

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Melihen, A., 2015. Postopek H₂O₂/UV za odstranjevanje površinsko aktivnih snovi iz vode. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Drev, D., somentor Panjan, J.): 73 str.

Datum arhiviranja: 04-01-2016

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Melihen, A., 2015. Postopek H₂O₂/UV za odstranjevanje površinsko aktivnih snovi iz vode. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljani, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Drev, D., co-supervisor Panjan, J.): 73 pp.

Archiving Date: 04-01-2016

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI
PROGRAM VODARSTVO IN
KOMUNALNO INŽENIRSTVO

Kandidat:

ANDREJ MELIHEN

**POSTOPEK H₂O₂/UV ZA ODSTRANJEVANJE
POVRŠINSKO AKTIVNIH SNOVI IZ VODE**

Diplomska naloga št.: 267/VKI

**H₂O₂/UV PROCESS FOR SURFACTANTS REMOVAL
FROM WATER**

Graduation thesis No.: 267/VKI

Mentor:

doc. dr. Darko Drev

Somentor:

izr. prof. dr. Jože Panjan

Ljubljana, 21. 12. 2015

STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA

Stran z napako	vrstica z napako	namesto	naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani **ANDREJ MELIHEN** izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom **POSTOPEK H_2O_2/UV ZA ODSTRANJEVANJE POVRŠINSKO AKTIVNIH SNOVI IZ VODE.**

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Ljubljana, december 2015

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	628.3(043.2)
Avtor:	Andrej Melihen
Mentor:	Doc. Dr. Darko Drev
Somentor:	Izr. Prof. Dr. Jože Panjan
Naslov:	Postopek H_2O_2/UV za odstranjevanje površinsko aktivnih snovi iz vode
Tip dokumenta:	diplomska naloga – univerzitetni študij
Obseg in oprema:	73 str., 10 preg., 12 graf., 8 sl., 3 pril.
Ključne besede:	napredni oksidacijski postopki, H_2O_2/UV, površinsko aktivne snovi, inhibicija aktivnega blata, RSM

Izvleček:

Na področju čiščenja odpadnih voda se, kot dopolnitev konvencionalnih pristopov, vse bolj uporabljajo, tako imenovani, napredni postopki čiščenja voda. Med njimi imajo pomembno vlogo napredni oksidacijski postopki, ki ob generiranju visoko reaktivnih hidroksilnih radikalov dosegajo razgradnjo in odstranjevanje številnih biološko nerazgradljivih vrst onesnaževalcev. Pri tem se, ali pa tudi ne, uporablja zunanji vir UV sevanja. V tej nalogi je bil, za namen delne oz. popolne razgradnje kationske površinsko aktivne snovi ET HT, uporabljen postopek $H_2O_2/UV-C$. Obravnavana snov povzroči inhibicijo mikroorganizmov, kar pomeni, da je toksična in mora biti pred vstopom v naravno okolje ustrezno obdelana. S pomočjo matematično statističnega modeliranja RSM sem pridobil območje vrednosti neodvisnih spremenljivk (koncentracije KPK, ET HT in TOC) in njihove optimalne vrednosti, s katerimi sem lahko dobil čim boljše izide. Po izvedenih eksperimentih, katere je določil model, sem pridobljene vzorce nadalje obravnaval še v biološkem reaktorju. Cilj naloge je bil ugotoviti, ali je ET HT mogoče obdelati do te stopnje, da ne predstavlja več toksičnosti do mikroorganizmov, oz. ugotoviti, kakšen vpliv imajo različni predobdelani vzorci na mikroorganizme.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC:	628.3(043.2)
Author:	Andrej Melihen
Supervisor:	Assist. Prof. Darko Drev, Ph. D.
Co Supervisor:	Assoc. Prof. Jože Panjan, Ph. D.
Title:	H₂O₂/UV process for surfactants removal from water
Document type:	Graduation Thesis – University studies
Notes:	73 p., 10 tab., 12 graph., 8 fig., 3 ann.
Key words:	advanced oxidation processes, H₂O₂/UV, surfactants, activated sludge inhibition, RSM

Abstract:

Besides conventional approaches to water and wastewater treatment, we know many of advanced processes that are considered as more efficient ways of treatment. Amongst them have an important role, so called, advanced oxidation processes (AOP's) that generates highly reactive hydroksyl radicals which degrade and remove a wide specter of biologically nondegradable pollutants. While operating a source of UV radiation can be used or not. In present study, H₂O₂/UV-C treatment was applied for partial or complete degredation of cationic surfactant ET HT. Tested surfactant is displaying inhibitory effect to the microorganisms, what indicates that compound is toxic and has to be pretreated before it can enter natural environment. Using mathematical statistical RSM modeling, area of independed variables (COD, ET HT and TOC concentrations) and their optimal values performing the best out puts, was applied. After several experimental runs that were predicted by the model, corresponding samples were obtained and were furthermore tested in bioreactor. The goal of the study was to find out if ET HT surfactant can be pretreated to a level that doesn't exhibits toxicity towards microorganisms and to find out the effects of different pretreated samples to microorganisms.

KAZALO VSEBINE

Izjava o avtorstvu.....	II
Bibliografsko – dokumentacijska stran in izvleček	III
Bibliographic – documentalistic information.....	IV
1 UVOD	1
2 TEORETIČNE OSNOVE.....	4
2.1 Napredni oksidacijski postopki.....	4
2.1.1 Osnovni mehanizmi delovanja NOP	5
2.1.1.1 Odvzem vodikovega atoma	6
2.1.1.2 Radikalska adicija	7
2.1.1.3 Prenos elektronov.....	7
2.1.1.4 Združevanje radikalov	7
2.1.2 Klasifikacija NOP	7
2.1.2.1 Ozoniranje.....	8
2.1.2.2 O ₃ /H ₂ O ₂ (perokson)	10
2.1.2.3 O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	10
2.1.2.4 O ₃ /UV	10
2.1.2.5 H ₂ O ₂ /UV.....	12
2.1.2.6 Fentonovi in foto-Fentonovi procesi	14
2.1.2.7 Heterogena fotokataliza.....	17
2.1.2.8 Drugi pomembni napredni oksidacijski postopki	20
2.2 Površinsko aktivne snovi.....	21
2.2.1 Fizikalno kemijske lastnosti.....	21
2.2.2 Mehanizem delovanja	22
2.2.3 Klasifikacija	23
2.2.4 Proizvodnja	25
2.2.5 Ekologija	26

2.2.6 Zaključek - statistika in trendi.....	28
2.3 Metodologija ustreznih površin (RSM).....	29
2.4. Inhibicija aktivnega blata	31
3 MATERIALI in METODE.....	33
3.1 Kationska površinsko aktivna snov ET HT (kvarterna amonijeve PAS).....	33
3.2 Reagenti.....	33
3.3 H ₂ O ₂ /UV-C obdelava	34
3.4 Analitični postopki.....	35
3.4.1 Meritve KPK.....	35
3.4.2 Meritve TOC.....	35
3.4.3 Meritve ET HT.....	35
3.4.4 Meritve pH.....	36
3.5 Načrtovanje eksperimentov	36
3.6 Analiza podatkov	39
3.7 Postopek optimizacije	40
3.8 Eksperimenti z aktivnim blatom	40
3.8.1 Priprave.....	40
3.8.2 Testiranje	41
3.8.3 Izračuni	41
4 REZULTATI in DISKUSIJA	43
4.1 Inhibicija neobravnavanih ET HT vzorcev	43
4.2 RSM rezultati H ₂ O ₂ /UV-C fotokemijske oksidacije raztopin ET HT.....	44
4.2.1 Prikaz ustreznih površin in meja za odstranjevanje ET HT, KPK in TOC	48
4.2.1.1 Vpliv začetnih koncentracij H ₂ O ₂ in KPK na odstranjevanje ET HT.....	48
4.2.1.2 Vpliv začetnih koncentracij H ₂ O ₂ in KPK na odstranjevanje KPK	49
4.2.1.3 Vpliv začetnih koncentracij H ₂ O ₂ in KPK na odstranjevanje TOC	49
4.2.3 Optimizacija H ₂ O ₂ /UV-C postopka za ET HT kationsko PAS	50
4.2.4 Potrditev modela	52
4.3 Rezultati inhibicije aktivnega blata H ₂ O ₂ /UV-C predobravnavanih raztopin ET HT	54

4.4 Poraba električne energije.....	56
5 POVZETEK REZULTATOV	58
6 ZAKLJUČEK.....	61
VIRI.....	63

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Primerjava oksidacijskih potencialov različnih oksidantov	5
Preglednica 2: Klasifikacija naprednih oksidacijskih postopkov	8
Preglednica 3: Realne vrednosti neodvisnih faktorjev in njihova mejna odstopanja	37
Preglednica 4: CCD eksperimentalni pogoji (2-krat 16 eksperimentov)	38
Preglednica 5: Eksperimenti z optimalnimi pogoji.....	40
Preglednica 6: Rezultati % inhibicije neobravnavanih vzorcev z različnimi vrednostmi KPK koncentracij.....	43
Preglednica 7: CCD, za prek RSM in eksperimentov, doseženih rezultatov učinkov odstranjevanja ET HT	45
Preglednica 8: CCD, za prek RSM in eksperimentov, doseženih rezultatov učinkov odstranjevanja KPK in TOC	45
Preglednica 9: Primerjava ANOVA rezultatov modela polinomne regresije, ki je bil vzpostavljen za H ₂ O ₂ /UV-C obravnavo vodne raztopine ET HT	46
Preglednica 10: Optimizirane spremenljivke in učinek odstranjevanja za delno (do) in popolno oksidacijo (po)	51

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Standardna krivulja za določanje koncentracije ET HT po spektrofotometrični DBAS metodi	36
Grafikon 2: Log I _{OUR} (%) proti log ET HT koncentraciji v primeru 15 minutne inkubacijske dobe.....	44
Grafikon 3: Primerjava eksperiment...ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri delni...450 mg/l KPK, 30 mM H ₂ O ₂ , tr=100 min	52
Grafikon 4: Primerjava eksperiment...ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri popolni...300 mg/l KPK, 37,35 mM H ₂ O ₂ , tr=100 min	53
Grafikon 5: Krivulja I _{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 450 mg/l KPK, 30 mM H ₂ O ₂ , tr=80 min	54
Grafikon 6: Krivulja I _{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 600 mg/l KPK, 34,3 mM H ₂ O ₂ , tr=100 min.....	54
Grafikon 7: Krivulja I _{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 750 mg/l KPK, 50 mM H ₂ O ₂ , tr=100 min	55
Grafikon 8: Krivulja I _{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 900 mg/l KPK, 60 mM H ₂ O ₂ , tr=90 min	55

KAZALO SLIK

Slika 1: Različni procesi degradacije H_2O_2	12
Slika 2: Razlike med Fentonovo in foto-Fentonovimi reakcijami.....	16
Slika 3: Shematski prikaz poteka fotokatalize na delcu TiO_2	18
Slika 4: Nekateri izmed lastnosti PAS	22
Slika 5: UV-C reaktor	34
Slika 6: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanja ET HT kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri $t_r = 20$ min.....	48
Slika 7: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanje KPK kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri $t_r = 60$ min.....	49
Slika 8: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanje TOC kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri $t_r = 60$ min.....	50

OKRAJŠAVE in SIMBOLI

ANOVA ... statistična analiza variance vključena v RSM

CCD ... (central composite design) je orodje RSM, za določanje najbolj ustreznega modela

ET HT ... komercialno ime za kationsko površinsko aktivno snov, ki je bila predmet raziskav

H₂O₂ ... vodikov peroksid, reagent pri oksidacijskem postopku in glavni vir oksidantov

HO[·] ... hidroksilni radikal, močno oksidacijska vrsta

I_{OUR} ... inhibicija hitrosti porabe kisika, merjena v %

KPK ... kemijska potreba po kisiku

NOP ... napredni oksidacijski postopek

PAS ... površinsko aktivna snov

ppb ... število določenih delcev na milijardo vseh delcev

ppm ... število določenih delcev na milijon vseh delcev

RSM ... metodologija ustreznih površin, statistična metoda za istočasno obdelavo večih spremenljivk

TOC ... celoten organski ogljik

UV-C ... ultravijolična svetloba valovne dolžine 290-100 nm, pri čemer se za namen oksidacije najpogosteje uporablja valovna dolžina 254 nm

1 UVOD

Kot vemo, že nekaj časa preobremenjujemo naš planet z vsemi možnimi odpadnimi snovmi. Zaradi tega moramo storiti vse, kar je v naši moči, za preventivo najpomembnejšega pogoja, tako za individualni kot skupni obstoj, t.j. varnega in čistega okolja. Na eni strani imamo vede, ki se ukvarjajo z družbenimi pristopi k problematiki, na drugi pa je bistvenega pomena, da razvijamo tudi znanstveni pristop okoljskega inženirstva kot trajnostne znanosti. Znanosti, ki vključuje vpogled tako na jutri kot tudi na nadaljnjo prihodnost. Moje raziskave so povezane z gospodarjenjem z vodami in njihovim čiščenjem, saj zame voda sama ima in bo imela tudi v prihodnosti ključno vlogo pri socialnih, ekonomskih ter političnih vprašanjih. Za boljše razumevanje in doseganje učinkovitejših rezultatov pri popravljanju napak iz preteklosti in za uspešno tretiranje odpadnih voda z danes na jutri moramo v prvi vrsti razumeti nekatere osnovne dejavnike v naravi, vključujoč človekove interakcije. Stabilno okolje ni odvisno le od enega dejavnika, temveč je rezultat številnih spremenljivk, in delo, ki sem ga opravljal, predstavlja le neznamenit prispevek k razumevanju čiščenja obremenjenih voda.

V zadnjih desetletjih opazujemo veliko rast proizvodnje in uporabe vseh vrst površinsko aktivnih snovi v industriji, kmetijstvu in gospodinjstvih širom sveta. Vzporedno s tem se povečuje tudi interes za raziskovanje procesov in potencialnih vplivov površinsko aktivnih snovi na okolje ter narave teh snovi, ko enkrat zapustijo industrijske obrate in postanejo potencialno hazardne sestavine vodnih teles v naravi.

V tem delu bi vam korak za korakom rad predstavil raziskave, ki sem jih opravljal v laboratorijih Tehnične Univerze Istanbul pod nadzorom in mentorstvom Izr. Prof. Dr. Idil Arslan-Alaton.

Opravljal sem serije poskusov tretiranja vode, obremenjene s komercialno kationsko površinsko aktivno snovjo ET HT (kvarterne amonijeve soli z dolgimi alkilnimi verigami), ki se, kot vlažilno sredstvo, navadno uporablja v tekstilni industriji. S spreminjanjem začetnih vrednosti spremenljivk, kot so H_2O_2 (15mM – 75 mM), glede na vrednosti KPK (300mg/l – 900mg/l) odvisna količina ET HT ter časovni intervali (15min – 100min) sem imel različne začetne raztopine in zaradi tega seveda tudi različne rezultate.

Za del raziskav, ki so vključevale obdelavo pripravljenih raztopin, sem uporabil napredne oksidacijske postopke. Natančneje, poskusi so bili opravljeni s pomočjo fotokemijske oksidacije z uporabo H₂O₂ ob prisotnosti kratkovalovnega UV-C obsevanja vzorcev. Na ta način sem skušal najti optimalno uporabnost teh postopkov za doseganje delne razgradnje, detoksifikacije in/ali popolne oksidacije (mineralizacije) kationske površinsko aktivne snovi.

Cilj poskusov je bilo ugotoviti stopnjo razgradnje preiskovanega materiala v obremenjeni vodi v določenih časovnih intervalih. Stopnja razgradnje se vidi z opazovanjem trendov KPK, TOC in ET HT funkcij. Poleg tega sem neprestano opravljal tudi meritve porabe H₂O₂ in meritve sprememb vrednost pH tekom poteka poskusov.

Prvi del poskusov je bil načrtovan s strani programskega modela, ki temelji na RSM (Response Surface Methodology) in uporablja način CCD (Central Composite Design). To so statistične metode, ki lahko obravnavajo večje število spremenljivk in nam dajo tekoče rezultate, ki temeljijo na poskusih. Več o tem sledi v nadaljevanju diplomske naloge. Po zaključitvi prve serije poskusov je program lahko izračunal optimalne kombinacije spremenljivk za določeno KPK stopnjo ET HT snovi. Ker so te optimalne vrednosti izračunane na podlagi prej opravljenih poskusov, sem moral za zagotovitev pravilnosti izračunanih vrednosti opraviti še serijo poskusov validacije. Potem ko sem lahko primerjal rezultate, pridobljene s pomočjo računalniškega programa, in rezultate, ki sem jih pridobil sam s poskusi, sem ugotovil, da se ujemajo in da je moje delo do te faze na pravi poti.

S pridobljenimi in potrjenimi optimalnimi rezultati sem lahko pripravil primerne raztopine za fotokemijsko H₂O₂/UV-C predobdelavo in nadaljnjo uporabo obdelanih vzorcev za testiranje biološkega čiščenja. Do te točke sem že vedel, da je ET HT toksičen in zaradi tega biološko težko oz. nerazgradljiv. Cilj raziskav je bilo ugotoviti ali lahko s primerno fotokemijsko predobdelavo vzorcev raztopin dosežemo delno razgradnjo oz. upad toksičnosti do stopnje, pri kateri bi prišlo v poštev nadaljnje biološko čiščenje. Za pridobitev odgovorov na to vprašanje so bili opravljeni inhibicijski testi, pri čemer sem opazoval inhibicijske oz. toksične vplive na mikroorganizme. Te rezultate sem pridobil z merjenjem porabe kisika v mešanici bioreaktorskega blata in predobdelanih vzorcev.

To je bil tudi zadnji del mojih raziskav. Rezultati teh raziskav nam lahko služijo za boljše razumevanje možnih načinov tretiranja kationskih površinsko aktivnih snovi in njihove

pretvorbe v manj hazardne oblike za okolje. Pomembnost tega projekta je prav v iskanju odgovora na vprašanje ali lahko to določeno toksično snov naredimo manj toksično in s tem biološko razgradljivo.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Napredni oksidacijski postopki

NOP (napredni oksidacijski postopki) so bistvenega pomena v procesu okoljske sanacije. Koncept delovanja je že leta 1989 razvil Glaze s sodelavci, ki je opredelil NOP kot oksidacijske procese, ki že pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku proizvajajo visoko reaktivne oksidacijske vrste, ki nato napadejo in razgradijo organske snovi (Glaze et al., 1987). V današnjem času, zaradi svoje termodinamične vitalnosti in sposobnosti povzročanja globokih sprememb v kemijski strukturi onesnaževalcev, ti postopki veljajo za visoko učinkovite fizikalno kemijske procese. Pri tem so prehodne oksidacijske vrste, predvsem HO[•] (hidroksilni radikali), še posebno zanimive zaradi njihovih oksidacijskih sposobnosti (Quiroz et al., 2011).

NOP zajemajo sklop procesov, ki pod določenimi pogoji, prispevajo k pospežitvi oksidacije in razgradnji številnih organskih onesnaževalcev vode v ogljikov dioksid, vodo in anorganske ione (Loures et al., 2013). Tako imamo, ob primerni uporabi, možnost zmanjšati koncentracijo nečistoč z nekaj 100ppm (delcev na milijon) na manj kot 5ppb (Goi, 2005).

NOP se pogosto uporabljajo za odstranjevanje odpornih organskih sestavin iz industrijskih in komunalnih odpadnih voda. V tem smislu so NOP postali zelo obetajoči postopki za obdelavo voda, ki vsebujejo biološko nerazgradljive snovi ali biološko težko razgradljive snovi visoke toksičnosti, katerih ne moremo razgraditi s konvencionalnimi biološkimi postopki.

NOP se med drugim uporablja tudi za pred ali/in naknadno obdelavo biološkega čiščenja. V prvem primeru je cilj NOP izboljšati biološko obdelavnost odpadnih voda za nadaljnje čiščenje s pomočjo, v biološkem sistemu, prisotnih mikroorganizmov. V drugem primeru pa je oksidacijski postopek namenjen odstranitvi onesnaževalcev, ki se niso popolnoma razgradili v postopku biološkega čiščenja (Perez, 2007).

Veliko raziskav je namenjenih kombiniranju NOP z biološkimi in drugimi naprednimi postopki, ki bodo obravnavani v nadaljevanju te študije. Interes za to početje pa temelji na težnji po povečanju učinkovitosti, izogibanju nezaželenim stranskim produktom in nižanju stroškov.

2.1.1 Osnovni mehanizmi delovanja NOP

Cilj večine NOP je uporabiti sistem, ki bi zagotavljal proizvodnjo močnih oksidacijskih agentov, kot so HO[•] ali nekatere druge vrste radikalov (preglednica 1). Prav HO[•] imajo nekaj zanimivih lastnosti, ki jih naredijo še posebno pomembne pri NOP (Rao et al., 2013): kratka življenska doba, enostavnost proizvodnje, so močni oksidanti, po naravi so elektrofilni, splošna prisotnost v naravi, visoka reaktivnost in neselektivnost.

Preglednica 1: Primerjava oksidacijskih potencialov različnih oksidantov (Roš et al., 2010).

Oksidant	Elektrokemijski oksidacijski potencial (V)
Fluor	3,06
hidroksilni radikal	2,80
kisik (atomski)	2,42
Ozon	2,08
vodikiv peroksid	1,78
Hipoklorit	1,49
Klor	1,36
Klordioksid	1,27
kisik (molekularen)	1,23

HO[•] nastanejo iz močnih oksidantov, kot sta H₂O₂ in O₃, v kombinaciji ali ne z UV-sevanjem, iz železove II (Fe(II)) ali III (Fe(III)) soli, s polprevodnimi fotokatalizatorji (npr. TiO₂) ali pa s fotolizo vode z vakuumskim UV-sevanjem. HO[•] reagirajo hitro, reda velikosti, ki se pogosto približuje hitrosti difuzijsko omejenih reakcij, in relativno neselektivno glede na izbiro toksičnih organskih snovi, prisotnih v vodni raztopini (Crittenden et al., 2005).

Na račun visokega oksidacijsko-redukcijskega potenciala lahko HO[•] oksidira širok spekter organskih spojin in doseže njihovo delno ali popolno mineralizacijo v ogljikov dioksid, H₂O in inorganske ione, kakor je razvidno iz spodnje enačbe (Rao et al, 2013):



Pri čemer Xⁿ⁻ predstavlja anorganske ione, kot so Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₃²⁻ in SO₄²⁻, katerih pojav je odvisen od eksperimentalnih pogojev. Ti anorganski ioni se lahko odstranijo z ionskim izmenjevalcem.

NOP imajo veliko prednost v primerjavi s postopki, kot so filtracija, adsorbpcija, koagulacija, flokulacija, sedimentacija, flotacija, membransko ločevanje in destilacija, ki samo prenesejo onesnaževala iz ene v drugo fazo. Odlaganje pasivnih trdnih snovi pa še vedno predstavlja problematiko pri večini prej naštetih operacij.

Učinkovitost NOP je močno pogojena s koncentracijo lovilcev HO[•] radikalov, kot so karbonati, bikarbonati in vrste kloridnih ionov, ki zmanjšujejo uspešnost procesa razgradnje. Kot primer, pri Fentonovih in foto-Fentonovih reakcijah kloridni ioni tvorijo z železom kompleksnejše strukture (FeCl²⁺), ki uspešno tekmujejo s HO[•] radikali.

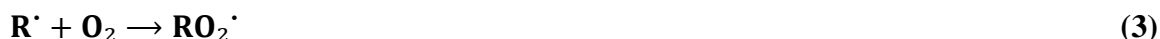
Glede na strukturo organskih onesnaževalcev se lahko pojavijo različne reakcije, ki vključujejo HO[•] radikale. Te reakcije so odvzem vodikovega atoma, radikalska adicija, prenos elektronov in združevanje radikalov.

