je red. prof. dr. Alenka Majcen Le Marechal

**Preglednica 1:** Seznam, opis in funkcija udeležencev projekta ADOPBIO

	Ime udeleženca	Država	Opis in funkcija udeleženca v projektu
1	<i>Helios Italquartz Srl</i>	Italija	Proizvajalec UV sistemov; razvoj UV naprave
2	<i>Robert Blondel SA</i>	Francija	Tekstilno podjetje; ocenitev prototipne naprave
3	<i>Dama Engineering d.o.o.</i>	Slovenija	Razvoj programske opreme za nadzor in vodenje procesov
4	<i>OBEM SpA</i>	Italija	Proizvajalec barvalnih naprav za tekstilno industrijo
5	<i>Tovarna sukancev in trakov (TSP) d.d.</i>	Slovenija	Tekstilno podjetje; ocenitev prototipne naprave
6	<i>Stazione Sperimentale Stazione Sperimentale per la Seta</i>	Italija	Raziskovalni center; UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proces čiščenja
7	<i>Ecologica Applicata Srl</i>	Italija	Podjetje, ki se ukvarja z raziskavami na okoljevarstvenem področju; bioflotacija
8	<i>Oddetek za tekstilne materiale in oblikovanje (Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru)</i>	Slovenija	Raziskave na področju razbarvanja z naprednimi oksidacijskimi postopki; razvoj sistema za kontrolo in spremljanje naprednih oksidacijskih postopkov na osnovi umetnih nevronske mreže

z Oddelka za tekstilne materiale in oblikovanje Fakultete za strojništvo Univerze v Mariboru.

S sodelovanjem raziskovalnih centrov, avtorjev tehnologij in končnih porabnikov, tvori partnerstvo v projektu ADOPBIO industrijsko mrežo, ki je sposobna razviti celotno čistilno napravo.

### 3.0 VLOGA ODELKA ZA TEKSTILNE MATERIALE IN OBLIKOVANJE PRI PROJEKTU ADOPBIO

Kot je bilo že omenjeno, je vloga Oddelka za tekstilne materiale in oblikovanje na Fakulteti za strojništvo (Univerza v Mariboru) v projektu ADOPBIO raziskati napredne oksidacijske postopke pri razbarvanju tekstilnih odpadnih voda in razvoj sistema za kontrolo in spremljanje naprednih oksidacijskih postopkov na podlagi umetnih nevronskih mrež.

#### 3.1 Napredni oksidacijski postopki

Vodikov peroksid je eno najmočnejših oksidacijskih sredstev z oksidacijskim potencialom 1,8 V. Vodikov peroksid je v čisti obliki stabilen, zato poteče oksidacija organskih snovi brez aktivatorja pogosto zelo težko oziroma pri pogojih, ki so značilni za obdelavo odpadnih voda, sploh ne steče. V projektu ADOPBIO je prvi aktivator vodikovega peroksida toplotna energija ob prisotnosti katalizatorja. Namen je izkoristiti toplotno energijo, ki jo ima odpadna voda po barvanju, za aktivacijo vodikovega peroksida in s tem za delno razbarvanje odpadne tekstilne vode. Kot drugi aktivator vodikovega peroksida je uporabljeno UV sevanje.

Takšne postopke imenujemo napredni oksidacijski postopki. Za te postopke je značilno, da hidroksidni radikali, ki nastajajo iz vodikovega peroksida s pomočjo omenjenih aktivatorjev (in tudi drugih aktivatorjev), skoraj neselektivno oksidirajo vsa v odpadni vodi prisotna organska onesnaževala.<sup>[5]</sup>

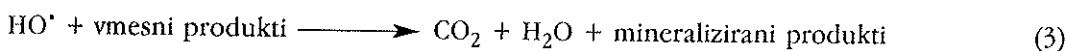
Vodikov peroksid absorbira UV žarke in razpade na hidroksidne radikale (enačba 1), ki oksidirajo barvila (enačbi 2 in 3) in druge organske snovi v tekstilnih odpadnih vodah.<sup>[6]</sup>

Ker je postopek oksidativen, barvilo, ki ga odstranimo iz odpadne vode, ne tvori filtracijskega ostanka, temveč se razgradi v manjše produkte, ki niso več obarvani. Teoretični končni produkti razbarvanja oziroma minera-

lizacije so ogljikov dioksid, voda, anorganske soli in kisline.<sup>[7]</sup> Na razbarvanje s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vplivajo koncentracija vodikovega peroksida, moč UV sevanja, pH vrednost medija, kemijska struktura barvila in tudi prisotnost tekstilnih pomožnih sredstev.<sup>[8]</sup> Vodikov peroksid je edina kemikalija, ki jo uporabimo pri razbarvanju. Pri razpadu nastaja kisik, ki odpadno vodo obogati in s tem pospeši nadaljnjo biološko razgradnjo.

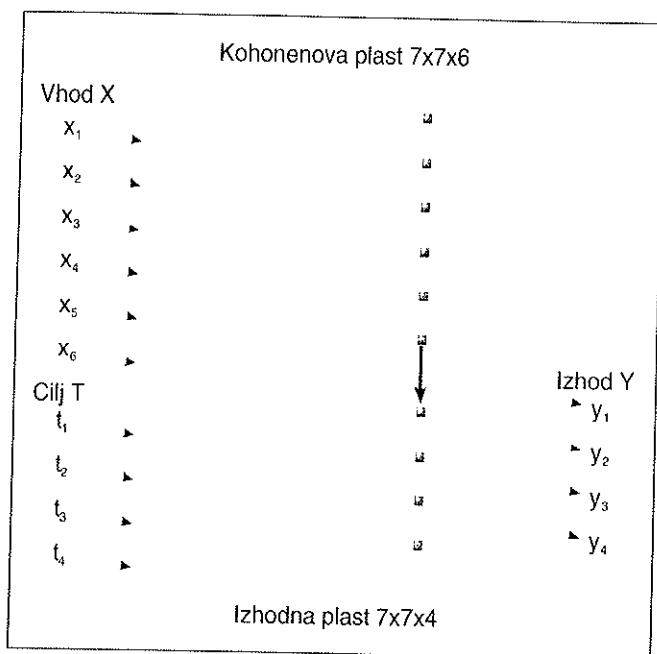
#### 3.2 Nevronske mreže

Za obdelavo podatkov, pridobljenih z laboratorijskimi preizkusi, uporabljamo umetne nevronske mreže. Le-te imajo možnost urejanja in razvrščanja podatkov glede na njihove vhodne vrednosti in napovedovanja izhodnih vrednosti na podlagi podanih vhodov. Pri našem projektu smo se odločili za uporabo Kohonenovih nevronskih mrež oz. njihove izpeljanke »protitočnih« (counter-propagation) nevronskih mrež. Shematski prikaz takšne mreže je na sliki 1. Vidimo, da je mreža sestavljena iz dveh plasti: Kohonenova plast je namenjena razvrščanju in obdelavi vhodnih vrednosti, izhodna plast pa razvrščanju izhodnih vrednosti. Dimenzija mreže (število nevronov) je odvisna od števila in vrste podatkov, število nivojev v posamezni plasti pa od števila vhodnih in izhodnih parametrov. Vsaka vhodna vrednost posameznega podatka ima svoj nivo v Kohonenovi plasti in vsaka izhodna vrednost svoj nivo v izhodni plasti. Pri obdelavi podatkov (v postopku učenja nevronske mreže) se vhodni podatki razvrščajo po posameznih nevronih tako, da zelo podobni podatki ležijo blizu skupaj, zelo različni pa daleč narazen. Nevroni, ki niso zasedeni z nobenim vhodnim podatkom, privzamejo vmesne vrednosti, izračunane med postopkom razvrščanja. Izhodne vrednosti se razporedijo v nevrone izhodnih plasti, ki ustrezajo nevromom pripadajočih vhodnih vrednosti. Izračunajo se na podlagi uteži. V postopku učenja se prilagajajo ciljnim vrednostim, ki jih podamo skupaj z vhodnimi vrednostmi. Vmesni nevroni privzamejo povprečne vmesne vrednosti, ki se oblikujejo v postopku učenja. Po končanem postopku učenja lahko za poljubni vhodni podatek poiščemo najustreznejši nevron v Kohonenovi plasti in odčitamo izhodne vrednosti v pripadajočem nevronu izhodne plasti. Takšna obdelava omogoča razporejanje vhodnih podatkov v ustrezne kategorije in določanje izhodnih vrednosti tudi za tiste vhodne



vrednosti, ki jih nismo vnesli pri postopku učenja nevronske mreže.

Izhodne plasti nam podajajo optimalne vrednosti učinkovitosti postopka razbarvanja za poljubne vzorce modelnih odpadnih voda.



**Slika 1:** Shematski prikaz protitočne nevronske mreže

#### 4.0 EKSPERIMENTALNI DEL, REZULTATI IN RAZPRAVA

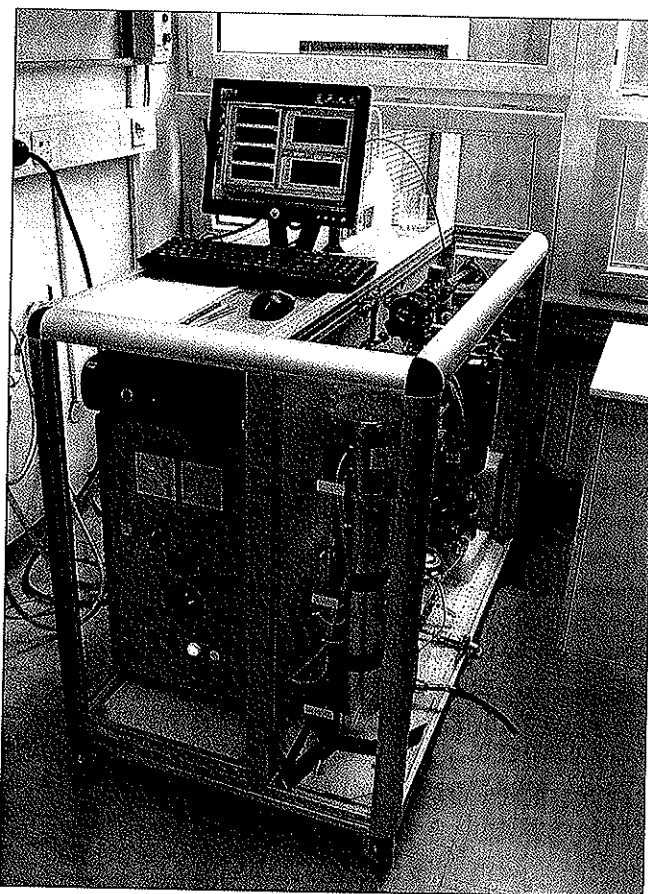
V tem delu navajamo metode dela in povzemamo nekatere rezultate laboratorijskih raziskav naprednih oksidacijskih postopkov (postopek termo/ $H_2O_2$ /katalizator in postopek UV/ $H_2O_2$ ) v okviru projekta ADOPBIO.

Študirali smo razbarvanje vodnih raztopin barvil, sledile so raziskave na področju modelnih odpadnih voda. Raziskave so vključevale študij kinetike in vpliv koncentracije vodikovega peroksida, pH vrednosti, temperature in koncentracije barvila na razbarvanje za vsak izbrani napredni oksidacijski postopek ločeno in zaporedno. Pri postopku termo/ $H_2O_2$ /katalizator smo proučevali tudi vpliv temperature in koncentracije katalizatorja na razbarvanje. Pri postopku UV/ $H_2O_2$  smo določali tudi vpliv moči UV sevanja na razbarvanje. Merili smo absorbanco in na podlagi izmerjenih vrednosti izračunali odstotek razbarvanja. Kot kazalec mineralizacije smo določali celotni organski ogljik (TOC). Določali smo biokemijsko potrebo po kisiku v petih dneh ( $BPK_5$ ) in strupenost z bakterijo *Vibrio Fischeri*. Na podlagi izračunanih rezultatov odstotka razbarvanja za posamezno skupino barvil smo določili najboljše pogoje za razbarvanje realne odpadne vode. Pri tako določenih pogojih smo razbarvali realno odpadno vodo, ki smo jo zbrali po barvanju tekstilij v obeh sodelujočih podjetjih.