2.1.1.1 Odvzem vodikovega atoma

HO[•] so sposobni oksidirati organske spojine z odvzemom atoma vodika pri čemer pride do tvorbe organskih radikalov (Litter et al., 2010):



Naknadni dodatek molekularnega kisika tvori peroksilne radikale (en. 3), pri čemer reaktivni vmesni proizvodi sprožijo potek verižne reakcije, ki vodi do toplotne razgradnje v CO₂, H₂O in anorganske soli. Reakcija z odvzemanjem vodikovega atoma se navadno pojavi pri alifatskih ogljikovodikih (Loures et al., 2013):



2.1.1.2 Radikalska adicija

Pri radikalski adiciji HO[•]organskim spojinam s π vezmi pride do tvorjenja organskih radikalov (en. 4). To se ponavadi pojavi pri ogljikovodikih, ki vsebujejo nenasičene vezi ali pa aromatske verige (Loures et al., 2013):



2.1.1.3 Prenos elektronov

Do prenosa elektronov pride, ko se ne zgodi odvzem vodikovega atoma ali radikalska adicija. Primer so klorirani ogljikovodiki (Loures et al., 2013):



2.1.1.4 Združevanje radikalov

Take reakcije so z vidika oksidacije organskih spojin nezaželene, saj pride do večje porabe HO[•] in posledično do oslabitve učinkovitosti postopkov razgradnje (Loures et al., 2013):



Katera reakcija bo prevladala, je odvisno od več dejavnikov, med katerimi je tudi koncentracija organskih snovi ter njihova odpornost na oksidacijo.

2.1.2 Klasifikacija NOP

Napredne oksidacijske procese lahko razdelimo, glede na to, ali je med redukcijskim procesom katalizator raztopljen v vodi ali ne, na homogene in heterogene postopke (Quiroz et al., 2011). Drugi način klasificiranja upošteva različne možne načine proizvodnje hidroksilnih radikalov in postopke ločuje, glede na prisotnost UV sevanja, na ne-fotokemijske in fotokemijske. V tem delu so opisani postopki, ki sem jih najpogosteje zasledil v literaturi in so najbolj raziskani. Prav tako sem pri izbiri postopkov upošteval to, da sem lahko pridobil literaturo, v kateri so ti postopki opisani v kombinacijah z drugimi postopki čiščenja vode.

Preglednica 2: Klasifikacija naprednih oksidacijskih postopkov.

Ne-fotokemijski	Fotokemijski
Homogeni	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ ozoniranje v alkalnem mediju (O₃/HO⁻) ▪ Fentonov in podobni procesi (Fe²⁺/H₂O₂ in Fe³⁺/H₂O₂) ▪ sonoliza ▪ elektrokemijska oksidacija ▪ oksidacija v superkritični vodi ▪ O₃/ H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UV/ H₂O₂ ▪ UV/ O₃ ▪ UV/O₃/ H₂O₂ ▪ Foto-Fentonov (Fe²⁺ ali Fe³⁺/H₂O₂)
Heterogeni	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ ničvalentno železo ▪ mokra oksidacija 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ZnO/UV, SnO₂/UV, TiO₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV

2.1.2.1 Ozoniranje

Ozon je nestabilen v vodnem mediju in se preko zapletenih mehanizmov, ki vključujejo proizvodnjo prostih hidroksilnih radikalov, spontano razgrajuje (Rao et al., 2013). Življenjska doba molekule ozona je neposredno odvisna od temperature. Na primer razpolovna doba ozona pri 0°C je 140 minut, medtem ko znaša pri 20°C le 40 minut. Zaradi tega mora ozon biti proizvajan "in situ". Za ta namen so najpogosteje uporabljeni postopki izpostavitve O₂ UV sevanju, elektrolize perkloričnih kislin in električnega odvajanja, ki je komercialno najbolj uporabljan. Pri tem pride, ko potuje zrak ali čisti kisik med dvema elektrodama z veliko razliko v potencialu (cca. 10kV), do produkcije ozona (Loures et al., 2013):



Do razgradnje nezaželenih snovi pride lahko prek delovanja ozona samega, kjer molekule ozona reagirajo direktno z drugimi organskimi in anorganskimi molekulami z elektrofilnim dodatkom (Rao et al., 2013). Elektrofilski napad ozona se pojavi pri atomih z negativnim nabojem (N, P, O) in pri spojinah z dvojno vezjo (Loures et al., 2013). Pri drugem postopku pa ozon reagira preko radikalov, ki se proizvajajo v alkalnem okolju ob razpadu ozona

(Machulek et al., 2013). Procesi, ki vključujejo ozon, se smatrajo za NOP, kadar se ozon razgradi in generira hidroksilne radikale (HO[•]) (en. 8) in kadar poteče reakcija katalize s strani hidroksidnih ionov (OH⁻) v alkalnem mediju ali s strani prehodnih kovinskih kationov (Loures et al., 2013).



Če povišamo pH vzorca, se poveča tudi produkcija HO[•] med ozoniranjem, kar je prikazano v enačbah spodaj (Alaton et al., 2002).



Postopek ozoniranja se uporablja za pripravo in dezinfekcijo vode, oksidiranje železa in mangana, odstranjevanje barve in vonja, razgradnjo sintetičnih organskih spojin v sledih, pomoč pri koagulaciji preko reakcij z vodnimi huminskimi spojinami, ... (Belgiorno et al., 2010).

Poudariti je treba, da sta končna produkta ozona O₂ in H₂O, zato je ta postopek manj toksičen od konvencionalne uporabe Cl₂. Prav tako je ozoniranje primeren postopek predobdelave pred biološkim čiščenjem, saj spremeni kompleksne organske spojine v ketone, aldehide in karboksilne kisline, ki so vse enostavne biorazgradljive snovi (Litter et al., 2010).

Slaba topnost, nestabilnost v vodi (odvisnost od pH, temperature), visoki stroški proizvodnje in obratovanja ter toksične in korozijske lastnosti so glavne negativne karakteristike, ki jih je treba upoštevati pri izbiri tega postopka. Poleg tega ozoniranje vode, ki vsebuje bromidne ione (Br⁻), lahko pripelje do proizvodnje nezaželenih stranskih produktov. Posebno pozornost je treba posvetiti tvorjenju kancerogenega bromata (BrO₃⁻), ki se proizvaja pri reakciji ozona s hipobromidnimi ioni (OBr⁻) (Alternative disinfectants....manual, 1999).

Nedavni napredki v razvoju sistemov za proizvodnjo ozona so prinesli uspeh pri zmanjševanju energije, potrebne za produkcijo ozona, kar je pripeljalo do znatnega znižanja stroškov. Poseben poudarek je namenjen združevanju ozona z drugimi postopki (npr. O₃/UV,

O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV, O₃/TiO₂,...), ki pripelje do dosti učinkovitejše produkcije hidroksilnih radikalov (Loures et al., 2013).

2.1.2.2 O₃/H₂O₂ (perokson)

Uparaba združenih dveh ali več oksidantov lahko pripelje do sinergističnega delovanja med njimi, tako ozonu dodani vodikov peroksid pripelje do boljših rezultatov čiščenja vode. H₂O₂ povzroči razgradnjo O₃ preko prenosa elektronov oz. si reakcijo lahko predstavljamo kot aktivacijo H₂O₂ s strani O₃.



Sam postopek je drag ampak tudi hiter in je sposoben tretirati organske onesnaževalce pri zelo nizkih koncentracijah le-teh, za kar sta potrebna pH med 7 in 8 ter optimalno molarno razmerje med O₃ in H₂O₂, ki znaša približno 2:1. Opaženo je bilo, da pride do pospešitve ozoniranja zaradi povečanja prenosa O₃ v vodnem mediju ob prisotnosti H₂O₂.

Eno izmed glavnih področij uporabe tega kombiniranega postopka je razgradnja pesticidov (Litter, 2005). Dobra stran dodajanja H₂O₂ ozonu je tudi ta, da pride do zmanjšanja tvorjenja bromovih stranskih produktov, tako je ta postopek bolj primeren za pripravo pitne vode kot zgolj ozoniranje (Machulek et al., 2013).

2.1.2.3 O₃/H₂O₂/UV

Dovajanje UV-sevanja prej opisanemu postopku O₃/H₂O₂ bistveno pospeši razpad ozona in s tem tvorjenje HO[•] radikalov, kar pomeni večjo učinkovitost odstranjevanja onesnaževalcev. V primerjavi z O₃/UV in H₂O₂/UV postopkoma je ta dražji in zaradi tega tudi manj raziskan in uporabljan kot njegove preprostejše oblike.

2.1.2.4 O₃/UV

Čprav je ozon široko uporabljan kot oksidant, so njegove reakcije z večino onesnaževalcev zelo počasne. O₃/UV postopek uporabi UV fotone za aktivacijo molekul ozona in posledično tvorjenje hidroksilnih radikalov. Med obsevanjem se ozon razgradi na molekulo kisika (O₂) in kisikov atom (O). Kisikov atom nato skupaj z vodo kot vmesno stopnjo tvori H₂O₂, ki se nato

razgradi v hidrosilne radikale. Del H₂O₂ pa reagira z odvečnim ozonom, kar ponovno privede do tvorbe hidrosilnih radikalov (en. 14) (Machulek et al., 2013).



Ta postopek je drag način tvorjenja H₂O₂ in nato še HO[·]. Pravzaprav je O₃/UV kombinacija O₃/H₂O₂ in H₂O₂/UV postopka, prednost pa je v tem, da ima ozon večji adsorpcijski koeficient kot H₂O₂, kar omogoča čiščenje vode ob visoki UV absorpciji (Litter, 2005).

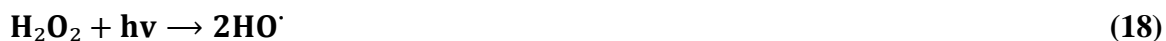
Navadno uporabljen vir svetlobe je srednje-tlačna živosrebrna žarnica, zavita v kvarčni rokav, katere 80% izkoristka je proizvodjanje svetlobe valovne dolžine 200-280 nm (Belgiorno et al., 2010). Čeprav je postopek ozoniranja izboljššan ob pomoči UV-sevanja, je bilo dokazano, da se pri uporabi višjih začetnih koncentracij ozona (1000mg/L) brez UV-sevanja doseže višjo stopnjo razgradnje nekaterih pesticidov kot pri uporabi O₃/UV postopka. Tako je zaradi številnih lovilcev hidrosilnih radikalov v sami formulaciji pesticidov (Litter, 2005).

Izkaže se, da je O₃/UV bolj učinkovit postopek kot samo ozoniranje, kar se kaže predvsem v hitrosti reakcij in učinkovitosti odstranjevanja onesnaževalcev. Če pa vodna raztopina vsebuje organske spojine, ki močno vpijajo UV svetlobo, potem UV-sevanje ne prispeva nobenega dodatnega učinka k ozoniranju, saj pride do tako imenovanega "screeninga" ozona stran od UV sevanja (Belgiorno et al., 2010). Tako uporaba ozona kot UV sevanja sta energetska potratna postopka, zato O₃/UV postopek ni stroškovno smiseln, vsaj ne za obdelavo močno obremenjene (TOC) vode.

Je pa bilo pred kratkim demonstrirano, da prisotnost sončne svetlobe tudi prispeva k izboljšanju ozoniranja, kar je bilo dokazano z razgradnjo dveh vzorčnih organskih spojin, fenola in jabolčne kisline. Prav tako sta bili dosežena hitrejša in večja stopnja razgradnje organskih snovi ter mineralizacija pri visokih izhodiščnih vrednostih skupnih organskih snovi (cca 49000 ppm) (Litter, 2005). Prisotnost sončne svetlobe predstavlja možen način povečanja reaktivnosti ozona pri nižjih stroških, kar odpira vrata ozoniranju v bolj komercialne namene.

2.1.2.5 H₂O₂/UV

Vodikov peroksid predstavlja, ob prisotnosti UV svetlobe, enostaven vir hidroksilnih radikalov. Fotoliza H₂O₂ ob prisotnosti UV sevanja vključuje prekinjanje O-O vezi, zaradi česar dobimo iz vsake molekule H₂O₂ dva hidroksilna radikala (Litter et al., 2010):



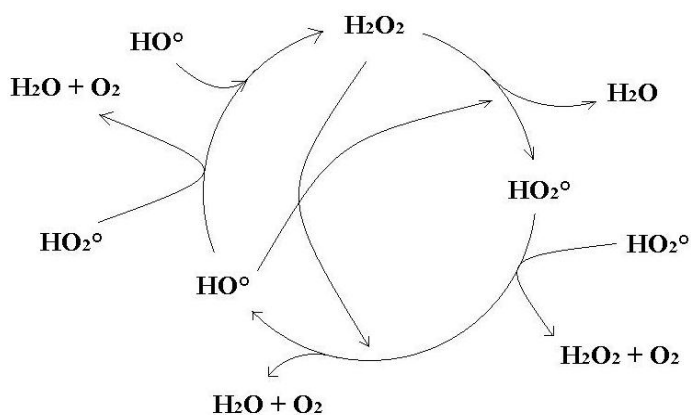
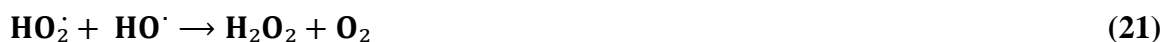
Pri visokih koncentracijah pa se lahko HO[•] radikali ponovno združijo v H₂O₂ (Loures et al., 2013):



Poleg tega je treba omeniti, da ima pri visokih koncentracijah H₂O₂ sposobnost izničevanja tvorjenja HO[•] in superoksidnih radikalov (Loures et al., 2013):



Prav tako lahko pride do reakcij med hidroksilnimi in superoksidnimi radikali (Loures et al., 2013):



Slika 1: Različni procesi degradacije H₂O₂ (prirejeno po Rao et al., 2013).

Za doseganje učinkovite oksidacije mora biti doziranje H₂O₂ opravljeno počasi, tekom celotnega eksperimenta. Začetna koncentracija H₂O₂ pa je odvisna predvsem od koncentracije in kemijske narave onesnaževalca, ki ga hočemo odstraniti.

Pri fotolizi H₂O₂ se najpogosteje uporabljajo nizkotlačne živosrebrove UV žarnice (254 nm), pri tem pa se, za proizvodnjo zadostne količine hidroksilnih radikalov, pojavi potreba po visokih koncentracijah H₂O₂ v vodnem mediju (Rao et al., 2013). V tem primeru je postopek H₂O₂/UV manj učinkovit, saj ima, kot sem že prej omenil, pri visokih koncentracijah H₂O₂ sposobnost izničevanja tvorjenja hidroksilnih radikalov.

V nekaterih primerih se uporabljajo tudi široko-pasovne UV žarnice in ksenonove utripajoče žarnice, ki so sicer dražje, a proizvajajo svetlobo spektra 200-240nm (Litter et al., 2010). To pa se pozna pri bolj učinkoviti uporabi H₂O₂.

Intenzivnost sevanja eksponentno upada z oddaljenostjo raztopine od vira sevanja, zato je nujno potrebno zagotoviti pogoje turbulentnega toka in s tem omogočiti kontinuirano prisotnost raztopine v bližnji okolici vira sevanja (Litter, 2005).

Stopnja razgradnje pa ni odvisna le od koncentracije H₂O₂ in UV sevanja. Pri povišanem pH se bo le-ta povečala, ko pa enkrat dosežemo optimalno vrednost pH, se od tam naprej učinkovitost delovanja ponovno zmanjšuje (Rao et al., 2013). Vseeno pa se je, če je mogoče, treba izogibati visokim pH-vrednostim, ker bi v tem primeru karbonatni (CO₃²⁻) in bikarbonatni (HCO₃⁻) ioni, prisotni v vodi, tudi delovali kot lovilci HO[•] radikalov (Litter, 2005).



V izogib problemu lovljenja aktivnih oksidacijskih vrst je treba vrednost pH medija znižati do vrednosti, ki prisili karbonatne in bikarbonatne ione, da ostanejo v obliki karbonskih kislin (Rao et al., 2013).

Prednosti H₂O₂/UV postopka so, da je oksidant komercialno dostopen, termično stabilen in se ga lahko, ob upoštevanju ustreznih ukrepov, hrani na mestu uporabe. Ker je H₂O₂ tako rekoč neskončno topen v vodi, je izredno učinkovit vir hidroksilnih radikalov, saj iz vsake molekule H₂O₂ izhajata dva radikala HO[•]. Finančne investicije so nizke in operacije enostavne (Litter, 2005). Zaradi nizkega potenciala tvorjenja bromata in zaradi kompaktnega stroja reaktorja, je H₂O₂/UV postopek zanimiv tudi za uporabo pri pripravi pitne vode (Belgiorno et al., 2010).

Negativen vidik pa je, da so na račun nizke absorpcije H₂O₂ pri valovni dolžini 254nm potrebne visoke koncentracije oksidanta in da je treba kontrolirati izčrpavanje reagenta tekom celotnega postopka. Prav tako so potrebne visoke koncentracije H₂O₂ zaradi nizke učinkovitosti pri vodi z visoko vpojnostjo sevanja ($\lambda < 300$) in isto velja, če voda vsebuje snovi, ki tekmujejo s proizvodnjem hidroksilnih radikalov (Litter, 2005). Prisotnost odvečnega H₂O₂ v že obdelanem postopku lahko povzroči razrast bioloških substanc v distribucijskem sistemu, zato ga moramo naknadno odstraniti iz vodnega medija.

Vsekakor ima postopek H₂O₂/UV velik potencial uporabe, kar se manifestira v podatku, da je to postopek, ki je v komercialnem smislu najširše uporabljen. Je pa zaradi različnih stopenj delovanja pri različnih pogojih potrebno natančno dizajniranje procesa, pri čemer si v večini pomagamo s pilotnimi poskusi.

2.1.2.6 Fentonovi in foto-Fentonovi procesi

Odkritje Fentonovega procesa sega v leto 1894, ko so ugotovili, da železovi ioni močno spodbujajo oksidacijo vinske kisline ob prisotnosti H₂O₂. Potek Fentonovega procesa temelji na zapletenih mehanizmih, ki pa se jih da poenostaviti v nekaj osnovnih korakov. Ob prisotnosti oksidanta (H₂O₂) in katalizatorja (Fe²⁺) v kisli vodni raztopini, najprej pride do tvorjenja hidroksilnih radikalov, ki napadejo prisotne organske snovi (Elshorbagy et al., 2013).



Konstanta hitrosti reakcije železovega iona in vodikovega peroksida ima visoko vrednost, tako ob presežku H₂O₂ Fe(II) oksidira v Fe(III) v zgolj nekaj sekundah oz. minutah (Munter, 2001).

Za optimalno proizvodnjo HO[·] pri reakciji med Fe(II) in H₂O₂ je treba preprečiti prisotnost kisika, ki ob tvorjenju železovih hidroksidov odvzema železo iz cikla katalize (Hofman-Caris et al., 2010). Temu se lahko ognemo tudi z natančnim nadzorovanjem pH-vrednosti med postopkom (Elshorbagy et al., 2013).

Ker Fe(II) deluje kot katalizator, se mora nekako regenerirati. Do redukcije pride, ko druga molekula H₂O₂ reagira s Fe(III) in ponovno tvori Fe(II), ki posledično spet pripelje do tvorjenja HO[·] radikalov (en. 24) (Elshorbagy et al., 2013).



Fe(III) reagira tudi s hidroperoksilnimi radikali (HO₂·) pri čemer se ponovno zreducira na Fe(II) (Rao et al., 2013).



Če je koncentracija H₂O₂ nižja od koncentracije Fe(II) ionov, lahko pride do reakcije med odvečnimi Fe(II) ioni in HO· radikali, kar zmanjšanja učinkovitost postopka (Rao et al., 2013).



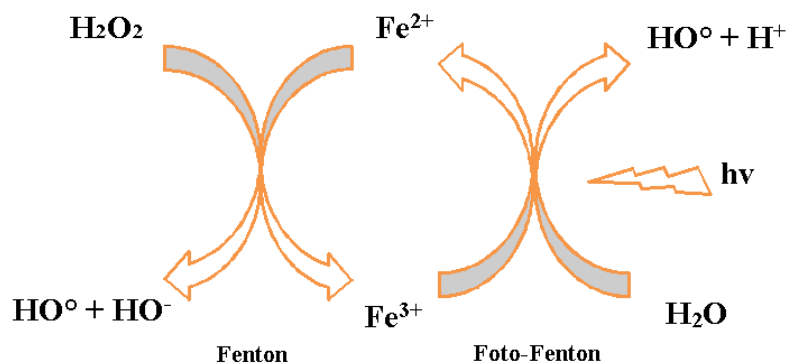
Uspešnost Fentonove oksidacije pri čiščenju odpadne vode je odvisna predvsem od pH-vrednosti, količine Fe(II), koncentracije H₂O₂, začetne koncentracije onesnaževal, vrste pufru za uravnavanje pH, temperature obratovanja in kemijske koagulacije. Pri čemer so v večini primerov ugotovili, da optimalna vrednost pH znaša 2,5–3. Isto velja tudi za foto-Fentonov postopek, ki je obravnavan nekoliko kasneje. Učinkovitost odstranjevanja onesnažil se večja z večanjem koncentracij Fe(II) in H₂O₂, pri čemer pa se je treba zavedati, da s tem rastejo tudi obratovalni stroški (Elshorbagy et al., 2013).

Pomembna omejitev Fentonvih reakcij je tudi tvorjenje odpornih vmesnih vrst, ki lahko zavirajo popolno mineralizacijo (Machulek et al., 2013). Prav tako sama Fentonova reakcija ni sposobna učinkovito razgraditi in mineralizirati večine organskih snovi. Reakcija se ustavi v trenutku, ko so vsi v raztopini prisotni Fe(II) ioni oksidirani v Fe(III) ione. S tem se preneha proizvajanje hidroksilnih radikalov in s tem razgradnja organskih onesnažil (Rao et al., 2013).

V prid Fentonovem procesu pa je, da je postopek poceni in okolju prijazen. Železo je netoksičen element, ki ga je na Zemlji v izobilju. H₂O₂ je prav tako okolju prijazen in enostaven za uporabo (Munter, 2001).

Dokazano je, da je Fentonov reagent učinkovit pri odstranjevanju različnih fenolov, nitrobenzena ter herbicidov v vodnem mediju. Prav tako uspešno zmanjša vrednost KPK pri tretiranju komunalne odpadne vode (Munter, 2001).

Poleg Fentonove reakcije je bilo razvitih veliko postopkov, ki temeljijo na istih kemijskih procesih kot njihov izvirnik, imenujemo jih Fentonovi podobne reakcije. V večini primerov je bilo dokazano, da so ti postopki veliko bolj učinkovitejši pri obdelavi odpadnih voda.



Slika 2: Razlike med Fentonovo in foto-Fentonovimi reakcijami (prirej. po Rao et al., 2013).

Ko Fentonova reakcija vključuje UV-sevanje, vidno svetlobo ali oboje, to reakcijo imenujemo foto-Fentonova reakcija (Quiroz et al., 2011). S tem postopkom s povečanjem učinkovitosti razgradnje ob uporabi UV vidne svetlobe (250-400nm) dosežemo uspešno oksidacijo širokega spektra organskih in anorganskih snovi. Do tega pride zaradi fotokemične redukcije Fe(III) ionov in ponovnega regeneriranja Fe(II) ionov, katalizatorjev za oksidacijo H₂O₂ v HO• (Machulek et al., 2013).

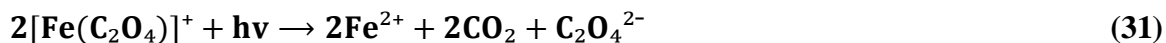


Torej se pri tem postopku proizvede več HO• radikalov. Znano je, da dodatek H₂O₂ izboljša fotokatalitske reakcije zaradi inhibicije rekombiniranja elektronskih praznin in produkcije dodatnih HO• radikalov. To se zgodi prek reakcije z elektroni iz prevodnega pasu ali pa ob prisotnosti superoksidnih radikalov (O₂^{•-}) pri povečanih koncentracijah H₂O₂ (Rao et al., 2013).



Učinkovitost foto-Fentonovega postopka se lahko izboljša tudi ob prisotnosti nekaterih organskih kislin, ki se spojijo s Fe(III) ioni. Primer je oksalna kislina, ki tvori vrste, kot je [Fe(C₂O₄)]⁺, ki absorbirajo svetlobo že pri 570nm, kar pa je že daleč v spektru vidne svetlobe.

Tako postane zaradi zajemanja širše valovne dolžine svetlobe foto-Fentonov postopek še bolj učinkovit. Po obsevanju pa se učinkovito razgradi v Fe(II) ione in CO₂ (Machulek et al., 2013).