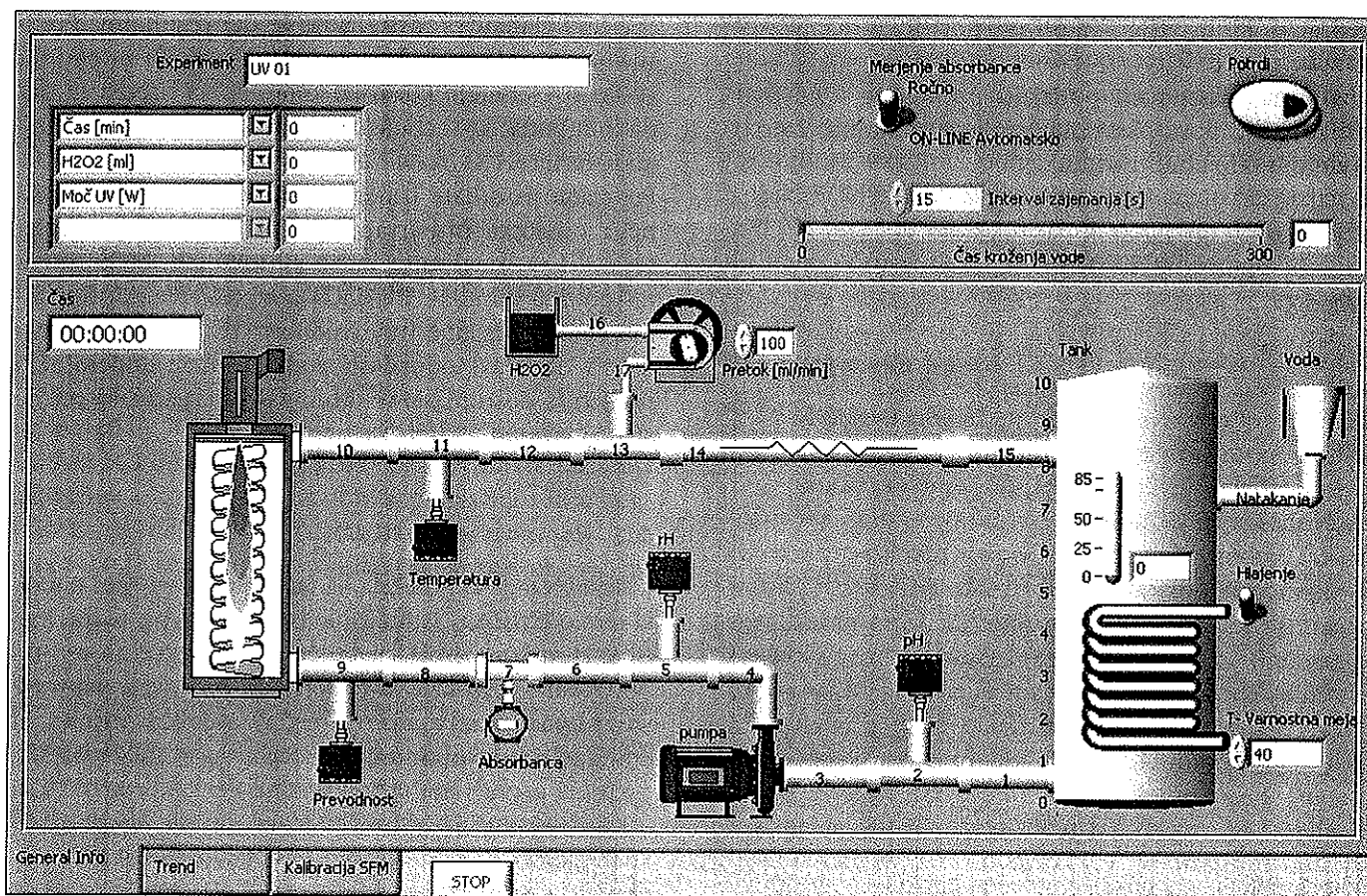
V tem članku predstavljamo le del rezultatov. Predstavljamo optimalne pogoje za razbarvanje odpadnih voda, ki vsebujejo kovinsko-kompleksna barvila in odpadnih voda, ki vsebujejo reaktivna barvila, s postopkom termo/ $H_2O_2$ /katalizator in postopkom UV/ $H_2O_2$ . Podajamo rezultate izmerjenih absorbanc in izračunane odstotka razbarvanja po 60 minutah postopka termo/ $H_2O_2$ /katalizator in po 30 minutah, 60 minutah ter po 120 minutah UV/ $H_2O_2$  obdelave realnih odpadnih voda. Podajamo tudi vrednosti TOC pred obdelavo in po obdelavi odpadnih voda iz obeh sodelujočih podjetij s postopkom termo/ $H_2O_2$ /katalizator, ki mu je sledil postopek UV/ $H_2O_2$ .

#### 4.1 Naprava termo/UV/ $H_2O_2$

Razbarvanja so potekala na računalniško vodeni napravi termo/UV/ $H_2O_2$  (slika 2), ki omogoča neposredne meritve absorbanco, pH, električne prevodnosti in redoks potenciala. Tehnične karakteristike omenjene naprave so: volumen rezervoarja 6 L, Hg ultravijolična žarnica, ki emitira pri valovni dolžini 254 nm ( $P_{UV} = 400-2000$  W), pretok v napravi 180 L/h (3 L/min). Pri temperaturi, višji od 60 °C, moč UV žarnice oslabi, zato je skozi rezervoar napeljan vodni hladilni sistem. Računalniški program omogoča upravljanje termo/ $H_2O_2$ /katalizatorja in postopka UV/ $H_2O_2$  (slika 3).