Glavna slabost postopka je močna odvisnost od pH-vrednosti (2,5) vodnega medija, ki mora biti nadzorovana tekom celotnega procesa. Prav tako je pH-vrednost treba nevtralizirati pred izpustom iztoka v vodno telo (Loures et al., 2013). Potem se pojavi še potreba po odstranitvi železovega katalizatorja po zaključenem čiščenju. To se lahko odpravi s povišanjem pH-vrednosti, pri čemer pride do obarjanja odvečnih Fe(III) ionov v železove hidrokside (Machulek et al., 2013).

Na prvem mestu med pozitivnimi lastnostmi je vsekakor možnost uporabe sončne svetlobe, kar bistveno zniža stroške obratovanja, še posebno pri uporabi foto-Fentonovega procesa za obdelavo velikih količin vode. Druge prednosti so še nizki stroški opreme, enostavnost obratovanja, uporaba varnih reagentov, ki ne predstavljajo grožnje okolju (Petrovic et al., 2011).

Foto-Fentonov postopek se najpogosteje uporablja pri tretiranju industrijskih odpadnih voda in odplak. Nitroaromske spojine, poliklorinirani fenoli, herbicidi ter drugi pesticidi so prav tako bili uspešno razgrajeni z uporabo foto-Fentonovega postopka (Litter et al., 2010).

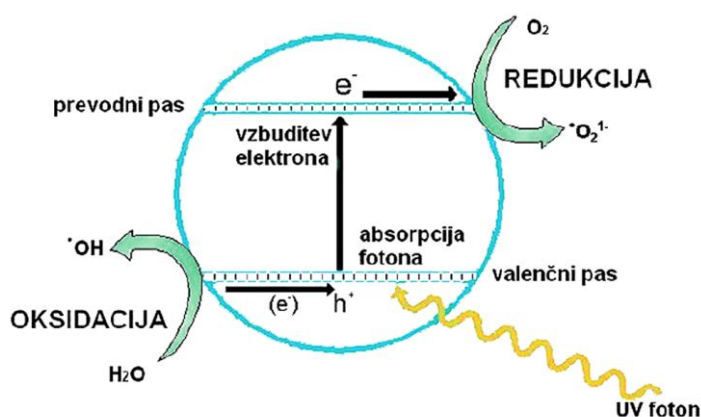
2.1.2.7 Heterogena fotokataliza

Heterogena fotokataliza je postopek, ki temelji na posredni ali neposredni absorpciji energije vidnega ali UV-sevanja na trdni polprevodnik, ki se zgodi na stičišču vzburjenega delca in raztopine. Do razgradnje in odstranitve onesnaževalca pride, ne da bi prišlo do kemične spremembe katalizatorja (Litter, 2005).

Postopek se sproži z absorpcijo fotona s strani polprevodnega delca, ki poseduje dovolj energije za vzpodbuditev elektrona (e⁻) iz njegovega valenčnega pasu (VP) v kondukcijski pas (KP), pri čemer se v VP ustvari praznina (p⁺). Te praznine se že same obnašajo kot oksidacijske vrste ali pa so vključene v generiranje HO[•] radikalov in hidroksidnih ionov (OH⁻) (Rao et al., 2013).



Življenjska doba parov elektronov in praznin je merjena v nanosekundah. V tem časovnem intervalu elektroni in praznine migrirajo proti površju in reagirajo z vpojno vrsto (prejemniki (P), donatorji(D)). Mreža procesov rezultira v katalizo reakcij med oksidantom P in reducentom D (na primer med O₂ in organsko spojino) (Litter, 2005).



Slika 3: Shematski prikaz poteka fotokatalize na delcu TiO₂ (Prirejeno po Wastewater....AOP, Cinkarna Celje).

Materiali, ki se uporabljajo kot fotokatalizatorji, so TiO₂, ZnO, CdS, železovi oksidi, WO₃, ZnS in drugi. Ti materiali so ekonomsko dostopni in mnogi izmed njih sodelujejo pri kemijskih procesih v naravi. Poleg tega se večina od teh materialov lahko aktivira s sevanjem valovne dolžine v območju sončnega spektra ($\lambda > 310\text{nm}$), kar poveča možnost uporabe sončne svetlobe (Litter, 2005).

TiO₂ je zaradi izrednih optičnih in elektronskih lastnosti, kemične stabilnosti, netoksičnosti in nizkih stroškov do sedaj najbolj uporaben polprevodni material za namene fotokatalize (Litter et al., 2010). Pomembna lastnost TiO₂ fotokatalize je izredno visok oksidacijski potencial praznin, ki nastanejo v valenčnem pasu, kar omogoča oksidacijo večine organskih spojin (Machulek et al., 2013) ter preoblikovanje toksičnih kovinskih ionov in uničenje mikrobioloških onesnaževalcev (Litter et al., 2010).

Heterogena fotokataliza z uporabo TiO₂ se lahko združuje z drugimi naprednimi oksidacijskimi tehnologijami. Tako pride z dodajanjem Fe(III) in H₂O₂ do združevanja TiO₂/UV in foto-Fentonovega postopka, kar izboljšuje razgradnjo nekaterih odpornih organskih onesnaževalcev.

Kombinacija TiO₂/UV z ozonom je prav tako mogoča. Ob prisotnosti TiO₂ se preko tvorjenja ozonidnih radikalov (O₃^{·-}) v absorpcijski plasti generirajo HO[·] radikali (Litter, 2005).



Nakar pride do neposrednih in posrednih reakcij ozoniranja, pri čemer se tvorijo HO[·] radikali.



Dodajanje H₂O₂ procesu heterogene fotokatalize prispeva k dodatni tvorbi HO[·] radikalov, dodatnem vključevanju elektronov iz kondukcijskega pasu in reagiranju s superoksidnimi radikali (O₂^{·-}) (Litter et al., 2010).



Omejitve TiO₂ fotokatalize se kažejo predvsem v nizki kvantni učinkovitosti procesa, omejeni globini penetracije sevanja zaradi razpršitve svetlobe s strani delcev katalizatorja, oblaganju katalizatorja na stene reaktorja (Machulek et al., 2013). Prav tako je vključevanje procesa fotokatalize v industrijske namene zaradi uporabe UV svetlobe še vedno drag postopek. Ta problem skušajo rešiti z iskanjem polprevodnega katalizatorja, ki bi lahko absorbiral večje količine vidnega spektra sončne svetlobe (Loures et al., 2013). Še ena slabost, ki močno vpliva na učinkovitost delovanja, je visoka verjetnost ponovnega združevanja parov elektronov in praznin, zaradi česar ne pride do želenega poteka reakcije (Litter, 2005).

Za razliko od ostalih naprednih postopkov se lahko TiO₂/UV sistem uporabi za obdelavo onesnaževalcev, ki so tako v plinastem kot v raztopljenem stanju. Poleg tega je TiO₂ poceni, stabilen v širokem spektru pH-vrednosti, učinkovit že pri nizkih koncentracijah, netopljiv v vodi, biološko in kemijsko inerten, lahko ga združujemo z drugimi postopki čiščenja vode,

omogoča aktivacijo že pri sončnem sevanju in je sposoben popolnoma mineralizirati večino organskih onesnaževalcev (Machulek et al., 2013, Petrovic et al., 2011).

TiO_2 se je izkazal za učinkovit postopek pri razgradnji organskih klorovih spojin, klorofenolov, pesticidov, ki vsebujejo dušik, aromatičnih ogljikovodikov, dioksinov, karboksilnih kislin itd.

2.1.2.8 Drugi pomembni napredni oksidacijski postopki

Kot sem že omenil, znanost na področju razvoja naprednih oksidacijskih postopkov neprestano raziskuje možnosti optimizacije že obstoječih postopkov, kot tudi išče nove materiale, pristope in postopke za napredek v evoluciji čiščenja odpadnih voda. Zato bi na tem mestu le na kratko omenil nekaj procesov, ki so navadno v literaturi še vedno označeni kot postopki v nastajanju, vsekakor pa predstavljajo prihodnost na področju NOP.

Mikrovalovi/ H_2O_2 : Mikrovalovno obsevanje vodne raztopine povzroči povišanje temperature, ki pripelje do porušitve celičnih sten mikropolutantov. Če aktivnosti mikrovalovnega sevanja dodamo močan oksidant organskih spojin, H_2O_2 , še povečamo učinkovitost postopka. Upoštevati pa moramo, da je delovanje H_2O_2 odvisno od temperature in da potrebujemo za dekompozicijo H_2O_2 v hidroksilne radikale katalizator. Prednosti uporabe mikrovalovnega sevanja so manjša poraba energije, ni direktnega kontakta med virom toplote in obravnavanim vzorcem ter enakomerno ogrevanje celotnega vzorca (Chan, 2013).

Obsevanje z gama in rentgenski žarki ter z elektronskim snopom: Kot posledica interakcije med ionizirajočim sevanjem (gama žarki, x žarki, elektroni) in vodo, pride do tvorjenja elektronsko vzbujenih in ioniziranih molekul. Ta reakcij posledično rezultira v generiranju zelo reaktivnih primarnih vrst (HO^\bullet , e^- , H) in molekul (H_2O_2 , H_2) (Getoff, 1996).

Nadkritična oksidacija z vodo: Ta postopek je definiran kot oksidacija, ki se pojavi pri pogojih nad kritično mejo vode ($T=274^\circ C$, $P=22,1 MPa$). Nadkritična voda je uporabljena kot reakcijski medij, ki razpolaga z edinstvenimi lastnostmi raztapljanja, za izboljšanje topnosti organskih reaktantov. To je okolju prijazna tehnologija, ki ponuja hitrejšo reakcijsko kinetiko ter povečano selektivnost za dokončno oksidacijo organskih produktov (Veriansyah et al., 2007). Razgradnja v takšnih pogojih vodi v razpad organskih onesnaževalcev v CO_2 , vodo,

anorganske ione in le zanemarljive količine ogljikovega monoksida (CO), oksidovega dušika in žvepla (NO_x, SO_x) (Rao et al., 2013).

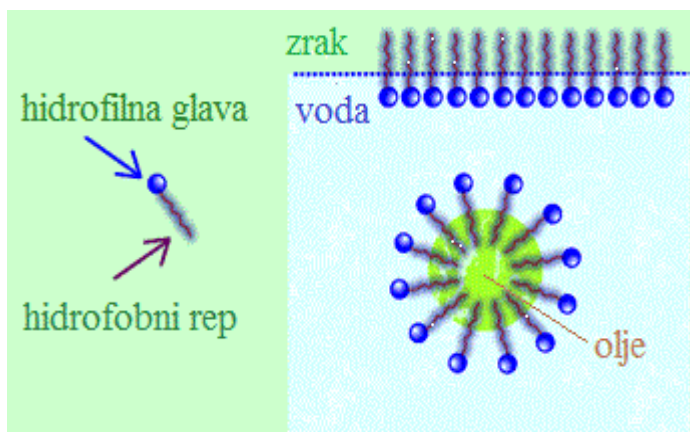
Ničvalentno železo: To je material, ki se vse bolj uporablja za tretiranje različnih onesnaževalcev, kot so klorirane organske spojine, nitroaromati, nitrati, toksični kovinski ioni ter arzen. Ta tehnologija vključuje uporabo železa v elementarnem stanju, pri čemer se najpogosteje pojavlja v obliki prahu, žic, žebeljev in zadnje čase predvsem v obliki nanoželeza. Procesi se lahko odvijajo v vodi ob odsotnosti kisika, pri čemer pride do redukcijske Fe⁰ korozije, ali pa ob prisotnosti kisika, ko je rezultat oksidacijska Fe⁰ korozija, pri kateri pride do tvorjenja Fe(II) in Fe (III) ionov. Ti pa nato lahko ob prisotnost H₂O₂ nadaljujejo procese v Fentonovo reakcijo, ki vključuje generacijo hidroksilnih radikalov. Nič valentno železo ima prednost pred drugimi materiali predvsem zaradi nizke cene in dostopnosti. Načeloma je ta postopek počasen, lahko pa se ga bistveno pospeši z uporabo železovih nanodelcev (Litter et al., 2010).

2.2 Površinsko aktivne snovi

2.2.1 Fizikalno kemijske lastnosti

PAS (površinsko aktivne snovi) so tako imenovane amfofilne substance, kar pomeni, da izkazujejo dvojno naklonjenost, ki je lahko s fizikalno kemijskega vidika definirana kot polarno nepolarna razdeljenost (Salager, 2012). Zaradi prisotnosti polarnih in nepolarnih skupin v strukturi molekul so PAS topljive, tako v polarnih topilih, kot je voda, kot tudi v nepolarnih topilih, kot je olje. Izraza hidrofilnost in hidrofobnost se nanašata na naklonjenost dela molekule PAS vodi (Chen, 2014). Hidrofilni del je opisan kot polarna glava molekule, hidrofobni pa kot rep. Polarna glava ponavadi vsebuje heteroatome, kot so O, S, P ali N, ki so vključeni v funkcionalne skupine (alkoholi, tioli, etri, estri, sulfati, sulfonati, fosfati, amini, amidi, itd.). Nepolarni rep pa predstavlja ogljikovodikova veriga alkilnega ali alkilobenzenskega tipa, ki včasih vključuje halogene atome, lahko pa tudi nekaj neioniziranih atomov kisika (Salager, 2012).

Polarna glava je ponavadi pritrjena na enega izmed koncev verige, ki je lahko linearna ali pa razvejana. Dolžina verige vsebuje 8 do 18 ogljikovih atomov (Holmberg et al., 2002). PAS, ki v verigi vsebuje manj kot 8 ogljikovih atomov, imajo prešibke zmožnosti doseganja površinske aktivnosti, tiste pa, ki imajo v verigi več kot 18 ogljikovih



Slika 4: Nekatere izmed lastnosti PAS (prirejeno po www.greener-industry.org.....)

atomov, so preveč hidrofobne, da bi bile topne v vodi (Chen, 2014). Stopnja razvejanosti verige, lokacija polarne glave in dolžina verige so pomembne fizikalno kemijske karakteristike PAS (Holmberg et al., 2002).

Vse te lastnosti nas privedejo do unikatne nagnjenosti PAS k adsorpciji na površine in stičišča plinastih, tekočih in trdnih snovi, kar privede do znižanja površinskih napetosti in zmožnosti samoagregacije v tekočinah (Chen, 2014).

2.2.2 Mehanizem delovanja

Osnovna lastnost PAS je njihova sposobnost oblikovanja micelov v raztopini. Ta lastnost se nanaša na njihovo dvojno naravo oz. prisotnost hidrofilnih in hidrofobnih skupin v vsaki molekuli PAS. Tvorjenje in prisotnost micelov v raztopini omogoča tem snovem njihove detergentske in topne lastnosti (Ying, 2006).

Ko PAS, v nizkih koncentracijah, dodamo v vodo, se molekule premaknejo na ločnico med dvema fazama (tekočina/zrak ali tekočina/trda snov), kjer se nato hidrofilne glave orientirajo proti vodi, hidrofobni repi pa čimbolj stran od vode. Ta fenomen povzroči ekspanzijo površine in s tem preseže energijsko razliko med gladino in molekulami, kar simultano privede do znižanja površinske napetosti (Chen, 2014).

Pri povečanju koncentracije PAS v vodni raztopini se molekule, ki so do sedaj tvorile monomerni sloj na stičiščih različnih faz, začnejo združevati v kosme oz. micelle. Gonilna sila micelizacije je zmanjševanje kontakta med ogljikovodikovo verigo in vodo in s tem

sproščanje proste energije sistema. V micelu samem so hidrofobne skupine PAS obrnjene proti središču, medtem ko so polarne glave molekul obrnjene proti vodni raztopini (Tharwat, 2005).

Miceli pričnejo pogosto nastajati že pri zelo nizki koncentraciji PAS, katero v primeru nastajanja micelov v vodnem okolju, imenujemo kritična koncentracija micela. Ta koncentracija določa točko, ko se je monomerna adsorpcija izvršila in s tem dosegla optimalne pogoje površinske aktivnosti. Nad kritično koncentracijo micela se koncentracija monomerov bistveno ne spreminja. Prav tako ne pride do sprememb lastnosti PAS v vodni raztopini, saj so le monomeri vzrok površinske aktivnosti. Miceli sami ne vplivajo na površinske aktivnosti tako kot monomerni sloji. Povečanje koncentracije PAS tako ne vpliva na število monomerov, vpliva pa na strukturo micelov (Farn, 2006). Znano je tudi, da s koncentracijo PAS, ki presega kritično koncentracijo micela, lahko dosežemo večjo stopnjo raztapljanja hidrofobnih organskih snovi, kot bi jo sicer dosegli v vodi sami (Ying, 2006).

Glede na vrsto in koncentracijo PAS miceli tvorijo različne konfiguracije kot so dvoplastni sloj, cilindrična oblika, oblika sfere itd., ki pa vse ostanejo topne v tekočini. Adsorpcijske lastnosti PAS, na različnih stičiščih, vplivajo na uporabnost le teh na raznih področjih, kot so emulzifikacija (tekoča stanja), penjenje (tekočina/plin) ter vlaženje ali premazovanje (tekočina/trdo stanje) (Chen, 2014).

2.2.3 Klasifikacija

PAS delimo glede na prisotnost električnega naboja v njihovih glavah. Neionske PAS nimajo prisotnega električnega naboja v glavah molekule. Glave ionskih PAS nosijo mrežni naboj. Če je naboj negativen, potem PAS spada v anionsko skupino. V primeru pa, da je v glavi prisoten pozitiven naboj, PAS uvrščamo v kationsko skupino. Včasih pa lahko PAS vsebuje glavo z dvema nasprotnima skupinama nabojev, to skupino imenujemo amfoterna ali zwitterionska (Mishra et al., 2009).

Zaradi prisotnosti sulfonatnih, sulfatnih, karboksilatnih ali fosfatnih skupin v molekulah anionskih PAS, imajo le te negativen naboj v vodni raztopini. Komercialne anionske PAS vsebujejo mešanico homolegenov z različnimi dolžinami alkilnih verig. Pri nekaterih skupinah PAS prisotnost različnih izomerov prispeva h kompleksni naravi le teh ter k tem

povezani raznovrstni uporabi. Največja količina anionskih PAS je uporabljena v potrošniških izdelkih, kot so čistila za perilo, posodo ter izdelki za osebno nego. Poleg tega imajo anionske PAS pomembno vlogo v izdelkih, ki so namenjeni posebno industrijskemu in institucionalnemu tržišču. Glede na letno proizvodnjo so najpomembnejše anionske PAS maščobno kislina mila, linearni alkilbenzen sulfonat, alkil eter sulfat ter alkil sulfat (Madsen et al., 2001).

Za doseganje optimalnih rezultatov detergentnega sredstva, hidrofobno verigo sestavljajo linearne alkilne skupine v velikostnem redu 12-16 ogljikovih atomov. Linearne verige so, od razvejanih verig, bolj zaželeno zaradi večje detergentne učinkovitosti in lažje razgradnje (Tharwat, 2005).

Kationske PAS so sestavljene iz vsaj ene hidrofobne alkilne verige in hidrofilne glave, ki ima v vodni raztopini pozitiven naboj (Madsen et al., 2001). Najpogosteje uporabljene kationske PAS so karakterizirane, glede na različne skupine polarnih glav, kot so amonijeve soli (primarna, sekundarna in terciarna) ter kvarterne amonijeve soli s stalnim nabojem (dimetilbenzil amonij, trimetil amonij, dialkil amonij, ...) (Chen, 2014). Med njimi se v komercialne namene najpogosteje uporabljajo kvarterne amonijeve soli, ki so karakterizirane s pozitivno nabitim kvarternim dušikovim atomom (Madsen et al., 2001). Na splošno so kationske PAS kompatibilne z večino anorganskih ionov in trdo vodo, niso pa učinkovite z meta silikati in fosfati visoke gostote. Kationske PAS so stabilne glede na spremembe pH, tako v kislem, kot alkalnem področju. Lahko jih združujemo z neionskimi PAS, niso pa kompatibilne z anionskimi (Tharwat, 2005).

Poglavitna uporabnost kationskih PAS izhaja iz njihove nagnjenosti k adsorpciji na negativno nabite površine. Tako se uporabljajo kot protikorozivna sredstva za jeklo, flotacijski kolektorji mineralnih rudnin, disperzijska sredstva anorganskih pigmentov, antistatična sredstva za plastike, mehčalci tkanin, balzami za lase in kot baktericidi (Tharwat, 2005).

Neionske PAS, kot že samo ime nakazuje, v vodni raztopini nimajo električnega naboja, kar jim omogoča njihovo neobčutljivost na vodno trdoto in so manj dražljivi kot druge anionske in kationske PAS (Mishra et al., 2009). Zaradi svoje polarne neopredeljenosti se lahko učinkovito združujejo z drugimi tipi PAS v kompleksnejše mešanice, katere najdemo v mnogih komercialnih izdelkih (Salager, 2012). Njihov hidrofilni del najpogosteje sestavljajo

derivati polioksietilena in polioksipropilena, hidrofobni pa nesaturirane ali saturirane maščobne kisline in alkoholi (Mishra et al., 2009). Neionska PAS so odlični detergenti in vlažilna ter emulzijska sredstva. Prav tako imajo nekatere izmed njih dobre lastnosti tvorjenja pene. Mnogi izmed njih pa imajo tudi zelo nizko stopnjo toksičnosti, zaradi česar se jih uporablja v farmacevtski, kozmetični in prehrambeni industriji (Salager, 2012).

Glavna karakteristika amfoteričnih (zwitterionskih) PAS je njihova odvisnost od pH-vrednosti raztopine, v kateri so raztopljeni. V kisli pH raztopini amfoterična molekula prevzame pozitiven naboj in poseduje lastnosti kationske PAS, medtem ko v alkalni pH raztopini postane negativno nabita in ima lastnosti anionske PAS (Tharwat, 2005). Pozitiven naboj v amfoterični molekuli skoraj vedno določa amonijeva skupina, medtem ko izvor negativnega naboja lahko variira, najpogosteje med karboksilati, sulfonati in sulfati (Mishra et al., 2009). Ob določeni pH-vrednosti se amfoterična molekula obnaša kot neionska, saj lahko obe ionski skupini izkazujeta enako stopnjo ionizacije. To vrednost imenujemo izoelektrična točka molekule, pri njej je topnost amfoterične PAS najnižja (Tharwat, 2005).

Površinska aktivnost amfoteričnih PAS ima širok spekter intenzivnosti delovanja in je odvisna predvsem od razdalje med nabitima skupinama v molekuli, maksimalno aktivnost pa dosega v območju izoelektrične točke (Tharwat, 2005).

Amfoterične PAS so navadno dražje od ostalih, zato je njihova uporaba omejena na zelo specifične namene, kot so kozmetični izdelki, kjer sta poglobitnega pomena njihova biološka kompatibilnost in nizka toksičnost (Salager, 2012). Kljub temu je pričakovati porast uporabe teh kemikalij v prihodnosti, in sicer zaradi vse večjega povpraševanja po milejših PAS. Amfoterične PAS, ob mešanju z drugimi PAS, vplivajo na njihovo milejšo naravo.

2.2.4 Proizvodnja

PAS, ki jih najdemo prisotne v naravi, opredeljujemo kot polarne lipide. Ti so prisotni v vseh živih organizmih. V bioloških sistemih so PAS uporabljene na isti način kot v tehničnih sistemih, in sicer za premagovanje težav s topnostjo, kot emulzijska in disperzijska sredstva ter za namen spreminjanja lastnosti površin (Holmberg et al., 2002).

Komercialne PAS oz. njihove ogljikovodikove verige izvirajo lahko iz naravnih ali sintetičnih virov. Tako glede na izvor v prvem primeru govorimo o oleokemijskih, v drugem pa o petrokemijskih PAS (Cowan-Ellsberry et al., 2014).

Oleokemijske PAS se navadno pridobivajo iz rastlinskih olj, kot sta kokosovo in palmovo olje, iz rastlinskih ogljikovodikov (sorbitol, saharoza, glukoza) ali iz živalskih maščob, kot je loj. Osnovni viri za pridobivanje oleokemijskih PAS se v zadnjih letih bistveno spreminjajo, saj se viri živalskega izvora močno zmanjšujejo na račun uporabe rastlinskih olj. Še posebej velik razmah ima uporaba sojinega olja.