**Slika 2:** Naprava termo/UV/ $H_2O_2$



Slika 3: Shematski prikaz računalniškega programa, ki omogoča vodeno upravljanje postopkov termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.2 Druge aparature in metode

Absorbanco smo merili s spektrofotometrom Ocean Optics USB200 Fiber Optics pri maksimalni valovni dolžini posameznih vodnih raztopin barvil in modelnih odpadnih voda in pri treh zakonsko določenih valovnih dolžinah za realne odpadne vode ( $\lambda_1 = 436 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 525 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 620 \text{ nm}$ ). TOC smo določali po standardu ISO 8245 na aparatu DC-190 Analyzer (Dohrmann).

#### 4.3 Kemikalije

Iz podjetja TSP Maribor smo dobili 11 barvil, štiri kovinsko-kompleksna in sedem disperznih barvil. Kovinsko-kompleksna barvila so iz skupin Irgalan in Eryonil, disperzna barvila so iz skupine Dorospers. Razbarvanja smo izvedli z vsemi barvili, a zaradi lažje predstavitve rezultatov v članku predstavljamo rezultate razbarvanj s posameznimi postopki za eno kovinsko-kompleksno barvilo (Irgalan Grey GLN, kovinsko-kompleksno azo barvilo). Z disperznimi barvili smo izvedli le preliminarne poskuse razbarvanja, saj se je izkazalo, da napredni oksidacijski postopki niso najprimernejši za čiščenje odpadnih voda, ki vsebujejo disperzna barvila v višjih koncentracijah, kar so objavili že drugi avtorji.<sup>[9]</sup>

Francosko podjetje Blondel je prispevalo štiri reaktivna barvila iz skupine Levafix, od katerih so bila izbrana

rumeno, rdeče in modro. V članku podajamo rezultate le za eno reaktivno barvilo (Levafix Red CA, struktura ni znana).

Modelne odpadne vode smo pripravili po recepturah posameznih podjetij. Vsebovale so barvilo in pripadajoča tekstilna pomožna sredstva (za kovinsko-kompleksna barvila: omakalno in protipenilno sredstvo, sol, kislina; za reaktivna barvila: omakalno sredstvo, elektrolit, alkalija, sredstvo za miljenje).

Pri izvedbi poskusov smo uporabili še:

- katalizator, Fluka Chemie GmbH (zaradi zavezanosti projektu ne smemo izdati narave katalizatorja)
- vodikov peroksid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$ ,  $\rho = 1,11 \text{ g/mL}$ , Belinka
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \%$ ,  $\rho = 1,0661 \text{ g/mL}$ .

#### 4.4 Rezultati in razprava

##### Postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator

Kot optimalni pogoji za postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator za odpadne vode, ki vsebujejo kovinsko-kompleksna barvila, so se izkazali  $\gamma$  (katalizatorja) = 2 mg/L, pH = 2,8–3,0,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 16,32 \text{ mmol/L}$ ,  $\gamma$  (barvila) = 200 mg/L,  $T_{\text{na začetku obdelave}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  je temperatura, pri kateri barvamo tekstilni material s kovinsko-kompleksnimi barvili),  $t = 60 \text{ minut}$ . Za odpadne vode, ki

vsebujejo reaktivna barvila, so optimalni pogoji razbarvanja  $\gamma$  (katalizatorja) = 2 mg/L, pH = 2,8–3,0,  $c_{(H_2O_2)}$  = 16,32 mmol/L,  $\gamma$  (barvila) = 200 mg/L,  $T_{na}$  začetku obdelave = 60 °C ( $T = 60$  °C je temperatura, pri kateri barvamo tekstilni material z reaktivnimi barvili.),  $t = 60$  minut.

Vsa razbarvanja s postopkom termo/ $H_2O_2$ /katalizator so zaradi učinkovitosti katalizatorja (preliminarni eksperimenti) potekala pri pH od 2,8 do 3,0.

**Preglednica 2:** Rezultati razbarvanja vodnih raztopin barvila Irgalan Grey GLN po Plackett-Burmanovem eksperimentalnem načrtu

Eksperiment	Spremenljivke				Rezultati		
	UV [W]	$H_2O_2$ [mmol/L]	Barvilo [mg/L]	Čas [min]	Absorbanca		Razbarvanje [I]
					$A_{pred\ obdelavo}$	$A_{po\ obdelavi}$	
1	1400	44,10	200	30	2,520	0,385	0,847
2	1400	44,10	300	30	3,830	1,080	0,718
3	1400	81,60	200	60	3,680	0,098	0,973
4	1400	81,60	300	60	3,860	0,186	0,952
5	1600	44,10	200	60	3,100	0,190	0,939
6	1600	44,10	300	60	3,880	0,810	0,791
7	1600	81,60	200	30	3,380	0,169	0,850
8	1600	81,60	300	30	3,780	0,196	0,948
9	1400	44,10	100	30	1,870	0,361	0,807
10	1400	8,16	200	10	2,730	1,910	0,300
11	1400	8,16	100	10	1,700	0,697	0,590
12	1200	44,10	200	10	2,690	1,640	0,390
13	1200	44,10	100	10	1,420	0,411	0,711
14	1200	8,16	200	30	3,120	1,330	0,574
15	1200	8,16	100	30	1,320	0,354	0,732

$pH_{pred\ obdelavo} = 3-5$ ,  $\lambda_{max} = 577$  nm

**Preglednica 3:** Rezultati razbarvanja vodnih raztopin barvila Levafix Red CA, po Plackett-Burmanovem eksperimentalnem načrtu