Petrokemijske PAS izhajajo iz surovin naftne osnove. Osnovne sintetične surovine so etilen, benzene, kerozin ter n-parafini, ki se pridobijo iz surove nafte in so nato spremenjene v vmesne proizvode PAS, kot so etilen oksid, linarni alkilbenzen oksid ter alkoholni detergent (Rust, 2008).

Izbira osnovnih surovin je ponavadi odvisna od relativnih stroškov ter razpoložljivosti surovih materialov, ki jih potrebujemo za pridobitev ogljikovodikovih verig PAS (Cowan-Ellsberry et al., 2014).

2.2.5 Ekologija

Po uporabi določene sestavine iz skupine PAS vstopijo v okolje. Bodisi v površinska vodna telesa kot del odpadne vode ali v zemljo, prek njihove uporabe, kot pesticidi in odlaganja odpadnega blata, iz čistilnih naprav, na kmetijske obdelovalne površine. Pri tem so te snovi podvržene številnim različnim fizikalnim in kemijskim procesom kot sta sorpcija in razgradnja (Ying, 2006).

Biorazgradnja organskih substanc, med katere spadajo tudi PAS, je naravni proces, ki ga izpeljejo mikroorganizmi, kot so bakterije in glive. Pri tem se prek večstopenjskih procesov, ki jih nadzorujejo metabolni encimi, organske substance pretvorijo v neškodljive snovi ali pa se razgradijo v enostavne anorganske sestavine, kot so ogljikov dioksid, voda ter anorganske oz. mineralne soli. Mikroorganizmi uporabijo organske snovi kot vir energije oz. vir ogljika za potrebe izvajanja vitalnih procesov, za formiranje nove biomase ali pa jih uporabijo kot vir osnovnih nutrientov oz. elementov, kot so dušik, fosfor, žveplo (Tegewa, 2014).

Zaradi specifičnih lastnosti sestavin, kot so PAS, se močno poveča njihova mobilnost in neovirano kroženje v okolju. Ti procesi lahko občutno prispevajo k oviranju kroženja vode v različnih ekosistemih, zaradi česar je pomembno pridobiti podatke o koncentracijah PAS v naravnem okolju (Olkowska et al., 2014).

Izdelki, ki vsebujejo PAS imajo, nekatere negativne vplive na površinske vode, med katerimi bi izpostavil zmanjšanje izmenjave kisika med zrakom in vodo, nižanje kvalitete vode zaradi penjenja, sorpcija na trde delce preprečuje sedimentacijo, zmanjšanje samočistilnih sposobnosti vode, negativni vplivi na izmenjavo plinov med celicami mikroorganizmov ter splošno povečanje toksičnosti, ki močno vpliva na vse vodne organizme (Gheorghe et al., 2013).

Detergenti, ob prisotnosti v zadosti velikih količinah, izkazujejo toksične vplive vsem vodnim organizmom. To vključuje tudi nekatere produkte biorazgradnje, saj je znano, da so na primer produkti razgradnje sestavin iz skupine alkilfenol etoksilatov še bolj toksični kot njihova prvotna oblika (Gheorghe et al., 2013; Olkowska et al., 2014). Kationske PAS, izmed katerih sem eno vrsto obravnaval eksperimentalno tudi sam, se zaradi svojega pozitivnega naboja močno sorbirajo na negativno nabite površine trdih delcev odpadnega blata, zemljin, sedimentov, kovin, plastik in celičnih membran. Zadnje omenjeno ima še posebno negativen vpliv na vodne organizme. Prav tako pa lahko tudi pri človeku povzroča draženje ter opekline, tako kože in oči, kot tudi dihalnih organov (Olkowska et al., 2014). Treba je še dodati, da imajo kationske PAS še posebej biocidno naravo, zaradi česar so deležne posebne pozornosti in so po možnosti, pred izpustom v okolje, predobdelane.

Po pravilni poti so PAS in njihovi produkti razgradnje pred izpustom v okolje usmerjeni na čistilne naprave, kjer se prek različnih postopkov doseže njihova delna ali popolna razgradnja.

Preko sorpcije se velik delež PAS nakopiči v odpadnem blatu čistilne naprave, ki se vse pogosteje uporablja za namene gnojenja obdelovalnih površin, kar pa privede do možne kontaminacije prsti. Zaradi tega je nujno potrebno pridobiti podatke o toksičnosti teh PAS do rastlin in organizmov, ki živijo v prsti (Ying, 2006).

2.2.6 Zaključek - statistika in trendi

Za konec bi rad še natančneje predstavil prisotnost PAS v vsakdanjem življenju in posledice le tega.

PAS dobimo v čistilih za preproge, tla, perilo in posodo, mehčalcih, milih, šamponih, izdelkih za ustno higieno ter britje, čistilnih izdelkih za industrijo in institucije. V prehrabeni proizvodni industriji so prisotni v mesu, procesirani hrani, pijačah, mlečnih izdelkih, pečenih dobrotah, sladkarijah, prigrizkih, zmrznjeni hrani, maščobah in oljih. V naftni industriji se uporabljajo za namene črpanja in proizvodnje nafte. V kmetijstvu se uporabljajo kot dodatki pesticidom, gnojilom ter živalski prehrani. V tekstilni industriji so prisotni vse od pridobivanja surovih materialov pa do prodaje končnih izdelkov. Prav tako so ena izmed sestavin vseh barvil za notranje in zunanje namene. V gradbeništvo pa so najpogosteje uporabljeni v asfaltu, cementu in mavčnih ploščah. Zelo velika poraba PAS je v farmacevtski industriji. Za konec pa je treba dodati, da tudi naša najpogostejša prevozna sredstva, avtomobili, ne bi prav dolgo delovali, če PAS ne bi bile dodane bencinu in motornemu olju. Prav PAS vsak izmed nas začne proizvajati že v maternici, saj bi brez njih naša pljuča nikdar ne začela delovati. Iz naštetega vidimo, da si življenja, kot ga danes živimo, praktično ne moremo predstavljati brez PAS.

Posledica tega pa je, če se osredotočimo na proizvedene in ne na v naravi prisotne PAS, da sta tako njihova proizvodnja kot poraba, enormni. Po raziskavah družbe "MarketsAndMarkets" naj bi le ta v letu 2022 prinašala posel, vreden 40.120,4 milijona dolarjev. Ta podatek je še posebej zanimiv za proizvajalce. Kot bodoči kadri, ki se zavzemamo za varstvo okolja, pa moramo vedeti, da ta znesek v drugi obliki predstavlja 24.037,3 kilotone snovi, ki bodo na koncu prišli v okolje. Preden pa se to zgodi, jih je treba razgraditi vsaj do te mere, da njihova prisotnost oz. prisotnost produktov njihove delne razgradnje, ne predstavlja grožnje ekosistemu.

Zaskrbljenost zaradi vplivov na okolje zaobsega vse od omejenosti rezerv surove nafte, do vpliva kemikalij na okolje, porabe energije in ohranjanja osnovnih naravnih virov. S strani vladnih organizacij in potrošnikov se vse bolj poudarja zanimanje za ravnanje z izdelki po principu od zibelke do groba, kar je v zadnjih letih pripeljalo do močno povečanega

okoljevarstvenega interesa in ustvarilo naraščajoči trend bolj strogih kriterijev, ki jih glede varstva okolja srečujejo proizvajalci PAS.

V Evropski Uniji je leta 2007 vstopila v veljavo najpomembnejša zakonodajna regulacija, namenjena tudi registraciji PAS in njihovih formuliranih izdelkov, REACH ((EC) št. 1904/2006), ki je bila predlagana s strani ECHA (Evropska agencija za kemikalije). Sprejeta je bila za izboljšanje varovanja človekovega zdravja in okolja, ki ju lahko ogrožajo kemikalije, med katere spadajo tudi PAS.

Naraščajoča okoljevarstvena ozaveščenost in uporaba obnovljivih virov odpirata prek novih tehnologij v razvoju priložnost uporabe soje za namen pridobivanja PAS na osnovi beljakovin (Rust, 2008).

Kot potencialno nadomestilo sintetičnim PAS se v zadnjem času vse pogosteje omenja tako imenovane biološke PAS. Izkazale so se kot učinkovita zamenjava v nekaterih industrijskih procesih, povezanih s podmazovanjem, vlaženjem, mehčanjem, izdelavo emulzij, stabilizacijo razprševanja, penjenjem, preprečevanjem penjenja ter v prehrabeni in farmacevtski industriji. Učinkovite so tudi pri bioremediaciji organsko ali anorgansko onesnaženih tal (Reis et al., 2013).

2.3 Metodologija ustreznih površin (RSM)

Metodologija ustreznih površin oz. RSM (response surface methodology) je zbirka matematičnih in statističnih orodij, ki se uporabljajo za modeliranje in analizo problemov, katerih odzivi so odvisni od številnih spremenljivk, cilj pa je optimizacija teh odzivov (Montgomery, 2000).

Tako s pomočjo RSM ugotovimo ustrezno funkcionalno povezanost med odzivi oz. rezultati Y in neodvisnimi naravnimi spremenljivkami $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$. Ta povezanost je opisana s funkcijo (Carley et al., 2004):

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \epsilon \quad (40)$$

Kjer je:

f ... funkcija odziva, katere točna oblika je neznana in po vsej verjetnosti zelo kompleksna,

ϵ ... statistična napaka, ki je lahko posledica napake meritev, vpliva drugih spremenljivk itd.

Naravne spremenljivke, ki predstavljajo fizikalne količine z njim ustreznimi enotami, ponavadi zamenjamo z njihovimi kodiranimi ekvivalenti x_1, x_2, \dots, x_k , ki so navadno brezdimenzijske vrednosti s srednjo vrednostjo nič in enako standardno deviacijo (Carley et al., 2004).

V večini RSM problemov je oblika povezanosti med odzivom in neodvisnimi spremenljivkami neznana. Zaradi tega je prvi korak RSM poiskati primeren približek realni funkcijski povezanosti le teh. Za ta namen je, v določenem območju neodvisnih spremenljivk, uporabljena polinomska funkcija nižjega reda (Montgomery, 2000). V primeru dveh faktorjev je najenostavnejši razpoložljivi model linearne regresije, ki je opisan s polinomom prve stopnje in vključuje tudi interakcije faktorjev (Barthelemy et al., 2012):

$$\mathbf{y} = \beta_0 + \beta_1\mathbf{x}_1 + \beta_2\mathbf{x}_2 + \beta_{12}\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 + \epsilon \quad (41)$$

V primeru kompleksnejše povezanosti med odvisno spremenljivko (odzivom) in neodvisnimi (procesnimi) spremenljivkami, se lahko izkaže, da prvostopenjski linearen model ni zmožen ustrezno napovedati odziva. Če funkcija vsebuje krivine, ki so posledica spremenljivke odziva ter dveh preostalih faktorjev, je treba uporabiti polinom višje stopnje (kvadratni oz. drugo stopenjski) (Granato et al., 2014), kot je prikazano v naslednjem zapisu (Barthelemy et al., 2012):

$$\mathbf{y} = \beta_0 + \beta_1\mathbf{x}_1 + \beta_2\mathbf{x}_2 + \beta_{11}\mathbf{x}_1^2 + \beta_{22}\mathbf{x}_2^2 + \beta_{12}\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 + \epsilon \quad (42)$$

β_i so neznani parametri matematičnega modela. Za namen ocenitve vrednosti teh parametrov moramo zbrati podatke obravnavanega sistema. Ker so polinomni modeli v glavnem linearne funkcije nepoznanih β_i , ta postopek imenujemo analiza linearne regresije (Carley et al., 2004).

Primerna izbira vrednosti, uporabljenih v simulaciji, prispeva k zmanjšanju odstopanj koeficientov matematičnega modela, kar nam zagotavlja večjo zanesljivost pridobljenih ustreznih površin (funkcij). Za to moramo določiti eksperimentalni načrt, ki ga bomo prevzeli za pridobitev kar se da realnih simulacij obravnavanega problema (Barthelemy et al., 2012). V mojem primeru je to bil CCD (central composit design).

Ko smo enkrat pridobili matematične modele, je treba potrditi, da zagotavljajo ustrezen približek dejanskemu preučevanemu sistemu. To nam potrdi korelacijski koeficient R^2 , katerega vrednost mora biti čim bližje 1 ($0 < R^2 < 1$).

2.4. Inhibicija aktivnega blata

Z namenom ugotoviti, ali je fotokemijska predobdelava kationske PAS s postopkom H₂O₂/UV-C vplivala na vzorec, tako da je sedaj lahko mogoč tudi biološki postopek, so bili izvršeni dodatni eksperimenti z aktivnim blatom. Ob prisotnosti lahko biološko razgradljive snovi, aktivno blato porablja kisik v višji meri, kot ob odsotnosti te snovi. Med drugimi dejavniki je postopek odvisen od koncentracije mikroorganizmov v biološkem reaktorju. Kot posledica dodajanja toksične koncentracije testne raztopine se pojavi upad nivoja porabe kisika. Nivo porabe kisika se meri s pomočjo kisikove elektrode. Odstotek inhibicije porabe kisika se pridobi s primerjanjem stopnje porabe kisika, obremenjenega vzorca, s kontrolno raztopino, ki ne vsebuje testnega materiala.

Na ta način pridobljeni rezultati za ocenitev potencialne toksičnosti določene snovi, raztopine ali odpadne vode, v razmerju do aktivnega blata, nam pomagajo pri vrednotenju vplivov testnega materiala na mešano bakterijsko združbo v vodnem okolju, še posebej v primeru aerobnega biološkega čistilnega sistema. Glede na inhibicijo s kemikalijami in odpadno vodo, dovzetnost odvzemanja kisika s strani različnih podpopulacij bakterijskih združb, ni nujno enotna, zaradi česar lahko določeni vplivi odločno spremenijo rezultate testiranja.

Obstajata dve osnovni skupini mikroorganizmov, ki prispevajo k celotni porabi kisika aktivnega blata. Heterotrofni organizmi so odgovorni predvsem za razkroj substratov na osnovi ogljika (karbonska oksidacija), avtotrofni nitrificirani organizmi pa povzročajo oksidacijo amonija v nitrat (nitrifikacija).

Eksperimenti so potekali v skladu z direktivami mednarodnega standard ISO 8192. Ta standard določa metodo za ocenjevanje inhibicijskih vplivov testnega materiala na porabo kisika mikroorganizmov, prisotnih v aktivnem blatju. Ta metoda je namenjena poustvaritvi razmer v biološki čistilni napravi za odpadne vode. Že po kratki izpostavljenosti (navadno med 30 min in 180 min ali več) dobimo podatke o inhibicijskih ali stimulativnih vplivih testnega materiala na mikroorganizme v aktivnem blatju. To metodo je možno uporabiti za testiranje voda, odpadnih voda, čistih kemikalij ter mešanic kemikalij. Upoštevajoč kemikalije, se metoda nanaša na tiste, ki so topne v okviru eksperimentalnih pogojev.

Posebno pozornost je treba posvetiti snovem z nizko topnostjo v vodi, visoko hlapljivostjo ter snovem, ki abiotsko porabljajo ali proizvajajo kisik.

3 MATERIALI in METODE

3.1 Kationska površinsko aktivna snov ET HT (kvarterna amonijeva PAS)

Predmet raziskav, ki sem jih opravljal kot praktičen del diplomskega dela, je bila kationska PAS ET HT. Njene vodne raztopine so bile pripravljene za namen simulacije različnih možnih organskih obremenitev in njihove možne obravnave s pomočjo, $H_2O_2/UV-C$, fotokemijskega oksidacijskega postopka. Kasneje sem preveril tudi biorazgradljivost predobdelanih vzorcev, v biološkem reaktorju. Za vzdrževanje enakih pogojev tekom izvajanja optimizacijskih eksperimentov, so odpadne vode bile pridobljene z raztapljanjem surovega materiala PAS v destilirani vodi. Vzorci odpadne vode obremenjene z ET HT, so bili pripravljene dnevno. Končne vrednosti KPK v reakcijskih raztopinah so znašale 300, 450, 600, 750 in 900 mg/l. Območje vrednosti KPK (300-900 mg/l) je bilo določeno s pomočjo RSM (metoda ustreznih površin).

Molekulska formula testirane ET HT PAS ni popolnoma znana, vseeno pa vemo del zgradbe $C_{12,4}H_{76,8}NCl(\dots\dots)$ in sledeče fizikalno kemijske lastnosti: molekulska masa je 567-573 g mol^{-1} , fizična oblika je visoko viskozna, temperatura topljenja je 30-45°C in je topna v vodi.

3.2 Reagenti

11,6M H_2O_2 (vodikov peroksid), s 35% masno volumenskim razmerjem, je bil nabavljen pri podjetju Fluka in hranjen v hladilni sobi. Uporabljen je bil, kot je bil nabavljen, brez dodatnega redčenja. Ostali oz. nereagirani H_2O_2 je bil določen s titracijo z natrijevim tiosulfatom $Na_2S_2O_3$. Tretirane vzorce, ki so vsebovali H_2O_2 , smo razredčili z destilirano vodo in dodali žveplovo kislino H_2SO_4 , dnevno pripravljen kalijev jodid KI, molibdat $NH_4(Mo)_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ter škrob. Za namen odstranitve preostalega H_2O_2 iz vzorcev smo uporabili encim katalaze (iz *Micrococcus lysedicticus*; 1 aktivna enota (AE) uniči 1 μmol H_2O_2 pri pH=7, 200181 AE/ml, Fluka). V primeru, da ves H_2O_2 ni odreagirala in bi še vedno bil prisoten v vzorcih, smo za kontrolo uporabili testne trakove za preverjanje prisotnosti H_2O_2 , Peroxide Quant test strips (Aldrich).

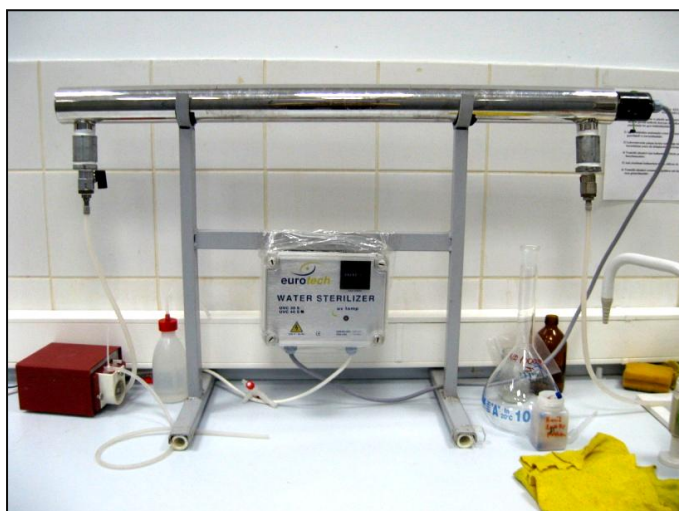
Vzorci za merjenje KPK so bili pripravljene s kalijevim di-kromatom $K_2Cr_2O_4$ in srebrno-žveplovo kislino AgH_2SO_4 . Za titracijo pa sem moral dodati še DAS $Fe(NH_4)_2SO_4^{2+}$.

Raztopine številnih različnih molarosti (0,05M-6M) žveplove kisline in natrijevega hidroksida, so bile pripravljene iz koncentriranih reagentov, kakovostnih H_2SO_4 (Merck) in NaOH (Merck) raztopin, katere smo, za potrebe prilagajanja pH-vrednosti v posameznih korakih eksperimentov, raztapljali v destilirani vodi.

Za določanje koncentracije kationske PAS ET HT sem potreboval pufer natrijev acetat CH_3COONa , disulfid modro aktivne snovi VN150 in kloroform $CHCl_3$.

3.3 $H_2O_2/UV-C$ obdelava

Vir ultravijoličnega sevanja je bil 21 UV-C reaktor (Eurotech sterilizator vode UVC 40S), priključen na črpalko, katera je poskrbela za stalno kroženje vode in s tem tudi testnega vzorca v sistemu.



Slika 5: UV-C reaktor.

Vsak dan sem za potrebe izvajanja eksperimentov pripravil 21 svežih ET HT vodnih raztopin. Karakteristike raztopin so bile odvisne od zahtev modela. Prisotna sta bila dva glavna

dejavnika, ki sta vplivala na raztopine. Prvi je bil želena količina KPK obravnavane PAS, ki je obsegala območje od 300-900 mg/l, drugi pa je bil količina kasneje dodanega H_2O_2 , ki je bila v območju 15-75 mM.

Preden se je eksperiment lahko začel, je bilo treba preveriti začetno vrednost pH in jo po potrebi uravnati na 10,5, kar je bila začetna vrednost pH pri vseh izvedenih fotokemijskih eksperimentih. Ko je bil pH enkrat uravnan, se je iz osnovne raztopine odvzelo 40 ml originalnega vzorca, ki ni vseboval H_2O_2 in je predstavljal netretiran vzorec. Ta vzorec je pomemben, saj sem ga kasneje lahko uporabil za primerjavo s tretiranimi vzorci. Po dodatku H_2O_2 se je raztopina z ET HT prečrpala v UV-C reaktor. Naslednji korak je bil odvzem ničelnega oz. začetnega vzorca, vključitev žarnice reaktorja in zagon kronometra. Tekom eksperimenta se je v določenih intervalih (15-100 min), ki jih je določil model, iz reaktorja

odvzemalo 40 ml tretirane vzorce. S pomočjo teh vzorcev sem nato lahko izpeljal vsa potrebna merjenja, kot so koncentracije H₂O₂, KPK, TOC in ET HT.

3.4 Analitični postopki

V izogib možnim napakam, ki lahko izvirajo iz nepričakovanih dejavnikov, kot je na primer onesnaženje steklovine uporabljene med eksperimentom, so bile vse meritve izpeljane dvakrat. Na ta način sem lahko za izračune in rezultate uporabljal povprečne vrednosti, kar je pripeljalo do bolj natančnih izidov. Za sledenje učinkovitosti tretiranja so bile izvedene meritve parametrov KPK, TOC in ET HT, s katerimi sem lahko opazoval odstotek odstranjevanja.

3.4.1 Meritve KPK

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je definirana kot količina določenih oksidantov, ki reagirajo z vzorcem pod kontroliranimi pogoji. Količina porabljenih oksidantov je izražena v ekvivalentni porabi kisika samega. KPK analiza netretiranih in tretiranih ET HT vzorcev raztopin se je izvajala v skladu s standardom ISO 6060 (1989), po titrimetrični metodi zaprtega povratnega toka.

3.4.2 Meritve TOC

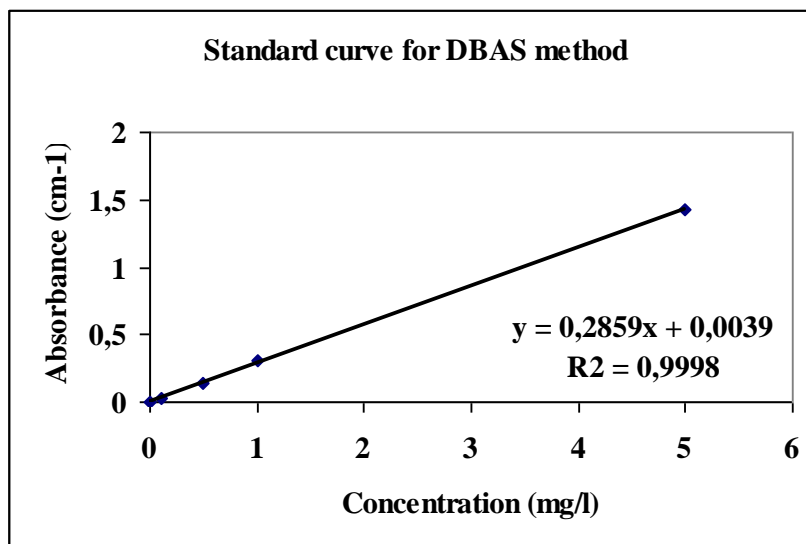
Škupni organski ogljik (TOC) vodne raztopine AR 183 ter odpadne vode proizvodnje barvil je bil določen kot merilo sprememb vsebine organskega ogljika oz. stopnje mineralizacije tako netretiranih kot tretiranih vzorcev. TOC filtrata vzorca je bil merjen z napravo Shimadzu TC(total carbon) V_{PCN} analizator ogljika, ki je opremljena z avtomatskim vzorčenjem.