Eksperiment	Spremenljivke				Rezultati		
	UV [W]	$H_2O_2$ [mmol/L]	Barvilo [mg/L]	Čas [min]	Absorbanca		Razbarvanje [I]
					$A_{pred\ obdelavo}$	$A_{po\ obdelavi}$	
1	1400	44,10	200	18	4,210	0,883	0,790
2	1400	44,10	300	30	6,364	0,563	0,912
3	1400	81,60	200	30	4,180	0,356	0,915
4	1400	81,60	300	18	6,478	2,416	0,627
5	1600	44,10	200	30	4,380	0,187	0,957
6	1600	44,10	300	18	6,448	1,192	0,815
7	1600	81,60	200	18	4,160	1,022	0,754
8	1600	81,60	300	30	6,548	0,667	0,898
9	1400	44,10	100	6	1,916	1,310	0,316
10	1400	8,16	200	6	4,070	3,140	0,229
11	1400	8,16	100	18	1,955	0,138	0,929
12	1200	44,10	200	6	4,390	3,473	0,209
13	1200	44,10	100	18	1,974	0,302	0,847
14	1200	8,16	200	18	4,352	1,075	0,753
15	1200	8,16	100	6	1,974	0,880	0,554

Hidroliza (pred razbarvanjem smo povzročili hidrolizo reaktivnih barvil. Pogoji hidrolize so: pH > 12, T = 60 °C, t = 4 h;  $pH_{pred\ obdelavo} = 12$ ,  $\lambda_{max} = 501$  nm

### Postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

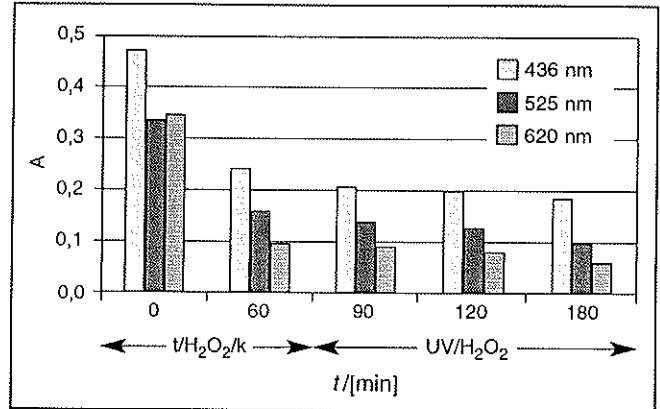
Najboljše pogoje razbarvanja vodnih raztopin barvil s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> smo določili s Plackett-Burmanovim eksperimentalnim načrtom.<sup>[2, 10]</sup> Kot najboljše pogoje smo določili tiste, ki dajejo najboljše razbarvanje za vsa izbrana barvila v določeni skupini. V preglednici 2 prikazujemo pogoje in rezultate, dobljene za vodne raztopine kovinsko-kompleksnega barvila Irgalan Grey GLN. Iz preglednice je razvidno, da najboljše razbarvanje za to barvilo dosežemo z izbranimi pogoji pri poskusu številka 3. Za 3-odstotno slabše razbarvanje dosežemo z izbranimi pogoji pri poskusu 5, vendar so to pogoji, pri katerih za vsa izbrana barvila iz skupine kovinsko-kompleksnih barvil v povprečju dosežemo najboljše razbarvanje. Tako smo optimalne pogoje za razbarvanje odpadne vode, ki vsebuje kovinsko-kompleksna barvila, določili  $P_{UV} = 1600$  W,  $c_{(H_2O_2)} = 44,10$  mmol/L,  $\gamma_{(barvila)} = 200$  mg/L,  $t_{obdelave} = 60$  min. V preglednici 3 podajamo pogoje in rezultate razbarvanja vodnih raztopin za reaktivno barvilo Levafix Red CA. Iz rezultatov je razvidno, da najboljše razbarvanje dosežemo pri pogojih pri poskusu številka 5. Tudi za preostali izbrani barvili iz skupine reaktivnih barvil pri teh pogojih dosežemo najboljše razbarvanje. Iz tega sledi, da so optimalni pogoji razbarvanja za odpadno vodo, ki vsebuje reaktivna barvila  $P_{UV} = 1600$  W,  $c_{(H_2O_2)} = 44,10$  mmol/L,  $\gamma_{(barvila)} = 200$  mg/L,  $t_{obdelave} = 30$  min.

### Postopek termo/katalizator/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Realne odpadne vode smo zbrali v podjetju TSP po barvanju s kovinsko-kompleksnimi barvili in v podjetju Blondel po barvanju z reaktivnimi barvili. Posamezno odpadno vodo smo brez redčenja obdelovali najprej s postopkom termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator in nato s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri pogojih, ki smo jih pred tem določili kot optimalne za vsak postopek razbarvanja za posamezno skupino barvil. Odpadne vode iz podjetja TSP so vsebovale tri različna kovinsko-kompleksna barvila, izmed katerih je bilo prisotnega največ sivega barvila Irgalan Grey GLN. Vsebnost preostalih dveh barvil je bila zanemarljiva. Koncentracijo sivega barvila v odpadni vodi smo izračunali glede na začetno vrednost absorbance vodnih raztopin (preglednica 2). Ocenili smo, da je v realni odpadni vodi prisotnega le 55 mg/L sivega barvila, kar je približno od dva- do petkrat manj kot pri poskusih z vodnimi raztopinami barvil. Podatkov o natančni vsebnosti števila in vrste barvil v odpadni vodi iz podjetja Blondel ni.

Vrednost TOC odpadnih voda iz TSP pred obdelavo z naprednima oksidacijskima postopkoma je dvajsetkrat višja, za odpadne vode iz Blondela pa sedemkrat višja od vrednosti, ki je predpisana<sup>[11]</sup> za odvajanje odpadne vode v vodotoke. Po obdelavi teh voda s postopkom termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, ki mu je sledil postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

se je vrednost TOC odpadnih voda iz podjetja TSP znižala za 11 % ( $TOC_{pred\ obdelavo} = 1252$  mg/L,  $TOC_{po\ obdelavi} = 1113$  mg/L) in za 75 % pri odpadnih vodah iz Blondela ( $TOC_{pred\ obdelavo} = 425$  mg/L,  $TOC_{po\ obdelavi} = 104$  mg/L). Za odpadne vode iz obeh podjetij so se vrednosti parametra TOC po postopku termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator



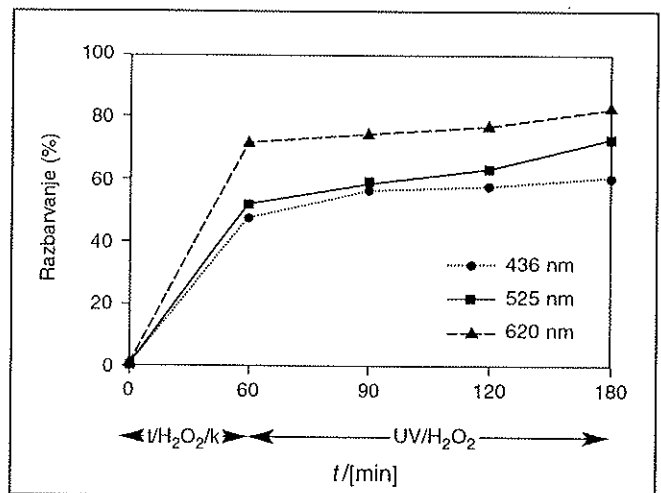
**Slika 4:** Vrednosti absorbanc za odpadne vode iz tovarne TSP po posameznih fazah obdelave

(Postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator: pH = 3,

$T_{na\ začetku\ obdelave} = 80$  °C,  $\gamma_{(katalizatorja)} = 2$  mg/L,  $c_{(H_2O_2)} = 16,32$  mmol/L,  $t_{obdelave} = 60$  min. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopek:

pH = 6,  $c_{(H_2O_2)} = 44,10$  mmol/L,  $t_{obdelave} = 120$  min,  $P_{UV} = 1600$  W).

(Postopek t/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/k – termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



**Slika 5:** Odstotek razbarvanja odpadne vode iz tovarne TSP po posameznih fazah obdelave

(Postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator: pH = 3,

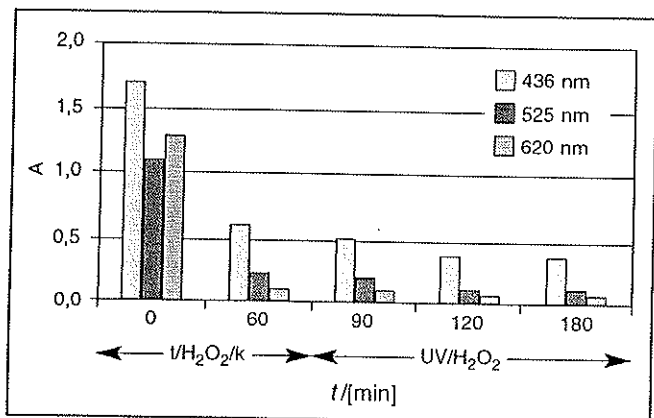
$T_{na\ začetku\ obdelave} = 80$  °C,  $\gamma_{(katalizatorja)} = 2$  mg/L,  $c_{(H_2O_2)} = 16,32$  mmol/L,  $t_{obdelave} = 60$  min. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopek:

pH = 6,  $c_{(H_2O_2)} = 44,10$  mmol/L,  $t_{obdelave} = 120$  min,  $P_{UV} = 1600$  W).

(Postopek t/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/k – termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



lizator znatno znižale, medtem ko so v nadaljnji fazi obdelave (postopku UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ponovno narasle. Popolne mineralizacije prisotnih organskih snovi torej ni bilo. Vrednosti TOC so po obdelavi z naprednima oksidacijskima postopkoma še vedno previsoke za izpust v vodotoke. Sliki 4 in 5 prikazujeta vrednosti absorbanca in do-



**Slika 6:** Vrednosti absorbanca za odpadne vode iz tovarne Blondel po posameznih fazah obdelave

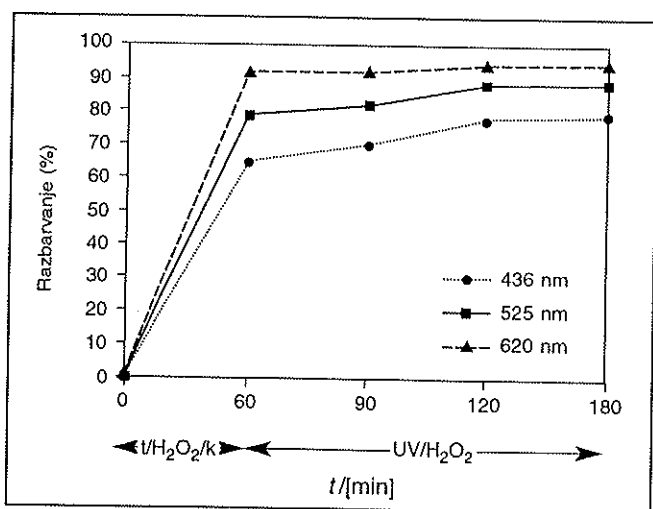
(Postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator: pH = 3,

T<sub>na začetku obdelave</sub> = 60 °C, γ<sub>(katalizatorja)</sub> = 2 mg/L, c<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub> = 16,32 mmol/L, t<sub>obdelave</sub> = 60 min. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopek:

pH = 6, c<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub> = 44,10 mmol/L, t<sub>obdelave</sub> = 120 min,

P<sub>UV</sub> = 1600 W).

(Postopek t/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/k - termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Slika 7:** Odstotek razbarvanja odpadne vode iz tovarne Blondel po posameznih fazah obdelave

(Postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator: pH = 3,

T<sub>na začetku obdelave</sub> = 60 °C, γ<sub>(katalizatorja)</sub> = 2 mg/L, c<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub> = 16,32 mmol/L, t<sub>obdelave</sub> = 60 min. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopek:

pH = 6, c<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub> = 44,10 mmol/L, t<sub>obdelave</sub> = 120 min,

P<sub>UV</sub> = 1600 W).