3.4.3 Meritve ET HT

Za določitev PAS ET HT je bila uporabljena metoda z disulfid modro aktivnimi snovmi. Rezultati teh metod so znani kot DBAS koncentracija. Osnove te metode temeljijo na tvorjenju barvnih ionskih parov, ki vsebujejo obravnavano PAS in anionsko barvilo Disulphine Blue VN150. Ionski par je nato izločen s kloroformom, koncentracija pa je določena spektrofotometrično pri valovni dolžini λ , ki znaša 628-625 nm.

Koncentracija ET HT je bila merjena v netretiranih in tretiranih raztopinah ET HT, in sicer v smislu absorpcijskih enot pri 628 nm. Za ta namen sem uporabil Novespec II/Pharmacia LKB

spektrofotometer in ponovno uporabno stekleno opremo z dolžino optične poti 1 cm. Ker je bil končni cilj določiti koncentracijo osnovne sestavine (ET HT), jo je bilo potrebno izračunati iz količine absorbcije. Ti izračuni so bili pridobljeni prek standardne koncentracijske krivulje, ki je rezultat predhodnih eksperimentov.



Grafikon 1: Standardna krivulja za določanje koncentracije ET HT po spektrofotometrični DBAS metodi.

3.4.4 Meritve pH

Za določitev pH-vrednost v različnih fazah eksperimentov je bil uporabljen pH meter Thermo Orion model 520 pH.

3.5 Načrtovanje eksperimentov

Načrtovanje eksperimentov je temeljilo na metodi ustreznih površin (RSM), ki je bila uporabljena za ocenitev medsebojnih vplivov izbranih parametrov na učinkovitost obdelave raztopine ET HT ter za optimizacijo operativnih pogojev poteka obdelave.

RSM je široko uporabna statistična metoda za načrtovanje eksperimentov, učinkovita pri optimizaciji kemijskih reakcij in/ali industrijskih procesov (Myers and Montgomery, 2002). V situacijah, ko lahko številne spremenljivke vplivajo na rezultate, se RSM uporablja za raziskavo odnosov med rezultati in vhodnimi spremenljivkami, kar prispeva k optimizaciji procesov ali končnih produktov (Baş and Boyacı, 2007).

Poglavitna ideja RSM temelji na uporabi seta načrtovanih eksperimentov za pridobitev optimalnega odziva. Da se to lahko doseže, metoda vključuje polinomne enačbe nižjega reda, z vnaprej določenim območjem vrednosti neodvisnih spremenljivk. Te bodo kasneje analizirane za namen določitve optimalnih vrednosti neodvisnih spremenljivk, ki omogočajo doseganje najboljšega odziva (Ceylan et al., 2008). Optimizacija procesov z uporabo RSM je hitrejši postopek zbiranja raziskovanih rezultatov, kot so klasične metode, ki obravnavajo le en faktor istočasno, saj omogoča, ob zmanjšanem številu postopkov, ocenjevanje vplivov več spremenljivk in njihove interakcije z izhodnimi spremenljivkami (Alim et al., 2008).

V tej študiji je bil za optimizacijo fotokatalitskih procesov uporabljen CCD (Central Composite Design), ki je ena izmed pogosto uporabljenih oblik RSM. CCD je, za odgovarjujočo spremenljivko, načrtovan eksperiment za izgradnjo modela drugega (kvadratnega) reda, ne da bi bilo treba uporabiti tristopenjski faktorski eksperiment. CCD je idealno načrtovalno orodje zaporednega eksperimentiranja, ki omogoča preverjanje natančnosti, ko imamo na voljo zadostno število eksperimentalnih vrednosti (Myers and Montgomery, 2002).

V mojem primeru je bil izveden trifaktorski in petstopenjski CCD, ki je vseboval 2-krat po 16 eksperimentov, vključujoč dve ponovitvi na središčni točki. Izhodiščna koncentracija H₂O₂, KPK raztopine ET HT in reakcijski časovni intervali so bili smatrani kot spremenljivke. Odstotki učinkovitosti odstranitve ET HT, KPK in TOC pa so predstavljali odzive. Realne vrednosti neodvisnih faktorjev in njihova mejna odstopanja so bile določene na osnovi sorodne znanstvene literature ter rezultatov eksperimentov, ki so bili pridobljeni s predhodnimi raziskavami (preglednica 3). Vsi CCD eksperimenti so potekali v skladu z podatki iz preglednice 4.

Preglednica 3: Realne vrednosti neodvisnih faktorjev in njihova mejna odstopanja.

Spremenljivke	Oznaka	Realne vrednosti				
		-2	-1	0	1	2
Izhodiščne KPK koncentracije (mg/L)	X1	300	450	600	750	900
Reakcijski čas (min)	X2	10	15	20	25	30
Izhodiščne H ₂ O ₂ koncentracije (mM)	X3	15	30	45	60	75

Preglednica 4: CCD eksperimentalni pogoji, 2-krat po 16 eksperimentov.

	X1	X2	X3
Št. Eksp.	KPK(mg/L)	Čas(min)	H ₂ O ₂ (mM)
1	450	80	30
2	450	40	60
3	600	20	45
4	600	60	75
5	300	60	45
6	750	80	30
7	450	40	30
8	750	80	60
9	450	80	60
10	900	60	45
11	750	40	30
12	600	60	45
13	600	60	15
14	600	60	45
15	750	40	60
16	600	100	45

	X1	X2	X3
Št. Eksp.	KPK(mg/L)	Čas (min)	H ₂ O ₂ (mM)
1	750	25	30
2	900	20	45
3	750	25	60
4	600	20	45
5	600	20	45
6	450	25	60
7	600	20	15
8	300	20	45
9	750	15	60
10	450	15	30
11	750	15	30
12	600	20	75
13	600	30	45
14	600	10	45
15	450	15	60
16	450	25	30

3.6 Analiza podatkov

Eksperimentalni podatki so bili analizirani z uporabo programa Design-Expert 6.0.7, ki vsebuje tudi orodje ANOVA, in uvrščeni v polinomni model drugega reda (kvadratni polinom). Naslednja funkcija je bila uporabljena za pridobitev rezultatov interakcij med odvisnimi in neodvisnimi spremenljivkami (Sudarjanto et al., 2006):

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (43)$$

V tej enačbi Y predstavlja predvideno odzivno spremenljivko, X_i so neodvisne spremenljivke, b₀ je konstantni koeficient, b_i, b_{ii} ter b_{ij} pa so interakcijski koeficienti.

Primernost polinomnega modela je izražena z vrednostjo korelacijskega koeficienta (R²). Vrednost R² vedno znaša med 0 in 1 in nam pove, koliko odstopanj, pri opazovanih odzivnih vrednostih, lahko obrazložimo z eksperimentalnimi dejavniki in njihovimi interakcijami. Bližje kot je vrednost R² enki, boljše predvidimo odziv (Haaland, 1989).

Modelova F in verjetnostna vrednost ter ustrezna natančnost so kazatelji primernosti in ustreznosti izbranega modela. Modelova F vrednost (Fisherjevo razmerje odstopanja) je statistično veljavna mera, ki nam pove, kako dobro posamezni faktorji opisujejo odstopanja podatkov okoli njihove srednje vrednosti. Višja kot je vrednost F od enotnosti, bolj gotovo je, da faktorji ustrezno razlagajo odstopanja podatkov od njihove srednje vrednosti, kar pomeni, da so pričakovani vplivi faktorjev realni (Liu and Chiou, 2005). Verjetnostna vrednost (Prob>F) izraža verjetnost, da bomo v primeru, ko je ničelna hipoteza pravilna, priča opazovani F vrednosti (Design-Expert 6.0.7 User's Guide, 2008). Ta vrednost se uporablja za preverjanje vplivnosti koeficientov in nam hkrati pomaga pri razumevanju vzorcev skupnih interakcij testnih spremenljivk. Manjša kot je vrednost Prob>F, večja je vplivnost spremljajočih koeficientov (Khuri and Cornell, 1987). Ustrezna natančnost meri razmerje med signalom in motnjami, pri čemer je razmerje večje od 4 navadno pokazatelj ustrezno delujočega modela (Design-Expert 6.0.7 User's Guide, 2008).

Dvodimenzionalni mejni grafikoni in trodimenzionalni grafikoni ustreznih površin, ki prikazujejo interakcije med odzivi in procesnimi spremenljivkami, so prav tako bili pridobljeni s pomočjo iste programske opreme.

3.7 Postopek optimizacije

Istočasna obravnava številnih odzivov najprej vključuje izgradnjo primerne modela ustreznih površin za vsako površino, nato pa poizkuša najti niz operativnih pogojev, ki v nekem smislu optimizira vse odzive ali pa jih vsaj ohrani v želenih okvirjih (Myers and Montgomery, 2002).

Optimalne vrednosti procesnih parametrov so bile pridobljene z modulom programa Design-Expert 6.0.7, kateri je poiskal kombinacije stopenj faktorjev, ki istočasno zadovoljujejo pogojem, nameščenim za vsak odziv in faktor posebej (Körbahtı et al., 2007). Za namen optimizacije procesa je najprej treba določiti zelene cilje za vsakega od odzivov in procesnih parametrov. Ti cilji so lahko: maksimiraj, minimiraj, ciljaj, ohrani v območju, lahko jih ni (samo v primeru odzivov) ali pa so določeni na natančno vrednost (velja le za faktorje).

V moji študiji so bili izbrani želeni cilji maksimizacije odstotka odstranitve ET HT in KPK. Procesni parametri, kot so odstranitev TOC, začetna koncentracija H₂O₂ ter reakcijski čas pa so morali ostati v določenem območju. Nato so bili ti posamezni cilji s programsko opremo za maksimizacijo združeni v skupno funkcijo pričakovane zaželenosti, z namenom poiskati najugodnejši lokalni maksimum (Design-Expert 6.0.7 User's Guide, 2008).

Preglednica 5: Eksperimenti z optimalnimi pogoji.

Št. raztop.	Zač. KPK (mg/L)	KPK odstranitev (%)	TOC odstranitev (%)	Opti. H ₂ O ₂ koncentracija (mM)	Opti. reakcijski čas (min)	Zažel.
1	300	Maksimiraj	V območju	37,35	67	1,0
2	450	Maksimiraj	V območju	45,2	75	1,0
3	450	60	V območju	30	40	0,9
4	600	70	V območju	34,3	60	1,0
5	750	76	V območju	50	70	1,0
6	900	80	V območju	60	90	1,0

3.8 Eksperimenti z aktivnim blatom

3.8.1 Priprave

Testni vzorci so bili fotokemijsko predobravnavani, eksperimentalni pogoji pa so bili pridobljeni z RSM, kot optimalni pogoji. Preden sem lahko začel z inhibicijskim testiranjem,

je moralo aktivno blato biti v primernem stanju. Z merjenjem porabe kisika 20 minut po hranjenju reaktorja s sintetičnim odpadnim materialom (peptonom) je bilo mogoče ugotoviti, ali so mikroorganizmi pripravljani.

Poleg testnih vzorcev imata zelo pomembno vlogo tudi primerna količina aktivnega blata in peptone, v reaktorju. Količino aktivnega blata je bilo mogoče izračunati po filtraciji in tehtanju hlapljivih suspendiranih trdih delcev. Ugotovil sem, da potrebujem 1500mg/l aktivnega blata. Glede količine peptona je priporočljiva vrednost 480 mg/l KPK, ki prihaja s strani peptona. Za vse inhibicijske teste so bile pripravljene 80% raztopine testnih vzorcev skupaj s preostalima sestavinama, tj. aktivnim blatom in peptonom.

3.8.2 Testiranje

V eni skupini čaš je bila mešanica predobravnavanega vzorca in peptona, v preostalih čašah pa samo aktivno blato. Ko sem vklopil kronometer, sem v istih časovnih intervalih, zmešal vse sestavine skupaj. Ko se je vzpostavil kontakt med aktivnim blatom ter mešanico vzorca in peptone, so se reakcije pričele. Pomembno je, da se v vseh testnih vzorcih ves čas zagotavlja homogene pogoje. To se je doseglo s pomočjo magnetnih mešal in vpihovalcev zraka. Nato je sledilo, v vnaprej določenih časovnih intervalih od 15-180 min, merjenje porabe kisika s pomočjo kisikove sonde.

3.8.3 Izračuni

Hitrosti porabe kisika (količina kisika porabljenega med biokemijsko oksidacijo v aktivnem blatu, ki se navadno izrazi kot mg O₂ na liter na uro) testne mešanice so bile izračunane s pomočjo izmerjenih vrednosti porabe kisika iz linearnega dela funkcije, ki zavzema koncentracijo kisika ter čas. Pogoji so idealni, če koncentracija kisika limitira med 2,0 mg/l in 7 mg/l, saj bi v primeru nižjih ali večjih vrednosti koncentracije same lahko vplivale na hitrost porabe. Kljub temu pa so nihanja prek mejnih vrednosti koncentracije pogosto neizogiben in nujen pojav. To se na primer zgodi, ko je respiracija močno zatrta in posledično počasnejša, ali pa, ko je respiracija aktivnega blata zelo hitra. Ukrivljeni deli funkcije nakazujejo, da se merilni sistem stabilizira, ali pa, da se hitrost porabe spreminja, kar pomeni, da to območje ne pride v poštev za izračun stopnje respiracije.

Hitrost porabe kisika R (mg l⁻¹ h⁻¹) se lahko izračuna ali interpolira iz linearnega dela funkcije, zabeleženega upadanja kisika z naslednjo enačbo (OECD, 2010):

$$R = \left[\frac{Q_1 - Q_2}{\Delta t} \right] * 60 \quad (44)$$

Kjer je;

Q₁ ... koncentracija kisika na začetku izbranega linearnega dela funkcije (mg/l),

Q₂ ... koncentracija kisika na koncu izbranega linearnega dela funkcije (mg/l),

Δt ... časovni interval med izbranimi meritvama (min).

Odstotek inhibicije I celotne porabe kisika pri vsaki koncentraciji testnega materiala je podan z enačbo (OECD, 2010):

$$I = \left[1 - \frac{RT - RTA}{RTB} \right] * 100\% \quad (45)$$

Kjer je;

RT... celotna izmerjena hitrost porabe kisika s strani kontrolnega vzorca,

A ... hitrost v odvisnosti od abiotičnih procesov,

B ... hitrost, ki temelji na testih kontrolnega vzorca.

4 REZULTATI in DISKUSIJA

4.1 Inhibicija neobravnavanih ET HT vzorcev

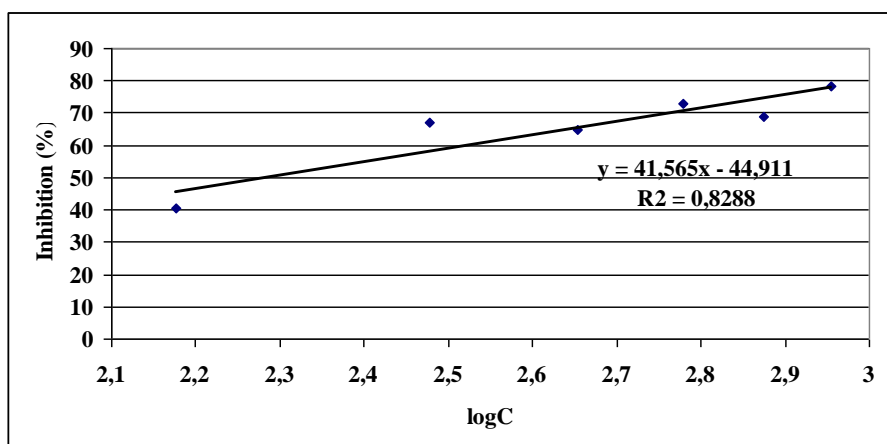
Za potrebe poznavanja nekaterih začetnih podatkov o dejanski toksičnosti preiskovanih ET HT raztopin, so bili izvedeni predčasni testi akutne toksičnosti, za določitev strupenosti vzorcev z različnimi začetnimi KPK vrednostmi (Preglednica 6). Očitno je, da kationska snov izkazuje visoko inhibicijo mikroorganizmov aktivnega blata, saj so vsi eksperimentalni rezultati odstotka inhibicije zelo visoki. V primeru vzorca z najvišjo vrednostjo začetne KPK koncentracije 900 mg/l se je pojavila celo 100% inhibicija, kar pomeni, da so vsi mikroorganizmi bili onemogočeni.

Preglednica 6: Rezultati % inhibicije neobravnavanih vzorcev z različnimi vrednostmi KPK koncentracij.

Inkubacijska doba (min)	I _{OUR} (%)					
	150 (mg/L)	300 (mg/L)	450 (mg/L)	600 (mg/L)	750 (mg/L)	900 (mg/L)
15	40	67	65	73	69	78
30	35	74	97	67	66	79
60	35	77	74	65	72	85
90	35	69	65	69	69	100
120	11	69	78	73	69	100
150	16	56	85	74	79	100
180	6	66	/	70	77	100

Za boljše razumevanje toksičnosti ET HT PAS je potrebno izračunati vrednosti EC₅₀ in EC₃₀. EC₅₀ predstavlja koncentracijo testne snovi, ki izkazuje, v primerjavi s kontrolnim vzorcem, 50% inhibicijo hitrosti porabe kisika mikroorganizmov. EC₃₀ je vrednost, ki nakazuje učinkovito koncentracijo testne snovi, ki povzroči 30% inhibicijo hitrosti porabe kisika heterotrofne biomase.

Predstavljeni rezultati izvirajo iz logaritemske krivulje 15-minutnega inhibicijskega eksperimenta in so preračunani s pomočjo ET HT standardne krivulje. Ker je količina KPK določena že v prvem koraku, je treba uporabiti ET HT standardno kalibracijsko krivuljo za določitev učinkovite koncentracije ET HT v končnem koraku.



Grafikon 2: Log I_{OUR} (%) proti log ET HT koncentraciji v primeru 15 minutne inkubacijske dobe.

Izračuni so pokazali, da je vrednost EC₅₀ dosežena pri ET HT koncentraciji 100,898 mg/l, EC₃₀ pa pri 34,158 mg/l. Te koncentracije nam povejo, da je ET HT PAS toksična že pri nizkih koncentracijah. Z ustrezno predobravnavo je toksičnost treba zmanjšati do take mere, da bo omogočena nadaljna biorazgradnja. V nadaljevanju je bil, kot najbolj učinkovit znan postopek za obravnavo problema, uporabljen fotokemijski H₂O₂/UV-C NOP.

4.2 RSM rezultati H₂O₂/UV-C fotokemijske oksidacije raztopin ET HT

Potek eksperimentov oz. obravnave raztopin ET HT z različnimi vrednostmi KPK (mg/l), H₂O₂ (mM) in eksperimentalnimi časi (min) je bil določen z modelom in kasneje realiziran s fotokemijskim H₂O₂/UV-C postopkom. Preglednici 7 in 8 prikazujeta trifaktorski in petstopenjski CCD z eksperimentalno doseženo učinkovitostjo odstranjevanja ET HT, KPK in TOC. Rezultati so prikazani v ločenih preglednicah, ker slabljenje ET HT poteka v dosti krajših časovnih intervalih, kot to velja za KPK in TOC.

Preglednica 7: CCD, za prek RSM in eksperimentov, doseženih rezultatov učinkov odstranjevanja ET HT.

	X1	X2	X3	Y1
Eksp.	KPK(mg/L)	Čas (min)	H₂O₂ (mM)	Odstranitev ET HT (%)
1	750	25	30	93
2	900	20	45	86
3	750	25	60	84
4	600	20	45	93
5	600	20	45	91
6	450	25	60	92
7	600	20	15	91
8	300	20	45	90
9	750	15	60	68
10	450	15	30	95
11	750	15	30	82
12	600	20	75	82
13	600	30	45	97
14	600	10	45	75
15	450	15	60	80
16	450	25	30	99

Preglednica 8: CCD, za prek RSM in eksperimentov, doseženih rezultatov učinkov odstranjevanja KPK in TOC.

	X1	X2	X3	Y2	Y3
Eksp.	KPK(mg/L)	Čas (min)	H₂O₂ (mM)	Odstranitev KPK (%)	Odstranitev TOC (%)
1	450	80	30	94	93
2	450	40	60	69	51
3	600	20	45	34	21
4	600	60	75	78	62
5	300	60	45	93	92
6	750	80	30	53	46
7	450	40	30	67	50
8	750	80	60	84	85
9	450	80	60	97	97
10	900	60	45	55	41
11	750	40	30	40	29
12	600	60	45	78	69
13	600	60	15	40	24
14	600	60	45	78	69
15	750	40	60	50	35
16	600	100	45	96	97

Na osnovi teh rezultatov so bili pridobljeni empirični medsebojni odnosi med odzivi (Y₁, Y₂, Y₃) in neodvisnimi procesnimi spremenljivkami (X₁, X₂, X₃), ki so bili izraženi s polinomno

enačbo drugega reda. Približne funkcije z najprej kodiranimi faktorji, nato pa še z dejanskimi faktorji odstranjevanja ET HT, KPK in TOC so navedene v prilogi A.

Preverjanje ustreznosti modela je pomemben del postopka analize podatkov, saj bi nam lahko zgolj približne funkcije modela v primeru njihovega nesovpadanja z modelom samim podale zavajajoče rezultate (Körbahtı and Rauf, 2008). Pri tem se uporabi postopek imenovan analiza variance (ANOVA), ki temelji na dekompoziciji celotne spremenljivosti pri spremenljivki odziva in nam potrdi statistično primernost vzpostavljenega kvadratnega modela ustreznih površin (Myers and Montgomery, 2002). Preglednica 9 nam prikazuje ANOVA rezultate modela za odstotke odstranitve ET HT, KPK in TOC. Z delitvijo vsote kvadratov vsakega izmed dveh virov spremenljivosti, variance modela ter napake (ostanek) z reprezentativno stopnjo svobode so bile pridobljene povprečne vrednosti kvadratov. Fisherjeva stopnja odstopanja (F vrednost modela) je bila izračunana z delitvijo povprečne kvadratne vrednosti modela z ostalim povprečnim kvadratom (Liu and Chiou, 2005).

Preglednica 9: ANOVA rezultati modela polinomne regresije, ki je bil vzpostavljen za H₂O₂/UV-C obravnavo vodne raztopine ET HT.

	Izvor	Vsota kvadratov	Stopnja svobode	Povprečje kvadratov	Vrednost F	Prob>F
ET HT Odstranitev	Model	932.54	9	103.62	5.30	0.0276
	Ostanek	117.31	6	19.55		
	Pomanjkljiva primernost	115.31	5	23.06		
	Čista napaka	2.00	1	2.00		
	$R^2 = 0.8883$, Ustrezna natančnost = 7.035					
KPK odstranitev	Model	6701.83	9	744.65	26.08	0.0004
	Ostanek	171.33	6	28.55		
	Pomanjkljiva primernost	171.33	5	34.27		
	Čista napaka	0.00	1	0.00		
	$R^2 = 0.9751$, -ustrezna natančnost = 15.460					
TOC odstranitev	Model	10605.52	9	1178.39	42.16	< 0.0001
	Ostanek	167.71	6	27.95		
	Pomanjkljiva primernost	167.71	5	33.54		
	Čista napaka	0.00	1	0.00		
	$R^2 = 0.9844$, Ustrezna natančnost = 19.401					

F vrednosti modela 5,3 za odstotek odstranitve ET HT, 26,08 za odstotek odstranitve KPK in 42,16 za odstotek odstranitve TOC, izkazujejo, da obstajajo le 2,76%, 0,04% in 0,01% verjetnost, da bi se tako visoka F vrednost modela pojavila zaradi prisotnosti motenj. Vrednosti Prob>F manjše od 0,05 pomenijo, da je model veljaven, medtem ko pomenijo vrednosti Prob>F, ki so večje od 0,1, da je model neprimeren. Vrednosti verjetnosti (Prob>F) 0,0276, 0,0004 in 0,0001 nam povejo, da so vsi modeli primerni za odstranjevanje vseh ključnih faktorjev.

R² vrednosti odzivnih spremenljivk so upadale v vrstnem redu $R^2_{(TOC\ Rem)} > R^2_{(KPK\ Rem)} > R^2_{(ET\ HT\ Rem)}$. Najvišja vrednost R² učinkov odstranitve TOC priča, da le 1,56% celotnega odstopanja ne more biti predstavljenega z empiričnim modelom, kar izraža zelo dobro ujemanje kvadratov. V primeru odstranitve ET HT je R² vrednost relativno nižja in znaša 0,8883, kar pomeni, da skoraj 11,2% celotnega odstopanja ne more biti obrazloženega s pomočjo modela.

Stopnje ustrezne natančnosti 7,035, 15,46 in 19,401 nakazujejo primernost signala za vse odzivne spremenljivke, ki merijo razmerje med signalom in motnjami. Zaželeno vrednosti razmerja so večje od 4.

Ob usklajenosti z ANOVA testom, je umestitev modela dobro obrazložila reakcije, zato ga lahko uporabimo za določanje prostora načrtovanja za vse pomembne faktorje (odstranitev ET HT, KPK in TOC).

Tako kot ANOVA rezultati kvadratnega modela so bili z uporabo programske opreme Design-Expert pridobljeni tudi ANOVA rezultati neodvisnih faktorjev (Priloga B). Vrednosti Prob>F manjše od 0,05 nakazujejo, da ima ta faktor znaten vpliv na odziv. Kot je razvidno iz preglednice 9 imajo vsi faktorji znaten vpliv na vse spremenljivke odzivov.

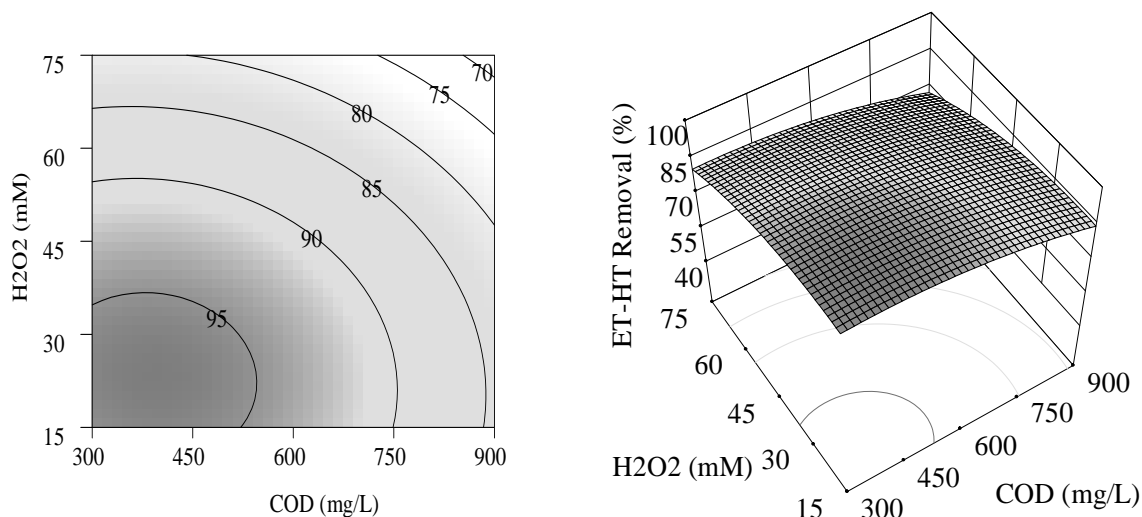
Na eni strani je reakcijski čas najpomembnejši faktor pri odstranjevanju ET HT, medtem, ko je manj pomembna začetna vrednost KPK. Na drugi strani pa je pri odstranjevanju KPK poleg reakcijskega časa seveda pomembna tudi začetna vrednost KPK. Pri odstranjevanju TOC imata prav tako pomembnejšo vlogo reakcijski čas ter začetna KPK vrednost. Pozabiti ne smemo pa tudi na vrednosti H₂O₂, saj imajo prav tako ves čas znaten vpliv, le da so te vrednosti nekoliko višje kot pri preostalih dveh spremenljivkah.

4.2.1 Prikaz ustreznih površin in meja za odstranjevanje ET HT, KPK in TOC

3D prikaze ustreznih površin in 2D prikaze meja predvidenih odzivov sem pridobil s programom Design-Expert. Ta program temelji na modelu polinomnih funkcij, s katerimi se oceni spremembe ustreznih površin. Interakcije med spremenljivkami odziva in parametri procesa se lahko razumejo s pomočjo prikazov, ki sledijo (slika 6-8). Ker model izpostavlja tri dejavnike za vsak diagram, je en izmed njih vedno predstavljen kot konstanta, medtem ko se preostala dva gibata v eksperimentalnem območju.

4.2.1.1 Vpliv začetnih koncentracij H_2O_2 in KPK na odstranjevanje ET HT

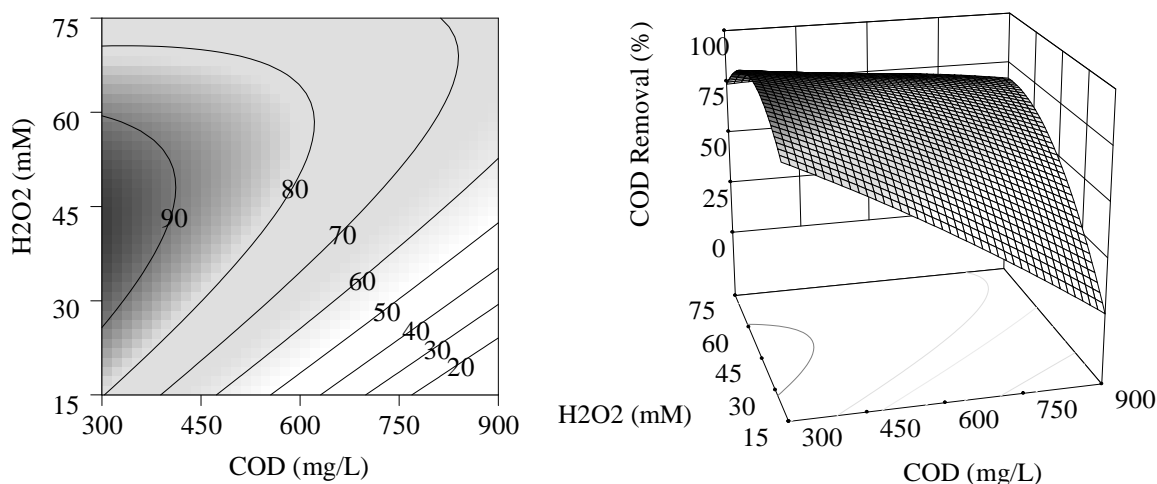
Učinkovitost odstranitve ET HT je predstavljena kot funkcija začetne koncentracije H_2O_2 in KPK, medtem ko je reakcijski čas bil ohranjen kot konstanta pri 20 minutah. Najnižja učinkovitost (70%) je dosežena, ko so izbrane spremenljivke v območju njihovih maksimalnih vrednosti. Največja (95%) pa, ko so spremenljivke v območju njihovih minimalnih vrednosti. Ker je bila dosežena relativno visoka učinkovitost (70-95%) pod vsemi pogoji lahko sklepamo, da spremembe izhodiščnih vrednostih H_2O_2 in KPK v izbranem območju niso tako pomembne kot drugi pogoji.



Slika 6: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanja ET HT kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri reakcijskem času 20 min.

4.2.1.2 Vpliv začetnih koncentracij H_2O_2 in KPK na odstranjevanje KPK

Na tem mestu je prikazana interakcija izhodiščne koncentracije H_2O_2 z izhodišnimi vrednostmi KPK pri konstantnem reakcijskem času 60 minut. Ko izhodiščni koncentraciji H_2O_2 in KPK upadata, se odstotek učinkovitosti odstranitve KPK veča. Učinkovitost odstranjevanja KPK upada z naraščanjem izhodiščne vrednosti KPK. Optimalne koncentracije H_2O_2 so bolj razvidne pri nizkih izhodiščnih koncentracijah KPK, medtem ko so potrebne višje vrednosti koncentracij H_2O_2 za doseganje istega učinka odstanjevanja KPK pri povišanih začetnih vrednostih KPK. Najvišja dosežena odstotka odstranitve KPK po 60-minutni fotokemijski obravnavi znašata ob izhodiščnih vrednostih 300 mg/l KPK in 37,35 mM H_2O_2 95% ter ob izhodiščnih vrednostih 900 mg/l KPK in 60 mM H_2O_2 71%. V nekaterih primerih lahko dosežemo tudi 80 % odstranitev, pri minimalni začetni vrednosti KPK in minimalni ali maksimalni koncentraciji, H_2O_2 . Z višanjem izhodiščne KPK se H_2O_2 interval za doseganje iste učinkovitosti (80%) spreminja funkcionalno. Za izhodiščno KPK, ki znaša 300 mg/l, je možno doseči več kot 90% učinkovitost odstranjevanja KPK.



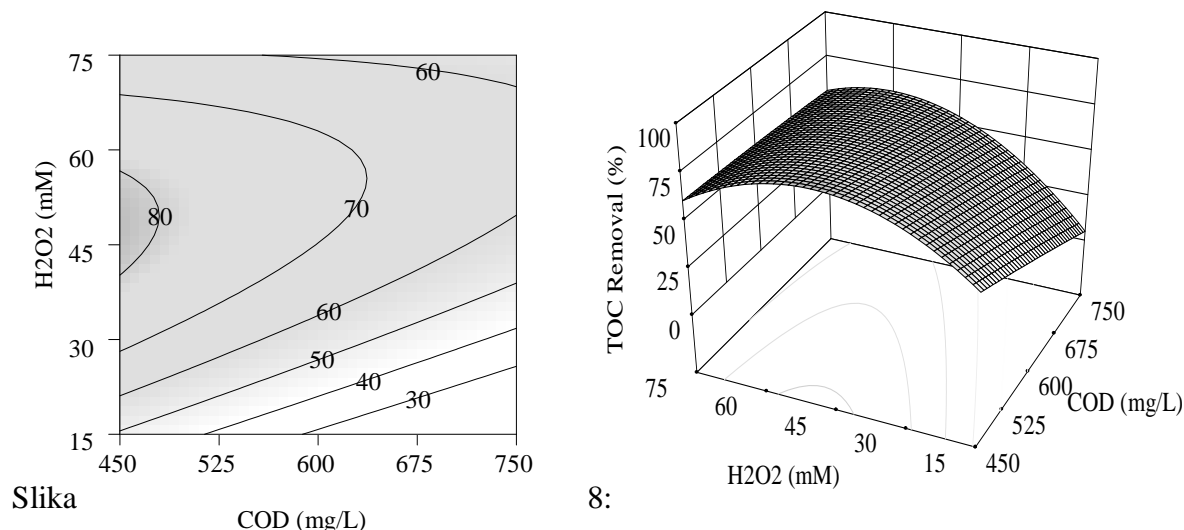
Slika 7: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanje KPK kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri reakcijskem času 60 min.

4.2.1.3 Vpliv začetnih koncentracij H_2O_2 in KPK na odstranjevanje TOC

Učinkovitost odstranjevanja TOC, kot funkcije izhodiščnih koncentracij KPK in H_2O_2 pri konstantnem reakcijskem času 60 minut, je prikazana na sliki 8. Kot je razvidno iz prikaza mejnih ter ustreznih površin, je odstranitev TOC dosegla svoj vrhunec pri izhodiščni vrednosti H_2O_2 45 mM. V primerih, ko so začetne vrednosti koncentracij KPK višje od 600 mg/l, je

odstranitev TOC vedno več kot 30%. Kadar pa je izhodiščni H_2O_2 blizu svojega minimuma (15-25 mM) in je koncentracija KPK nad 600 mg/l, odstranitev TOC doseže svoj minimum pod 30%.

Odstranitev TOC kljub optimalni izhodiščni vrednosti H_2O_2 (45,2 mM) pri 60-minutni fotokemijski obravnavi nikoli ne preseže 88%.



Slika 8: Prikaz meja in ustreznih površin za odstranjevanje TOC kot funkcije izhodiščnih koncentracij H_2O_2 in KPK pri reakcijskem času 60 min.

4.2.3 Optimizacija H_2O_2 /UV-C postopka za ET HT kationsko PAS

En izmed glavnih namenov RSM je iskanje optimalnih pogojev za pridobitev zelenih odzivov. V primeru številnih odzivov model išče niz operacijskih pogojev, ki maksimizirajo vse odzive, ali pa jih vsaj obdržijo v zelenih območjih (Myers and Montgomery, 2002). V mojem primeru so optimalne vrednosti procesnih parametrov bile pridobljene s pomočjo modula, ki je del programa Design-Expert, pri čemer se je uporabila približevalna funkcija odstranjevanja ET HT, KPK in TOC. Za optimizacijo postopka so bili želeni cilji učinkovite odstranitve ET HT, KPK in TOC nastavljeni na maksimiziranje, kar nas pripelje do najučinkovitejših rezultatov ob upoštevanju, da so bili začetni parametri koncentracije H_2O_2 ter reakcijskih časov nastavljeni tako, da ostanejo v zelenem območju. Rezultati optimizacije neodvisnih procesnih parametrov so bili pridobljeni na osnovi začetnih vrednostih KPK (obremenitve organskega onesnaženja).

Optimizirane spremenljivke z začetnimi vrednostmi KPK 300, 450, 600, 750 in 900 mg/l ter učinkovitost odstranjevanja, ki je bila dosežena pod temi optimalnimi pogoji, so prikazane v preglednici 10. V enem primeru so optimizirane spremenljivke izračunane za delno oksidacijo, v drugem pa za popolno oksidacijo in mineralizacijo. Ker je testna snov ET HT odstranljiva veliko hitreje kot organski ogljik prisoten v parametrih KPK in TOC, so primerni optimalni reakcijski časi podani v oklepajih. Ostale vrednosti v oklepajih predstavljajo rezultate, ki jih je napovedal program.

Preglednica 10: Optimizirane spremenljivke in učinek odstranjevanja za delno (do) in popolno oksidacijo (po).

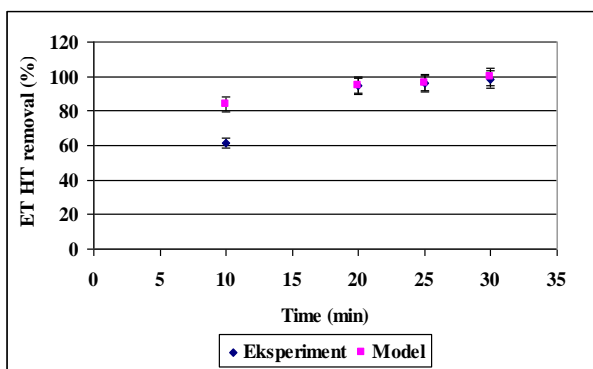
KPK₀ (mg/L)	H₂O₂ opt. (mM)	t_r opt. (min)	Odstranitev ET HT (%) Eksp. (Model)	Odstranitev KPK (%) Eksp. (Model)	Odstranitev TOC (%) Eksp. (Model)
300-po	37,35	67 (20)	97 (94)	95 (96)	100 (99)
450-do	30	40 (20)	95 (95)	57 (64)	39 (52)
450-po	45,2	75 (20)	95 (93)	96 (98)	93 (97)
600-do	34,3	60 (20)	91 (93)	71 (70)	58 (61)
750-do	50	70 (25)	95 (92)	84 (76)	73 (69)
900-do	60	90 (30)	95 (90)	92 (80)	88 (75)

Kot je razvidno iz preglednice znaša v primeru delne oksidacije z začetno vrednostjo KPK 600 mg/l optimalna vrednost H₂O₂ 34,3 mM, reakcijski čas pa je 60 minut. Pod temi optimalnimi pogoji dosežemo po napovedi programa 93% učinkovitost odstranjevanja ET HT, 70% KPK in 61% TOC. Na eni strani se v primeru nižjih začetnih koncentracij KPK (450 mg/l) znižajo tudi optimalne koncentracije H₂O₂. Na drugi strani pa, ko se začetna vrednost KPK raztopine poveča do 750 mg/l in 900 mg/l, se poveča tudi optimalna koncentracija H₂O₂, kar pomeni, da bolj obremenjene odpadne vode zahtevajo povišane koncentracije reagenta, za doseganje maksimalne učinkovitosti čiščenja, kot je odstranjevanje ET HT, KPK in TOC.

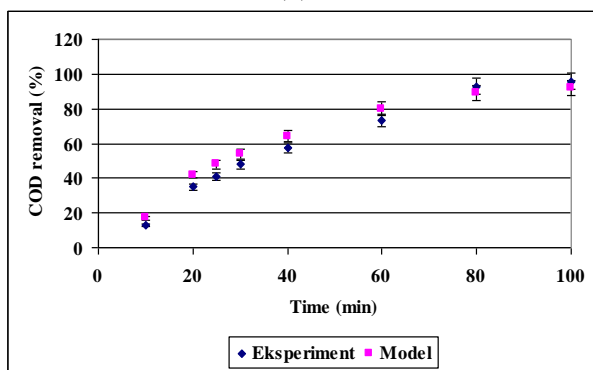
V primeru popolne oksidacije in mineralizacije se narava optimiziranih spremenljivk obnaša enako kot pri delni oksidaciji. Kadar je zaželena popolna oksidacija, so optimalne koncentracije H₂O₂ v primerjavi z delno oksidacijo temu primerno višje.

4.2.4 Potrditev modela

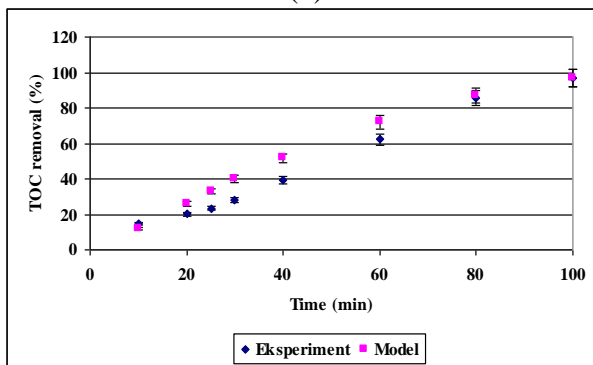
Eksperimentalno, pod optimalnimi pogoji pridobljeni rezultati učinka odstranitve ET HT kationske PAS s pomočjo H₂O₂/UV-C oksidacije za delno in popolno oksidacijo so bili z namenom potrditve veljavnosti optimizacijskega postopka primerjani z vrednostmi napovedanimi s strani modela. Po en primer delne (graf. 3) in popolne (graf. 4) oksidacije sta prikazana v nadaljevanju, preostali rezultati pa so predstavljeni v prilogi C. Podaljšani robovi točk predstavljajo sprejemljiva odstopanja (5%) med eksperimentalnimi rezultati in rezultati, ki jih je napovedal model, in označujejo območje veljavnosti rezultatov.



(a)

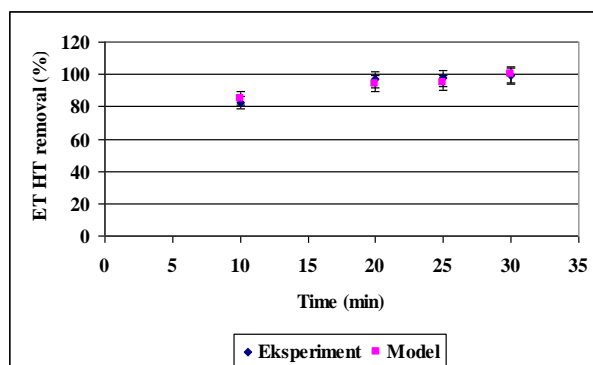


(b)



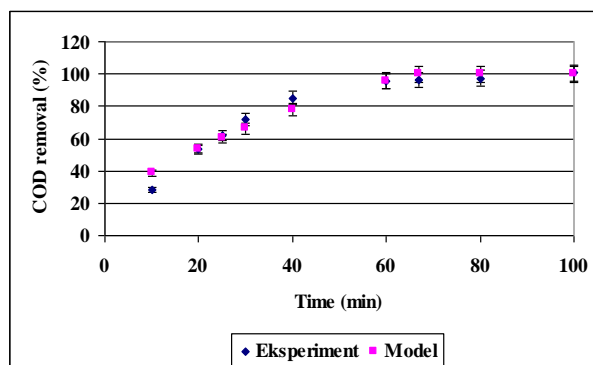
(c)

Grafikon 3: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC(c) pri delni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 450 mg/l KPK, 30 mM H₂O₂, tr=100 min.

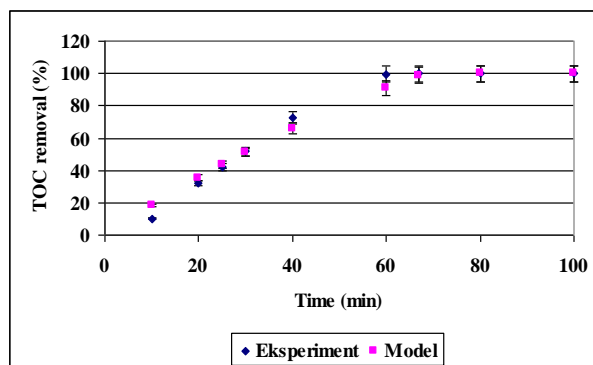


(a)

Grafikon 4: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri popolni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 300 mg/l KPK, 37,35 mM H_2O_2 , $t_r=100$ min.



(b)

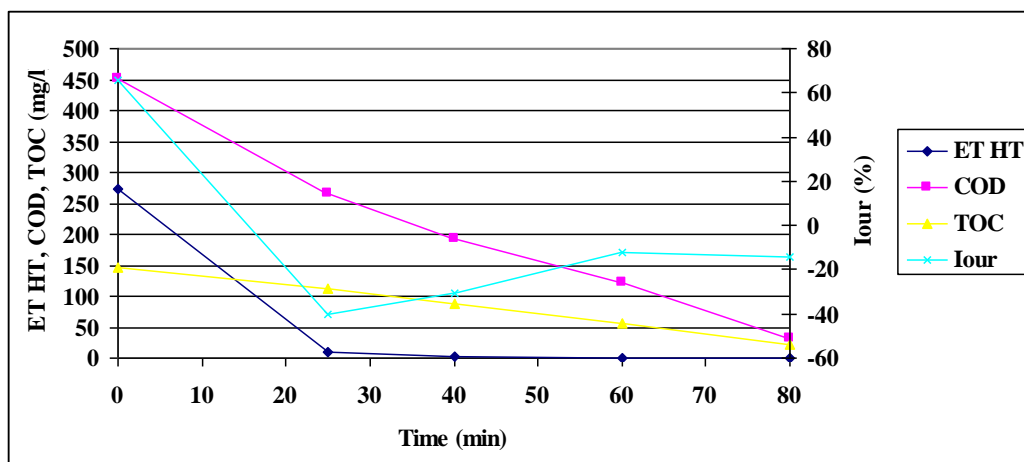


(c)

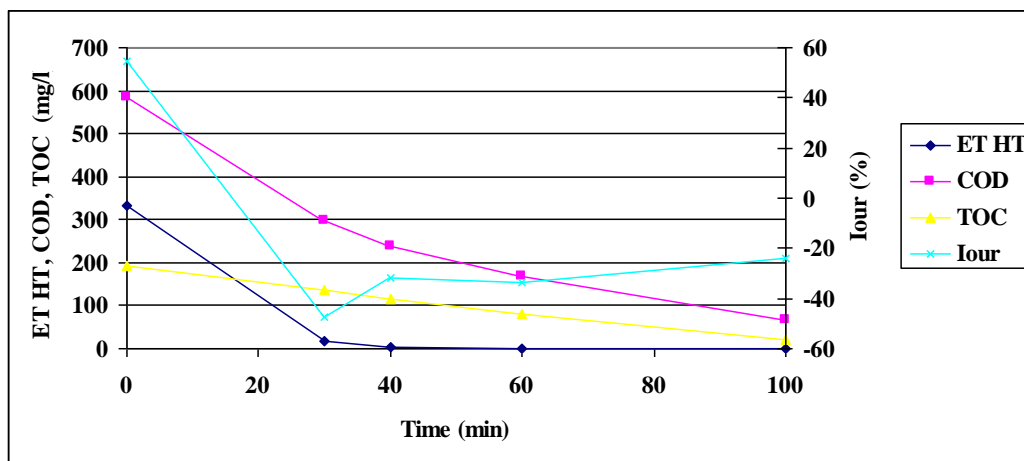
Kot je razvidno iz grafikonov, so si dejanske in predvidene vrednosti učinkov odstranjevanja tako pri delni kot pri popolni oksidaciji med seboj blizu. To pomeni, da so bile optimalne vrednosti učinka odstranjevanja, ki jih je ocenil empirični model, uspešno potrjene z dodatnimi eksperimentalnimi rezultati in to ob različnih intervalih merjenja. Ti rezultati nam med drugim tudi povejo, da nam optimizacija z uporabo RSM, ki temelji na CCD, lahko prihrani čas in trud s predvidevanjem optimalnih pogojev maksimalne učinkovitosti. Z odmikanjem predvidenih pogojev od sredinskih vrednosti (600 mg/l), v smeri proti mejam modela (900 mg/l), lahko pričakujemo večja odstopanja, saj so izračuni na mejnih vrednostih pogojev manj natančni.