(Postopek t/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/k - termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

sežen odstotek razbarvanja za odpadne vode iz TSP in sliki 6 in 7 za odpadne vode iz Blondela. Prikazane vrednosti veljajo za posamezno fazo obdelave pri treh zakonsko predpisanih valovnih dolžinah. Za odpadne vode iz TSP smo po končani drugi fazi obdelave v povprečju dosegli 70-odstotno razbarvanje, za odpadne vode iz Blondela pa 87-odstotno razbarvanje. Iz slik 4 in 5 je razvidno, da za odpadno vodo dotične sestave iz TSP že v prvi fazi obdelave (postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator) dosežemo zelo dobro razbarvanje (v povprečju 57-odstotno v 60 minutah). To potrjuje domnevo, da lahko toplotno energijo odpadne barvalne kopeli koristno uporabimo. Poleg tega skrajšamo čas obdelave s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zaradi česar porabimo manj električne energije, ki je potrebna za generacijo UV sevanja. Pri odpadni vodi iz TSP bi lahko postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ustavili že po 30 minutah oziroma najpozneje po eni uri obdelave. Pri odpadnih vodah iz Blondela dosežemo še boljše rezultate. S postopkom termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator v 60 minutah dosežemo v povprečju 78-odstotno razbarvanje. Tudi v tem primeru je očitno, da bi lahko za odpadne vode te sestave postopek UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> znatno skrajšali, saj med 30 minutno in 2 urno obdelavo ni opaznih bistvenih razlik.

Kot že omenjeno, smo kot optimalni čas za razbarvanje odpadnih vod, ki vsebujejo kovinsko-kompleksna barvila s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> določili čas 60 minut in za odpadne vode, ki vsebujejo reaktivna barvila 30 minut. Iz slik 4, 5, 6 in 7 je razvidno, da smo obdelavo s postopkom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podaljšali za dodatno uro (TSP) oziroma uro in pol (Blondel). Razlog je v tem, da smo se želeli prepričati o upravičenosti nadaljnje obdelave s postopkom, ki porabi relativno veliko električne energije.

Odpadne vode iz obeh sodelujočih podjetij po obdelavi z naprednima oksidacijskima postopkoma (postopek termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator, ki mu je sledil UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) niso očiščene do take mere, da bi bile primerne za izpust v vodotoke, [11] vendar je v sistemu ADOPBIO to le prva stopnja čiščenja, ki ji sledi še postopek čiščenja z bioflotacijo.

#### Obdelava podatkov z nevronskimi mrežami

Vse rezultate preizkusov smo obdelali s protitočnimi nevronskimi mrežami. Za vhodne parametre smo uporabljali naslednje vrednosti:

- količina barvila [mg/L]
- moč UV žarnice [W]
- količina H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [mL/L]
- čas [min]

Izhodna vrednost je bila učinkovitost razbarvanja po enačbi  $(A_z - A_k)/A_z$ , kjer je: A<sub>z</sub> - začetna absorbanca in A<sub>k</sub> - absorbanca po določenem času postopka razbarvanja.

Pri barvilih, za katera so bili izvedeni vzporedni preizkusi, smo uporabili rezultate vseh preizkusov, zato se število podatkov za učenje nevronske mreže za

**Preglednica 4:** Rezultati navzkrižnega preverjanja

Barvilo	Lambda	Št. podatkov	Velikost mreže	r-modela	r-cross validacije
IRGALAN YELLOW 3RL KWL	456 nm	25	8 x 8	0,99	0,77
IRGALAN RED EL. 200 %	549 nm	30	8 x 8	0,97	0,87
IRGALAN GREY GLN	577 nm	23	8 x 8	0,99	0,84
ERIONYL BLACK M-BN	594 nm	13	6 x 6	1	-0,18
	641 nm	13	6 x 6	1	-0,15
DOROSPERS RED KRR	522 nm	15	6 x 6	1	0,34
LEVAFIX YELLOW CA		15	6 x 6	1,00	0,89

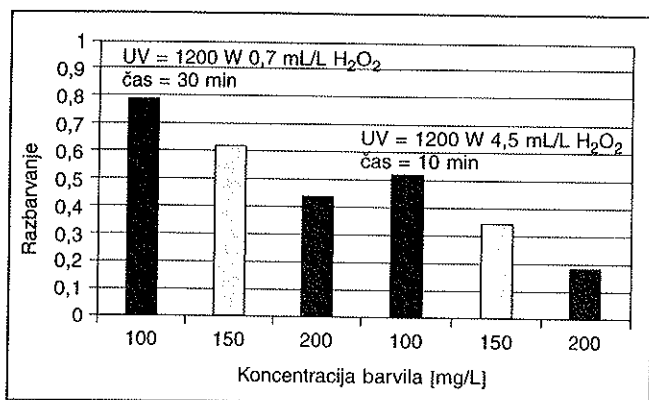
r – korelacijski koeficient

posamezna barvila razlikuje. Za učenje smo uporabljali različne velikosti mrež (od 5 x 5 do 10 x 10) in različno število učnih nizov (epoh). Z metodo navzkrižnega preverjanja (*cross-validation*) smo za vsak podatek izračunali ujemanje med izračunanimi in ciljnim vrednostmi za mrežo, ki je bila naučena brez tega podatka. Rezultate podajamo v preglednici 4.