4.3 Rezultati inhibicije aktivnega blata $H_2O_2/UV-C$ predobravnavanih raztopin ET HT

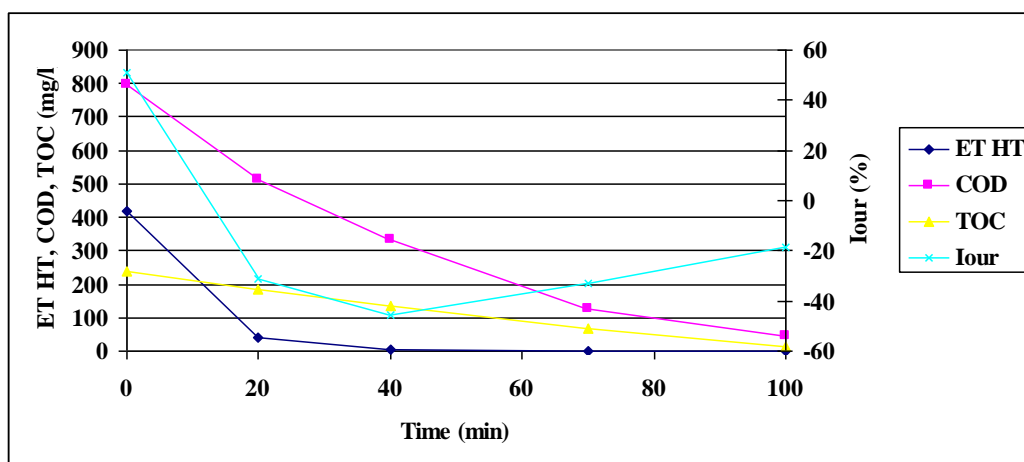
Fotokemijsko delno oksidirani vzorci ET HT z različnimi izhodiščnimi vrednostmi KPK in reakcijskimi pogoji, opisanimi v poglavju 4.2.4, so bili v skladu s standardom ISO 8192 nadalje vključeni v eksperimente inhibicije aktivnega blata. Grafikoni 9-12 predstavljajo vrednosti inhibicije hitrosti porabe kisika $I_{OUR}(\%)$, ki so bile pridobljene med 30-minutnim inkubacijskim časom in sicer za začetne koncentracije KPK 450 mg/l, 600 mg/l, 750 mg/l in 900 mg/l.



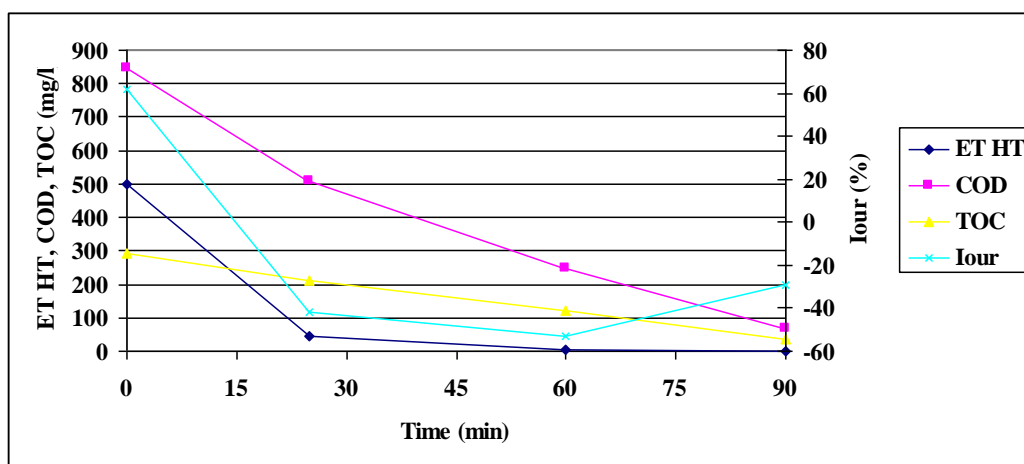
Grafikon 5: Krivulja I_{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 450 mg/l KPK, 30 mM H_2O_2 , $t_r=80$ min.



Grafikon 6: Krivulja I_{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 600 mg/l KPK, 34,3 mM H_2O_2 , $t_r=100$ min.



Grafikon 7: Krivulja I_{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 750 mg/l KPK, 50 mM H_2O_2 , $t_r=100$ min.



Grafikon 8: Krivulja I_{OUR} (%) s pripadajočimi koncentracijami (mg/l) ET HT, KPK in TOC z začetnimi vrednostimi 900 mg/l KPK, 60 mM H_2O_2 , $t_r=90$ min.

Očitno je razvidna vzporedna odvisnost med $I_{OUR}(\%)$ in odstranitvijo ET HT. Obe vrednosti vpadata do točke, ko ET HT sestavina izgine. Od te točke dalje začne krivulja inhibicije ponovno počasi naraščati, kar je lahko posledica tvorjenja medvrst, ki imajo lahko toksične lastnosti in se pojavijo po razgradnji osnovne spojine ET HT. Približno 15 minut po odstranitvi ET HT padejo tudi vrednosti KPK pod standardizirano mejo 200 mg/l. Na tej točki se eksperiment lahko ustavi, saj so bili doseženi vsi željeni pogoji.

V vseh primerih je imela predobravnavna vzorcev ugodne učinke. To dokazuje dejstvo, da odstotek inhibicije hitro pade v negativno območje, ali pa se drastično zniža po fotokemijski predobravnavi vzorcev. To pomeni, da so mikroorganizmi sposobni razgraditi organski

material oz., da je toksičnost organskih spojin znižana do te mere, da ne vpliva več na mikroorganizme.

4.4 Poraba električne energije

Zaradi predobravnavne vzorcev s pomočjo UV-C žarnice je potrebna velika količina energije, zato je treba vzeti v razmislek tudi porabo električne energije. Z ekonomskega vidika je tako izredno pomembna modra izbira postopka. V primeru, da stroške električne energije izračunamo vnaprej, se lahko odločimo, ali bomo izvedli popolno oksidacijo s H₂O₂/UV-C postopkom ali pa bomo izbrali delno oksidacijo, ki pa za doseganje iste učinkovitosti zahteva še dodatno biološko obravnavo. Za primer porabe električne energije sta v nadaljevanju predstavljena dva izračuna. Prvi predstavlja porabo elektrike za postopek popolne oksidacije, drugi pa za delno oksidacijo, pri čemer sta v obeh primerih bili začetni koncentraciji KPK 450 mg/l. Pri popolni oksidaciji je eksperimentalni čas določen s 100% odstranitvijo ET HT, KPK in TOC. Delna oksidacija pa je opravljena, ko je odstranjen celoten ET HT, vrednost koncentracije KPK pa mora znašati manj kot 200 mg/l.

Enačba za izračune električne energije:

$$EE = P * \frac{tr}{Vr} \quad (46)$$

Kjer je:

P ... električna moč žarnice (40W),

tr ... eksperimentalni čas,

Vr ... prostornina reaktorja (1900 ml).

Rezultati so podani za količino kW električne energije, ki je potrebna za obravnavo 1m³ odpadne vode.

- Primer porabe pri popolni oksidaciji: 450 mg/l KPK, 45,2 mM H₂O₂, tr=80 min.

$$EE = \frac{40W * 80min}{1,9l * 60min} = 28kW/m^3 \quad (47)$$

- Primer porabe pri delni oksidaciji: 450 mg/l KPK, 30 mM H₂O₂, tr=40min.

$$EE = \frac{40W * 40min}{1,9 l * 60min} = 14kW/m^3 \quad (48)$$

Količina električne energije za delno oksidacijo (14kW) je natančno polovična količina energije, potrebne za popolno oksidacijo. To je pomemben podatek pri izbiri ustreznega postopka. Na eni strani imamo zaradi nižje porabe električne energije cenejši postopek, na drugi strani pa moramo upoštevati dejstvo, da pri postopku popolne oksidacije ne nastanejo stroški biološke obravnave kot pri delni oksidaciji. Za dokončno odločitev je treba napraviti nadaljnje raziskave glede stroškov, povezanih z obratovanjem biološkega reaktorja.

5 POVZETEK REZULTATOV

Kationske PAS oz. kvarterne amonijeve spojine se, zaradi njihove narave, s konvencionalnimi postopki čiščenja odpadnih voda ne morejo učinkovito razgraditi. Z namenom preprečitve negativnih vplivov njihovega izpusta v okolje so v preteklosti bili uporabljeni številni kemijski in fizikalno kemijski postopki. Med njimi je H₂O₂/UV-C oksidacija kot NOP bila deležna veliko pozornosti na račun visoke stopnje oksidacije osnovnega organskega materiala ET HT, enostavnosti operiranja ter relativno nizkih operacijskih stroškov. S to fotokemijsko predobravnavo je mogoče znižati organsko obremenitev vzorcev do te mere, da se lahko vključijo v nadaljnje biološko čiščenje. Brez primerne predobravnave bi ET HT PAS predstavljala toksično grožnjo mikroorganizmom.

Upoštevajoč to dejstvo je v prvem delu te naloge predstavljena toksičnost surovih neobravnavanih vzorcev ET HT raztopin z različnimi začetnimi koncentracijami KPK (300-900 mg/l). Rezultati, ki so bili preračunani v odstotek inhibicije hitrosti porabe kisika za različne eksperimentalne čase (15-180 min), so ponovno predstavljeni v nadaljevanju. Iz teh rezultatov je bila pridobljena tudi vrednost EC₅₀ (100,898 mg/l) pri 15-minutnem eksperimentalnem času, ki nam poda koncentracijo ET HT, katera povzroči 50% inhibicijo.

V naslednjem koraku je bil uporabljen na CCD utemeljen postopek RSM za določitev eksperimentalnih pogojev, pri katerih bi dosegli optimalne rezultate obravnave vzorcev s fotokemijskim H₂O₂/UV-C postopkom. Poleg tega je bil izpeljan tudi testni postopek analize varianc (ANOVA), ki je bil uporabljen za potrditev statistične pomembnosti in ustreznosti vzpostavljenega kvadratnega modela ustreznih površin. V nadaljevanju so prikazani rezultati:

- F vrednosti modela 5,3 za odstotek odstranitve ET HT, 26,08 za odstotek odstranitve KPK in 42,16 za odstotek odstranitve TOC izkazujejo, da obstajajo le 2,76%, 0,04% in 0,01% verjetnost, da bi se tako visoka F vrednost modela pojavila zaradi prisotnosti motenj.
- Vrednosti verjetnosti (Prob>F) 0,0276, 0,0004 in 0,0001 nam povejo, da so vsi modeli primerni za odstranjevanje vseh ključnih faktorjev (ET HT, KPK in TOC).
- Najvišja vrednost R² učinkovitosti odstranitve TOC priča, da le 1,56% celotnega odstopanja ne more biti predstavljenega z empiričnim modelom, kar izraža zelo dobro

ujemanje kvadratov. V primeru odstranitve ET HT je R² vrednost relativno nižja in znaša 0,8883, kar pomeni, da skoraj 11,2% celotnega odstopanja ne more biti obrazloženega s pomočjo modela.

- Stopnje ustrezne natančnosti 7,035, 15,46 in 19,401 nakazujejo primernost signala za vse odzivne spremenljivke, ki merijo razmerje med signalom in motnjami.

3D prikaze ustreznih površin in 2D prikaze meja, ki predstavljajo razmerja ali interakcije spremenljivk odziva in procesnih parametrov, sem pridobil s programom Design-Expert. Podani so rezultati vplivov začetnih vrednosti koncentracij H₂O₂ in KPK na odstotek odstranitve ET HT, KPK in TOC:

- Vpliv začetnih koncentracij H₂O₂ in KPK na odstranjevanje ET HT:
Najnižja učinkovitost (70%) je dosežena, ko so izbrane spremenljivke v območju njihovih maksimalnih vrednosti. Največja (95%) pa, ko so spremenljivke v območju njihovih minimalnih vrednosti.
- Vpliv začetnih koncentracij H₂O₂ in KPK na odstranjevanje KPK:
Optimalne koncentracije H₂O₂ so bolj razvidne pri nizkih izhodiščnih koncentracijah KPK, medtem ko so potrebne višje vrednosti koncentracij H₂O₂ za doseganje iste učinkovitosti odstanjevanja KPK pri povišanih začetnih vrednostih KPK. Najvišja dosežena odstotka odstranitve KPK po 60 minutni fotokemijski obravnavi znašata ob izhodiščnih vrednostih 300 mg/l KPK in 37,35 nM H₂O₂ 95% ter ob izhodiščnih vrednostih 900 mg/l KPK in 60 mM H₂O₂ 71%.
- Vpliv začetnih koncentracij H₂O₂ in KPK na odstranjevanje TOC:
Odstranitev TOC doseže svoj vrhunec pri izhodiščni vrednosti H₂O₂ 45 mM. V primerih, ko so začetne vrednosti koncentracij KPK višje od 600 mg/l, je odstranitev TOC vedno več kot 30%. Kadar pa je izhodiščni H₂O₂ blizu svojega minimuma (15-25 mM) in je koncentracija KPK nad 600 mg/l, odstranitev TOC doseže svoj minimum pod 30%.

Eksperimentalno, pod optimalnimi pogoji pridobljeni rezultati učinka odstranitve ET HT kationske PAS s pomočjo H₂O₂/UV-C oksidacije za delno in popolno oksidacijo, so bili z namenom potrditve veljavnosti optimizacijskega postopka primerjani z vrednostmi napovedanimi s strani modela:

- Dejanske in predvidene vrednosti učinkov odstranjevanja so si pri delni oksidaciji med seboj blizu, kar pomeni, da so bile optimalne vrednosti učinka odstranjevanja, ki jih je ocenil empirični model, uspešno potrjene z dodatnimi eksperimentalnimi rezultati, in to ob različnih intervalih merjenja. Ti rezultati nam med drugim tudi povejo, da nam optimizacija z uporabo RSM, ki temelji na CCD, lahko prihrani čas in trud s predvidevanjem optimalnih pogojev maksimalne učinkovitosti.

Fotokemijsko delno oksidirani vzorci ET HT z različnimi izhodiščnimi vrednostmi KPK in reakcijskimi pogoji so bili v skladu s standardom ISO 8192 nadalje vključeni v eksperimente inhibicije aktivnega blata. Rezultati so predstavljeni kot vrednosti inhibicije hitrosti porabe kisika $I_{OUR}(\%)$, ki so bile pridobljene med 30-minutnim inkubacijskim časom, in sicer za začetne koncentracije KPK 450 mg/l, 600 mg/l, 750 mg/l in 900 mg/l:

- Vrednosti $I_{OUR}(\%)$ in učinka odstranitve ET HT vzporedno padata do točke, ko ET HT sestavina izgine. Približno 15 minut po odstranitvi ET HT padejo tudi vrednosti KPK pod standardizirano mejo 200 mg/l. Na tej točki se eksperiment lahko ustavi, saj so bili doseženi vsi želeni pogoji.

Osnovni izračuni porabe električne energije za delno (450 mg/l KPK, 30 mM H_2O_2 , $t_r=40$ min) in popolno (450 mg/l, 45,2 mM H_2O_2 , $t_r=80$ min) oksidacijo vzorcev nam pomagajo pri izbiri ustreznega postopka, ko se moramo ozirati na ekonomski vidik:

- Količina električne energije za delno oksidacijo (14kW) je natančno polovična količina energije, potrebne za popolno oksidacijo. To je pomemben podatek pri izbiri ustreznega postopka. Na eni strani imamo zaradi nižje porabe električne energije cenejši postopek, na drugi strani pa moramo upoštevati dejstvo, da pri postopku popolne oksidacije ne nastanejo stroški biološke obravnave kot pri delni oksidaciji.

6 ZAKLJUČEK

V diplomski nalogi sem predstavil PAS, ki so prisotne na vseh področjih zasebnega ter tehnološkega življenja. Njihova vsesplošna prisotnost je odraz njihovih fizikalno kemijskih lastnosti, med katerimi je najbolj osnovna in hkrati morda tudi najpomembnejša njihova bipolarnost, ki razdeljuje vsako molekulo PAS na hidrofilni in hidrofobni del. Poudariti pa je treba tudi njihovo sposobnost zniževanja površinskih napetosti med različnimi fazami (tekočina – tekočina, tekočina – plini, tekočina – trdi delci).

Posledica njihovih uporabnih lastnosti sta njihova nepogrešljivost v številnih industrijskih panogah in vedno večja potrošnja ter povpraševanje po izdelkih, katerih poglavitna sestavina so prav PAS. Tem dejstvom pa seveda sledi tudi vzporedna rast njihove proizvodnje, ki je leta 2008 znašala 13000 kiloton, za leto 2022 pa je napovedana proizvodnja v obsegu več kot 24000 kiloton.

Problem se pojavi, ko izdelki, ki vsebujejo te snovi, oz. te snovi same enkrat opravijo svojo nalogo in pride čas za njihov odstranitev v naravno okolje. Glede razgradnje, vplivov in posledic površinsko aktivnih snovi na različne ekosisteme, so bile opravljene številne študije, saj enormne količine, ki vstopajo v okolje, zagotovo za sabo puščajo neko sled. Tako se je ugotovilo, da mnoge PAS vplivajo toksično na mikroorganizme, kar se kaže v upadanju njihove rasti, vse do odmrtnosti. Ker pa je v naravi vse povezano, se posledično začnejo kazati negativni vplivi tudi pri višje razvitih vrstah in nazadnje tudi pri ljudeh. Poleg tega je bilo ugotovljeno, da določene PAS lahko direktno povzročajo raznovrstne negativne posledice pri ljudeh (od iritacije kože pa vse do rakotvornih lastnosti). Poznavanje lastnosti posamezne PAS, še posebej njihove biorazgradljivosti, je ključnega pomena za izbiro primernih postopkov njihove obravnave ter posledično omogočanje vključevanja teh snovi v okolje.

Na tem mestu nam je postalo jasno, da konvencionalni postopki čiščenja voda, kot so biološke čistilne naprave, niso nujno primerni za obravnavo voda, ki so obremenjene s površinsko aktivnimi snovmi. Zato je za namen razgradnje biološko nerazgradljivih snovi treba poiskati druge postopke.

NOP so se izkazali kot učinkovit način predobrnave toksičnih površinsko aktivnih snovi. V tej študiji so opisani številni postopki, sam pa sem za odstranjevanje kationske snovi ET HT

uporabil postopek H₂O₂/UV-C. Ob prisotnosti H₂O₂ in UV-sevanja je mogoče dokaj enostavno doseči delno ali popolno oksidacijo organskih onesnažil, kot so PAS. Ugotovitve so pokazale, da je toksične matične snovi mogoče razgraditi do te mere, da je lahko aplicirano biološko čiščenje (rezultati so prikazani in komentirani v predhodnih poglavjih). To ima poseben pomen pri ekonomskem vidiku uporabe postopkov, ki so znani kot energetsko potratni. Omeniti je še treba, da so nekateri produkti delne razgradnje lahko še bolj toksični kot njihova matična snov, zato je potrebno dobro poznavanje procesov razgradnje posameznih snovi.

Uporaba naprednih oksidacijskih postopkov močno vpliva na stroškovno plat čiščenja, saj se je treba zavedati, da so količine onesnažene vode, ki vsebuje PAS lahko zelo velike (nekaj 10000 m³), kar predstavlja poglobitno omejitev pri uporabi omenjenih postopkov. Eno so v laboratoriju opravljeni poskusi, kjer se uporabljajo vzorci po nekaj 10 ml obremenjene vode, drugo pa je realnost.

Rešitve se pojavljajo z vse večjo primernostjo tako imenovanih bio površinsko aktivnih snovi, ki same po sebi ne predstavljajo takšne obremenitve okolja, kot to velja za sintetične vrste. Mislim, da bi veliko pripomogla tudi večja vsesplošna ozaveščenost ljudi glede vplivov na okolje, ki jih lahko povzročajo izdelki, ki se prevečkrat uporabljajo brez ozira na posledice. Industrija sama bo vedno sledila le dobičku, kar pogosto pomeni ignoriranje okoljevarstvenih interesov, zato je na strani institucij na državnem in mednarodnem nivoju, da prevzamejo odgovornost in pripravijo oz. dopolnijo ustrezne ukrepe za urejanje, kontrolo in določanje dopustnih meja izpustov na področju tovrstnih kemikalij, in s tem nekako omejijo proizvodnjo na okolju bolj prijazne izdelke. Ne glede na hitrost ali okornost sprejemanja učinkovitih ukrepov ostaja dejstvo, da se bo današnja družba morala kmalu prilagoditi določenim spremembam, če želimo zanamcem zapustiti okolje, ki bo zagotavljalo vsaj isto, če že ne boljšo kvaliteto bivanja, kot jo imamo mi.

VIRI

Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D.W. 2002. Advanced oxidation of reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.* 36: 1143-1154.

Alim, M.A. in sod. 2008. Enzymatic transesterification of fractionated rice bran oil with conjugated linoleic acid: Optimization by response surface methodology. *LWT-Food Science and Technology* 41: 764–770.

Barthelemy, H.A.N. in sod. 2012. An approach-based on response surfaces method and ant colony system for multi-objective optimization. V: Aziz, F.A. (ur.). *A case study, Manufacturing system*. InTech; 448 str.

cdn.intechopen.com/pdfs-wm/36404.pdf (Pridobljeno 15.10.2015)

Baş, D. in Boyacı, I. H. 2007. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 78: 836–845.

Belgiorno, V. (ur.), Naddeo, V. (ur.), Rizzo, L. (ur.) 2010. *Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes (AOP's)*. Italija, Sanitary environmental engineering division: 268 str.

Carley, K. M. in sod. 2004. *Response surface methodology*. ZDA. CASOS technical report; 26 str.

Ceylan, H. in sod. 2008. An approach for prediction of optimum reaction conditions for laccase-catalyzed bio-transformation of 1-naphthol by response surface methodology (RSM). *Bioresource Technology* 99: 2025–2031.

Chen, Y. 2014. *Sorption, behavior and acute toxicity of cationic surfactants in the aquatic environment*. Utrecht. Utrecht University, Institute for risk assessment science; 168 str.

Chan, I. C. Y. 2013. *Anaerobic digestion of dairy manure using the microwave hydrogen peroxide advanced oxidation process*. Magisterska naloga. British Columbia, The University of British Columbia, Faculty of civil engineering: 103 f.

Cowan-Ellsberry, C. in sod. 2014. Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America. Taylor & Francis. Critical reviews in environmental science and technology 44: 1893-1993.

Crittenden, J. C. (ur.) in sod. 2005. Water treatment Principles and design (2nd edition). Združene države Amerike, John Wiley and Sons Inc., Montgomery Watson Harza: 1948 str.

Design-Expert 6.0.7. User's guide 2008.

Elshorbagy, W. (ur.), Chowdhury, R. K. (ur.) 2013. Water treatment. Croatia, InTech: 380 str.
www.intechopen.com/books/water-treatment

Farn, J. R. (ur.) 2006. Chemistry and technology of surfactants. Velika Britanija. Blackwell Publishing; 315 str.

Getoff, N. 1996. Radiation-induced degradation of water pollutants – State of art. Radiat. Phys. Chem. 47: 581-593.

Gheorghe, S. in sod. 2013. Ecotoxicological behavior of some cationic and amphoteric surfactants (biodegradation, toxicity and risk assessment). V: Chamy, R. (ur.). Biodegradation – Life of science. InTech: str. 84-114.
cdn.intechopen.com/pdfs-wm/43968.pdf

Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Ozone: Sci. Eng. 9: 335-352.

Goi, A. 2005. Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation. Doktorska disertacija. Tallinn, Tallinn University of Technology, Faculty of Chemical and materials Technology: 170 f.