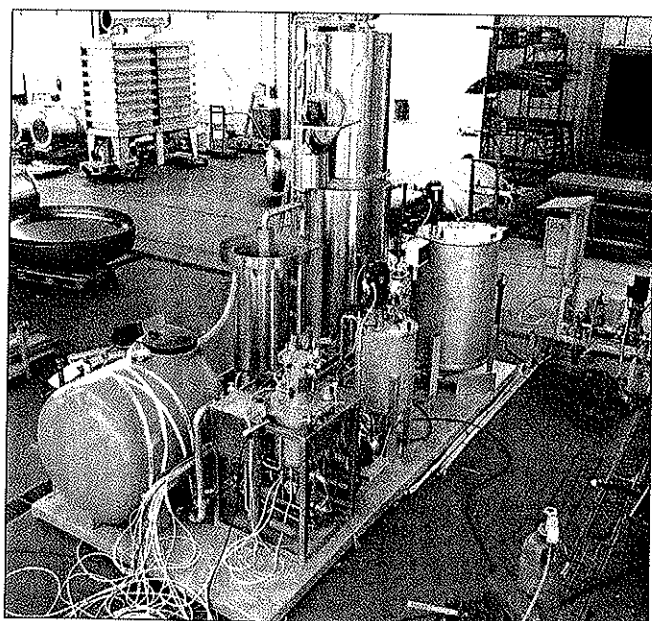
Vidimo, da je korelacijski koeficient izredno dober (0,99 do 1) za modelne mreže (mreže z vsemi podatki), pri navzkrižnem preverjanju je ujemanje za določena barvila zelo dobro (nad 0,8), pri nekaterih barvilih pa izjemno slabo. To je posledica premajhnega števila podatkov za učenje mreže in neuspešnega postopka razbarvanja. Seveda pa se lahko z vsakim novim preizkusom dodajo novi podatki in s tem se tudi izboljšuje korelacijski koeficient.

Slika 8 prikazuje napoved za barvilo Irgalan Yellow 3RL KWL. S temno sivo so označene vrednosti, s katerimi smo učili nevronske mreže, s svetlo sivo pa napoved mreže za vmesne podatke.

Rezultati napovedanih vrednosti za vmesno koncentracijo barvila 150 mg/L so med vrednostmi, uporabljanimi za učenje nevronske mreže, in so v skladu s pričakovanji.



**Slika 8:** Napoved nevronske mreže za barvilo Irgalan Yellow 3RL KWL



**Slika 9:** Fotografija prototipne naprave

**5.0 SKLEP**

V tem prispevku smo prikazali rezultate čiščenja z dvema naprednima oksidacijskima postopkoma (postopka termo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ločeno in zaporedno, ki sta del evropskega projekta ADOPBIO. Rezultati v laboratorijskem merilu so obetavni, saj smo s kombinacijo izbranih postopkov AOP za realne odpadne vode iz podjetja TSP v povprečju dosegli 70-odstotno razbarvanje, za odpadne vode iz podjetja Blondel pa 87-odstotno razbarvanje. Tako razbarvano vodo vodimo v nadaljnjo obdelavo z bioflotacijo. Preliminarni rezultati, ki bodo objavljeni pozneje, so pokazali, da je ta kombinacija metod čiščenja odpadnih vod učinkovita in omogoča, da vodo ponovno uporabimo tudi v najzahtevnejših procesih plemenitenja tekstilnih materialov. Seveda se zavedamo, da lahko drugačna sestava odpadnih voda povzroči odstopanja od predstavljenih rezultatov in morda v nekaterih primerih pod takimi pogoji ne bomo dosegli enako dobrih rezultatov. Z uporabo umetnih nevronske mreže pa se bodo parametri procesov razbarvanja prilagajali na podlagi rezultatov predhodnih procesov. Izdelan je že prototip barvalne naprave z vgrajenimi reaktorji za posamezno fazo

čiščenja odpadne vode. Delovanje prototipne naprave bo sta v prihodnje ocenili obe sodelujoči tekstilni podjetji.

Predvidoma čez nekaj tednov bo prototipna naprava prispela v Slovenijo (podjetje TSP, Maribor, slika 9), kjer bomo dva meseca izvajali poskuse na realnih odpadnih vodah in ves sistem optimirali.

*Če bi si želeli ogledati delovanje naprave, ste vljudno vabljeni, seveda po predhodnem dogovoru s TSP.*

### Zahvala

V članku je opisan evropski projekt – Co-operative research project: ADOPBIO z naslovom *Advanced Oxidation Processes and Biotreatments for Water Recycling in Textile Industry (EU F 6-CRAFT, SME-2003-1-508723)*. Zahvaljujemo se Andreji Alatič in Ernestu Šimonu za izvedbo poskusov s kovinsko-kompleksnimi barvili in realnimi odpadnimi vodami. Zahvaljujemo se Romani Greifoner za pomoč v laboratoriju. Nina Novak se zahvaljuje Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki ji kot mladi raziskovalki financira podiplomski študij, kakor tudi Tekstini, d.d., za podporo.



SIXTH FRAMEWORK PROGRAMME

"A Co-operative research project (508723) supported through the Sixth Framework Programme for Research and Technological Development."

### VIRI

- [1] KURBUS, T. *Primerjava naprednih oksidacijskih postopkov razbarvanja reaktivnih barvil*: Magistrsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2003, str. 2.
- [2] SLOKAR, YM. *Optimiranje razbarvanja tekstilnih reaktivnih barvil s UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Doktorska disertacija. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2000, str. 3.
- [3] ALATIČ, A. *Razbarvanje tekstilnih odpadnih vod s termično in UV aktivacijo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*: Magistrsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2003, str. 28.
- [4] GOBEC, S. *Primerjava postopkov mokre oksidacije in ozoniranja na primeru modelnega polutanta*: Magistrsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2002, str. 1–8.
- [5] SLOKAR, YM. in MAJCEN LE-MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 1998, vol. 37, p. 336–345.
- [6] MURUGANANDHAM, M. in SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 62, p. 269–275.
- [7] D. GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A. in GIMOUHOPOULUS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation on the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 2002, vol. 52, p. 69–78.
- [8] LIN, SH. Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1993, vol. 57, p. 387–391.
- [9] YANG, Y., WYATT, DT II. in BOHORSKY, M. Decolorization of dyes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical oxidation. *Textile Chemist and Colorist*, 1998, vol. 30, p. 27–35.
- [10] KURBUS, T., SLOKAR, YM., MAJCEN LE-MARECHAL, A. in BRODNJAK VONČINA, D. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of model textile wastewater. *Dyes and Pigments*, 2003, vol. 58, p. 171–178.
- [11] *Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda iz objektov in naprav za proizvodnjo, predelavo in obdelavo tekstilnih vlaken* (Ur.l. RS, št. 35/1996, 41/2004-ZVO-1).

Prispelo/received: 07-2006; sprejeto/accepted: 09-2006