Granato, D. in sod. 2014. The use and importance of design of experiments (DOE) in process modeling in food science and technology. V: Granato, D. (ur.) in Ares, G. (ur.). Mathematical and statistical methods in food science and technology 1st ed.. John Wiley & Sons; 536 str.

Haaland, P. D. 1989. Design in biotechnology. ZDA. Dekker: 259 str.

Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H. 2010. Advanced oxidation processes. KWR watercycle research institute, Techneau: 46 str.

Holmberg, K. in sod. 2002. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley and Sons; 545 str.

International standard ISO 6060: 1989. Water quality – Determination of chemical oxygen demand: 4 str.

International standard ISO 8192: 2007. Water quality — Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation: 21 str.

Khuri, A.I. in Cornell, J.A. 1987. Response Surface: Design and Analysis. ZDA. Dekker: 405 str.

Körbahtı, B. K. 2007. Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. Journal of Hazardous Materials 145: 277-286.

Körbahtı, B. K. in Rauf, M.A. 2008. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue. Chemical Engineering Journal 136, 25-30

Litter, M. I. 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. Environmental Chem 2: 325-366.

Litter, M. I., Quinci, N. 2010. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Recent patents on engineering 4: 217-241.

Liu, H. L. in Chiou, Y. R. 2005. Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. Chemical Engineering Journal 112: 173-179.

Loures, C. C. A. in sod. 2013. Avanced oxidative degredation processes: Fundamentals and Applications. International review of chemical engineering 5: 102-120.

Machulek, A. Jr. in sod. 2013. Application of different advanced oxidation processes for the degredation of organic pollutants. V: Rashed, M. N. (ur.). Rganic pollutants – Monitoring, risk and treatment. InTech: str. 141-166.

www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk...of-organic-pollutants

Madsen, T. in sod. 2001. Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Danska. Environmental project No. 615. Miljoprojekt; 35 str.

Mishra, M. in sod. 2009. Basic and potential applications of surfactants – A review. International Journal of PharmTech Research, Vol. 1, No. 4; 1354-1365.

Montgomery, D.C. 2000. Design and analysis of experiments 5th ed.. ZDA. John Wiley & Sons; 672 str.

Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 50: 59-80.

Myers, R. H. in Montgomery, D.C. 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments, 2nd ed..ZDA. John Wiley & Sons: 824 str.

OECD 2010. Guidelines for the testing of chemicals. Section 2: Effects on biotic systems. Test No. 209: Activated sludge respiration inhibition test (carbon and ammonium oxidation): 18 str.

Olkowska, E. in sod. 2014. Occurrence of surface active agents in the environment. Journal of analytical methods in chemistry, Vol. 2014: 15 str.

Perez, P. J. 2007. Combination of advanced oxidation processes with biological treatment for remediation of water polluted with herbicides. Doktorska disertacija. Barcelona, Universitat Autònoma de Barcelona, Escola de doctorat i formació continuada I al departament de química: 237 f.

Petrovic, M., Radjenovic, J., Barcelo, D. 2011. Advanced oxidation processes (AOP's) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. The holistic approach to environment 1: 63-74.

Quiroz, M. A., Bandala, E. R., Martinez-Huitle, C. A. 2011. Advanced oxidation processes (AOP's) for removal of pesticides from aqueous media. V: Stoytcheva, M. (ur.). Pesticides – Formulation, effects, fate. InTech: str. 685-730 .

www.intechopen.com/books/pesticides-formulations....from-aqueous-media

Rao, D. G. (ur.), Senthilkimar, R. (ur.), Byrne, J. A. (ur.), Feroz, S. (ur.) 2013. Wastewater treatment: Advanced Processes and technologies. Združene države Amerike, CRC Press, Taylor & Francis Group: 365 str.

Reis, R. S. in sod. 2013. Biosurfactants: Production and applications. V: Chamy, R. (ur.). Biodegradation – Life of science. InTech: str. 32-61.

cdn.intechopen.com/pdfs-wm/45092.pdf

Rust, D. in Wildes, S. 2008. Surfactants – A market opportunity study update. Omni Tech international, LTD.: 41 str.

Salager, J. L. 2012. Surfactants – Types and uses. Venezuela. Universidad de los Andes. FIRP booklet #300-A; 49 str.

Slovenski standard SIST EN 1085: 2001. Čiščenje odpadne vode – Slovar: 83 str.

Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B. in Keller, J. 2006. Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials 138: 160-168.

Tegewa 2014. The busy compounds – A short introduction to the world of surfactants: 46 str.

Tharwat, F. T. 2005. Applied surfactants – Principles and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 634 str.

Veriansyah, B., Kim, J. D. 2007. Supercritical water oxidation for destruction of toxic organic wastewaters: a review. Journal of environmental sciences 19: 513-522.

Ying, G. G. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their biodegradation products in the environment. Environment International 32; 417-431.

www.greener-industry.org.uk/pages/protecting/protecting_3_pop_up.htm (Pridobljeno 12.11.2015)

www.marketsandmarkets.com/PressRelease/surfactants.asp (Pridobljeno 12.11.2015)

SEZNAM PRILOG

PRILOGA A: Približne funkcije s kodiranimi in dejanskimi faktorji odstranjevanja ET HT, KPK in TOC.

PRILOGA B: ANOVA rezultati kvadratnega modela.

PRILOGA C: Rezultati potrditve modela.

PRILOGE

Priloga A: Približne funkcije s kodiranimi in dejanskimi faktorji odstranjevanja ET HT, KPK in TOC.

$$\text{Odstranitev ET HT (\%)} = 90.81 - 2.91 * X_1 + 5.51 * X_2 - 3.86 *$$

$$X_3 + 1.41 * X_1 * X_2 - 0.14 * X_1 * X_3 + 1.64 * X_2 * X_3 - 0.96 *$$

$$X_1^2 - 1.36 * X_2^2 - 1.25 * X_3^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2)$$

$$\text{Odstranitev ET HT (\%)} = +84.12500 - 2.95833E-003 * \text{KPK} +$$

$$1.16875 * \check{\text{Cas}} - 0.15708 * \text{H}_2\text{O}_2 + 1.88333E-003 * \text{KPK} *$$

$$\check{\text{Cas}} - 6.11111E-005 * \text{KPK} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.021833 * \check{\text{Cas}} *$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 - 4.27778E-005 * \text{KPK}^2 - 0.054500 * \check{\text{Cas}}^2$$

Kjer so, 300mg/l < [KPK] < 900mg/l; 15mM < [H₂O₂] < 75mM; 10min < [Čas] < 30min

$$\text{Odstranitev KPK (\%)} = 77.90 - 10.88 * X_1 + 14.11 * X_2 +$$

$$7.67 * X_3 - 1.04 * X_1 * X_2 + 4.59 * X_1 * X_3 + 2.74 * X_2 *$$

$$X_3 - 0.86 * X_1^2 - 3.22 * X_2^2 - 4.70 * X_3^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2)$$

$$\text{Odstranitev KPK (\%)} = 38.21250 - 0.097542 * \text{KPK} + 1.46969 * \check{\text{Cas}} +$$

$$0.62042 * \text{H}_2\text{O}_2 - 3.45833E-004 * \text{KPK} * \check{\text{Cas}} + 2.03889E-003 * \text{KPK} *$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 + 9.12500E-003 * \check{\text{Cas}} * \text{H}_2\text{O}_2 - 3.83333E-005 * \text{KPK}^2 -$$

$$8.06250E-003 * \check{\text{Cas}}^2 - 0.020889 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

Kjer so, 300mg/l < [KPK] < 900mg/l; 15mM < [H₂O₂] < 75mM; 20min < [Čas] < 100min

$$\text{Odstranitev TOC (\%)} = 69.53 - 12.26 * X_1 + 19.30 * X_2 +$$

$$7.89 * X_3 - 2.85 * X_1 * X_2 + 4.93 * X_1 * X_3 + 4.52 * X_2$$

$$* X_3 - 0.59 * X_1^2 - 2.55 * X_2^2 - 6.47 * X_3^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2)$$

$$\text{Odstranitev TOC (\%)} = 12.01875 - 0.091917 * \text{KPK} + 1.62125$$

$$* \text{Čas} + 0.89750 * \text{H}_2\text{O}_2 - 9.50000\text{E-}004 * \text{KPK} * \text{Čas} +$$

$$2.18889\text{E-}003 * \text{KPK} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.015083 * \text{Čas} * \text{H}_2\text{O}_2 -$$

$$2.61111\text{E-}005 * \text{KPK}^2 - 6.37500\text{E-}003 * \text{Čas}^2 - 0.028778 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

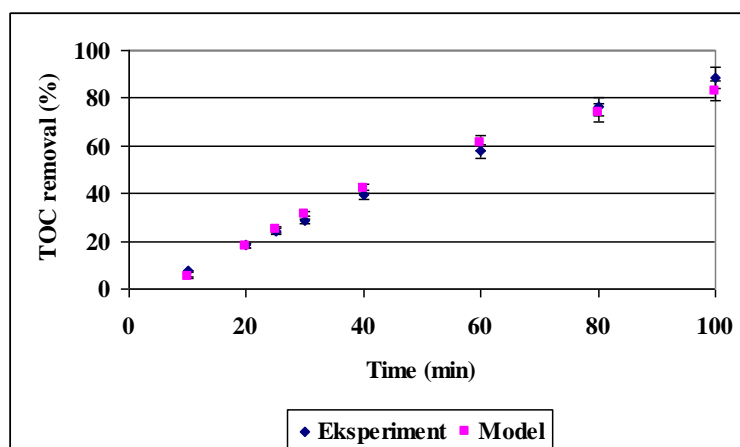
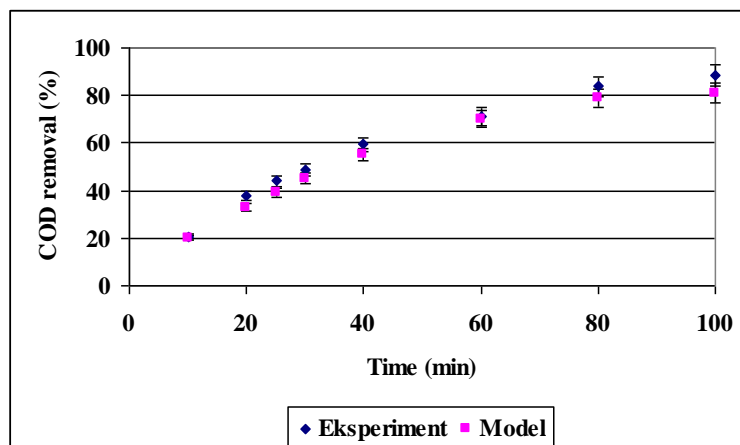
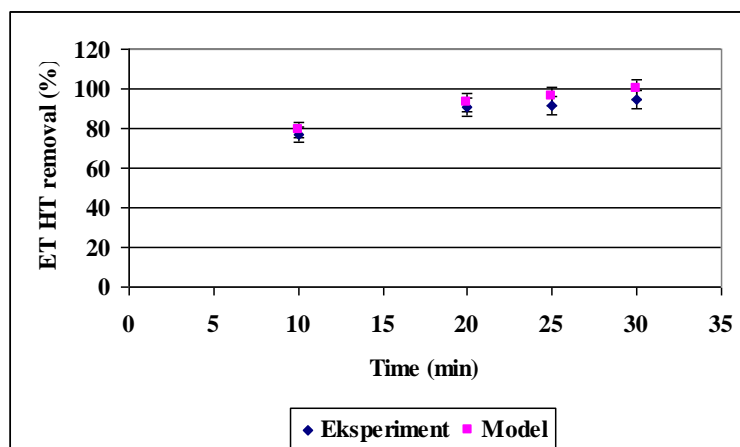
Kjer so, $300\text{mg/l} < [\text{KPK}] < 900\text{mg/l}$; $15\text{mM} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 75\text{mM}$; $20\text{min} < [\text{Čas}] < 100\text{min}$

Priloga B: Tako ANOVA rezultati kvadratnega modela kot ANOVA neodvisni parametri so bili pridobljeni s programsko opremo Design-Expert.

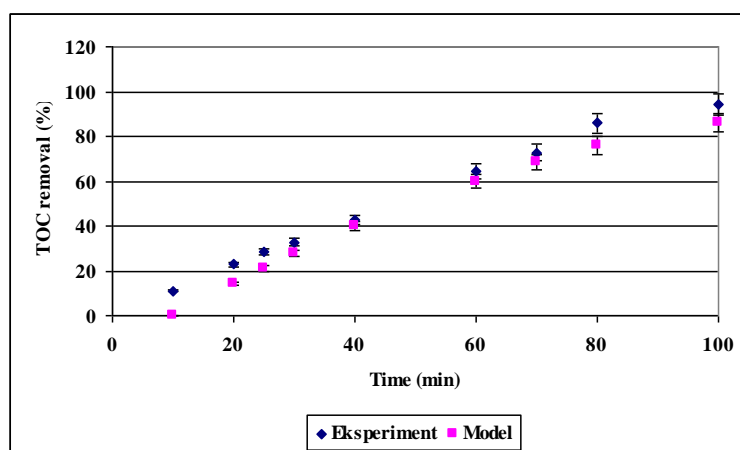
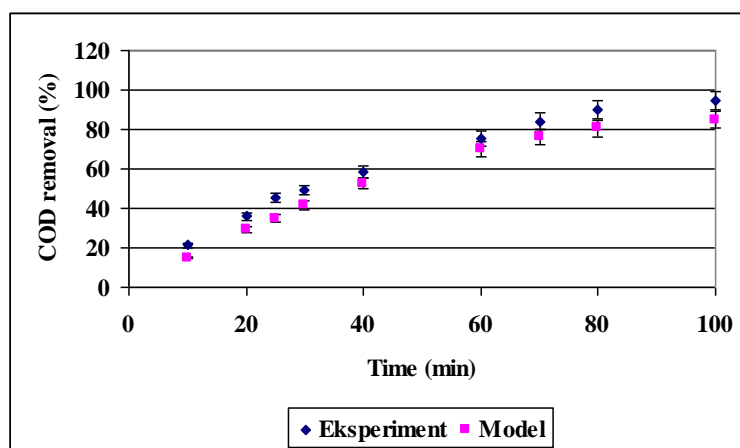
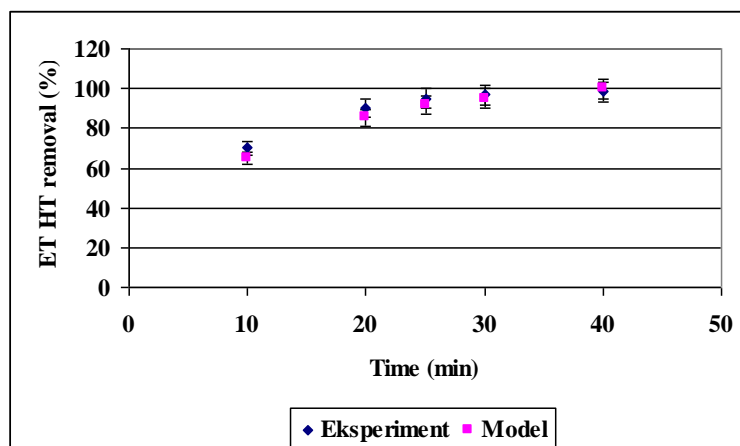
Preglednica B: ANOVA rezultati neodvisnih parametrov modela
(izhodiščne koncentracije H₂O₂ in KPK ter reakcijski čas).

	Izvor	Vsota kvadratov	Stopnja svobode	Povprečni kvadrati	F vrednost	Prob > F
Odstranitev ET HT	X ₁	135,14	1	135,14	6,91	0,0391
	X ₂	485,1	1	485,1	24,81	0,0025
	X ₃	237,93	1	237,93	12,17	0,013
	(X ₁) ²	14,82	1	14,82	0,76	0,4174
	(X ₂) ²	29,7	1	29,7	1,52	0,2639
	(X ₃) ²	25	1	25	1,28	0,3013
	X ₁ X ₂	15,96	1	15,96	0,82	0,4011
	X ₁ X ₃	0,15	1	0,15	7,736*10 ⁻³	0,9328
	X ₂ X ₃	21,45	1	21,45	1,1	0,3352
Odstranitev KPK	X ₁	1894,43	1	1894,43	66,34	0,0002
	X ₂	3183,78	1	3183,78	111,5	<0,0001
	X ₃	940,96	1	940,96	32,95	0,0012
	(X ₁) ²	11,9	1	11,9	0,42	0,5424
	(X ₂) ²	166,41	1	166,41	5,83	0,0523
	(X ₃) ²	353,44	1	353,44	12,38	0,0125
	X ₁ X ₂	8,61	1	8,61	0,3	0,6027
	X ₁ X ₃	168,36	1	168,36	5,9	0,0513
	X ₂ X ₃	59,95	1	59,95	2,1	0,1975
Odstranitev TOC	X ₁	2405,9	1	2405,9	86,08	<0,0001
	X ₂	5959,84	1	5959,84	213,23	<0,0001
	X ₃	995,4	1	995,4	35,61	0,001
	(X ₁) ²	5,52	1	5,52	0,2	0,6723
	(X ₂) ²	104,04	1	104,04	3,72	0,1019
	(X ₃) ²	670,81	1	670,81	24	0,0027
	X ₁ X ₂	64,98	1	64,98	2,32	0,1782
	X ₁ X ₃	194,05	1	194,05	6,94	0,0388
	X ₂ X ₃	163,8	1	163,8	5,86	0,0518

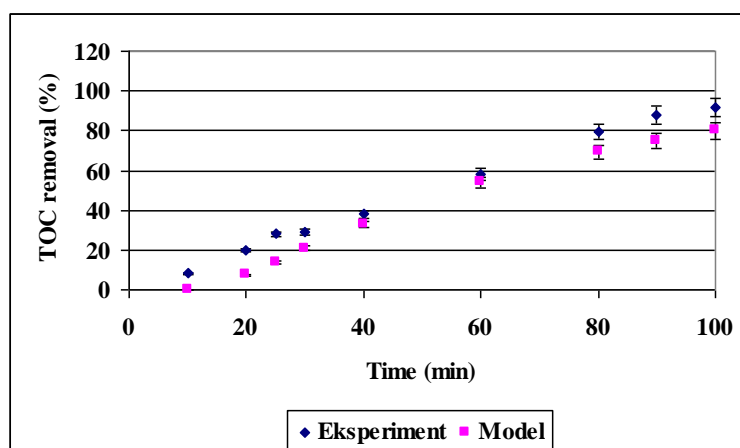
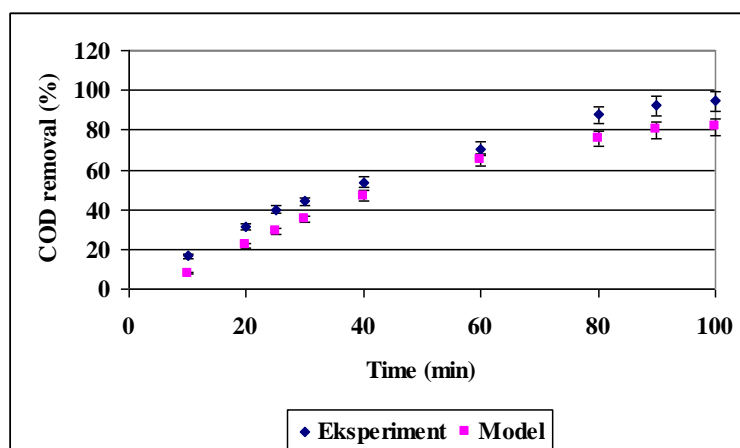
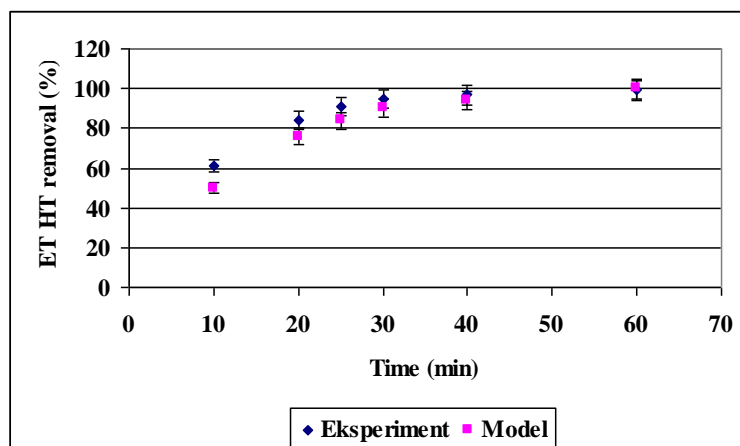
Priloga C: Rezultati potrditve modela.



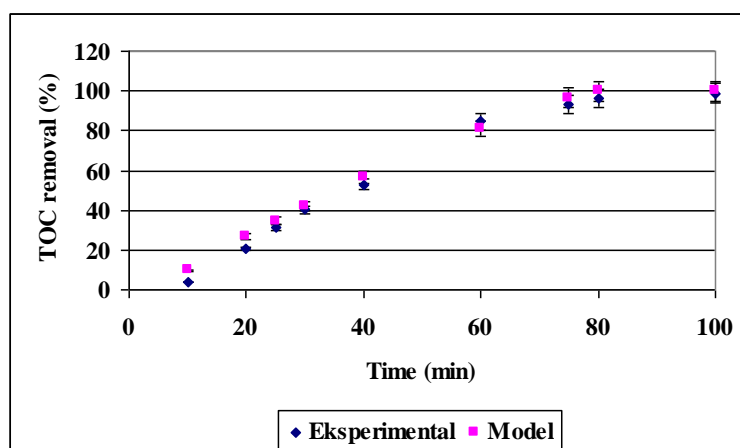
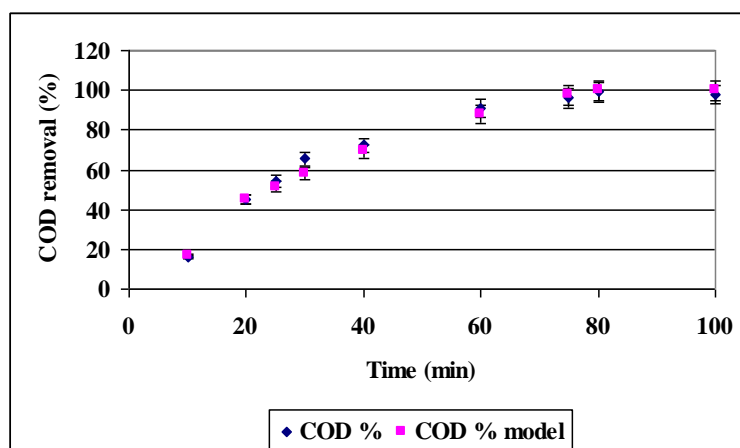
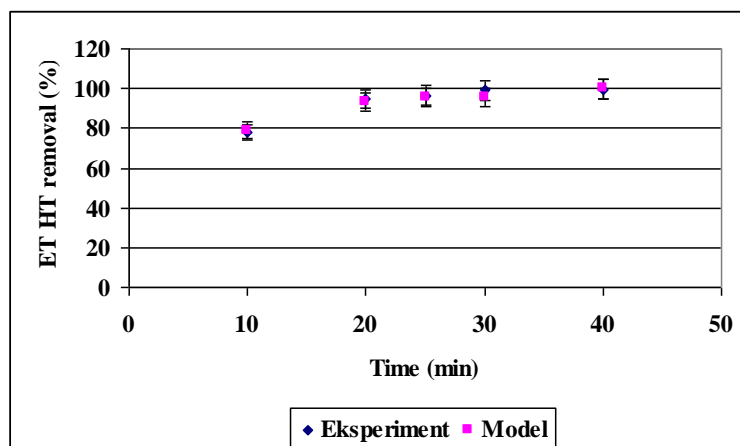
Grafikon C1: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri delni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 600 mg/l KPK, 34,3 mM H₂O₂, tr=100 min.



Grafikon C2: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri delni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 750 mg/l KPK, 50 mM H₂O₂, tr=100 min.



Grafikon C3: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri delni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 900 mg/l KPK, 60 mM H₂O₂, tr=100 min.



Grafikon C4: Primerjava eksperimentalnih rezultatov in rezultatov modela, ki so bili pridobljeni pod optimiziranimi pogoji za odstranjevanje ET HT (a), KPK (b) in TOC (c) pri popolni oksidaciji z začetnimi vrednostmi: 450 mg/l KPK, 45,2 mM H₂O₂, tr=100 min.