



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Iš atliekų pagamintų adsorbentų taikymo organinių teršalų šalinimui iš vandens tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Deimantė Valaitytė**

Projekto autorė

**Doc. Inga Urniežaitė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Iš atliekų pagamintų adsorbentų taikymo organinių teršalų šalinimui iš vandens tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

---

**Deimantė Valaitytė**

Projekto autorė

**Doc. Inga Urniežaitė**

Vadovė

**Prof. Gintaras Denafas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Deimantė Valaitytė

## **Iš atliekų pagamintų adsorbentų taikymo organinių teršalų šalinimui iš vandens tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Deimantė Valaitytė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*

Valaitytė, Deimantė. Iš atliekų pagamintų adsorbentų taikymo organinių teršalų šalinimui iš vandens tyrimas. Magistro baigiamasis projektas vadovė doc. Inga Urniežaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija, Inžineriniai mokslai

Reikšminiai žodžiai: Aktyviosios anglies sistema, aktyvinta anglis, iš atliekų pagaminta bioanglis.

Kaunas, 2022. 56 p.

## Santrauka

Dėl pastaraisiais dešimtmečiais sparčiai didėjančio įvairių vaistinių medžiagų vartojimo vis didesni kiekiai šių medžiagų aptinkami įvairiose aplinkos terpėse. Aplinkoje didžiausi kiekiai šių medžiagų randami paviršiniuose vandenyse. Paprastai pagrindinė vaistinių medžiagų patekimo į aplinką vieta yra miesto nuotekų valymo valyklos. Kadangi šiose nuotekų valyklose dažniausiai naudojamos aktyviojo dumblo sistemos nėra konkrečiai pritaikytos valyti patvarius organinius teršalus, didžioji dalis vaistinių medžiagų kartu su išvalytu nuotekų srautu patenka į paviršinius vandenis. Šis vaistinių medžiagų patekimas į aplinką yra kenksmingas įvairiems aplinkos organizmams, todėl naujų technologijų ieškojimas ir integravimas yra būtinybė.

Viena iš efektyviausių, lengviausiai pritaikomų bei pigiausių technologijų yra aktyvuotos anglies sistemos. Naudojant aktyvuotą anglį adsorbcijos būdu iš vandens yra pašalinami įvairūs patvarūs organiniai teršalai. Tačiau komercinės aktyvuotos anglies žaliava ir jos išgavimas iškelia proceso kainą. Šiame darbe kaip alternatyva komercinei aktyvuotai angliai pasirinkta iš atliekų pagaminti adsorbentai. Kadangi didėjantis įvairių atliekų susidarymas bei jų antrinis nepanaudojimas sukelia rimtas aplinkosaugines problemas, jų panaudojimas adsorbentų gamyboje leistų padidinti ekonomiškumą bei tvarumą atliekų perdirbime bei vandens valyme. Šio baigiamojo darbo hipotezė yra: iš išdžiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių pagaminti adsorbentai gali būti alternatyva komerciniams sorbentams šalinant organinius teršalus iš nuotekų srauto. Naudojant terminę pirolizę bei cheminę aktyvaciją kalio hidroksidu buvo pagaminti du skirtingi adsorbentai: džiovinto nuotekų dumblo adsorbentas bei baldinių plokščių atliekų adsorbentas. Tam, jog įvertinti šių adsorbentų šalinimo efektyvumą šalinant organinius teršalus atlikti adsorbcijos tyrimai naudojant 1 g/L bei 10 g/L koncentracijos adsorbentus. Taip pat buvo naudojamas komercinės aktyvuotos anglies adsorbentas. Pasirinktos vienos iš dažniausiai aplinkoje aptinkamų cheminių medžiagų: metileno mėlio dažas bei antibiotikas ciprofloksacinas. Tyrimuose naudotos 1 mg/L bei 10 mg/L cheminių medžiagų koncentracijos. Aktyvacijos būtinumui patvirtinti atlikti pirminiai tyrimai su aktyvuotu bei neaktyvuotu džiovinto nuotekų dumblo adsorbentu. Patvirtinus, jog aktyvuota anglies adsorbentas pasižymi didesniu šalinimo efektyvumu, vėliau atlikti tyrimai su trimis aktyvuotais adsorbentais: komercinės anglies, baldinių plokščių atliekų bei džiovinto nuotekų dumblo. Adsorbcijos mechanizmui įvertinti atlikti kinetiniai skaičiavimai su pseudo pirmojo bei pseudo antrojo laipsnio modeliais. Nustatyta, jog pseudo 2 laipsnio modelis tinkamai aprašo šiame darbe atliktų adsorbcijos tyrimų mechanizmą.

Patvarių organinių teršalų šalinimui iš vandens atliekų pagrindo adsorbentai yra potenciali alternatyva komercinei aktyvuotai angliai. Tačiau vien tik atliktais tyrimais šiame darbe negalime padaryti galutinės išvados. Tam dar reikia atlikti daugiau tyrimų su skirtingais atliekų adsorbentais naudojant skirtingas gamybos sąlygas bei platesnį vaistinių medžiagų spektrą.

Valaitytė, Deimantė. Investigation of applicability of adsorbents produced from waste for removal of organic pollutants from water / supervisor doc. Inga Urniežaitė; Faculty of chemistry, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental engineering, engineering science.

Keywords: Activated carbon system, activated carbon, biochar made from waste.

Kaunas, 2022. 56 pages.

### **Summary**

Due to the rapid increase in the use of various pharmaceutical substances in recent decades, increasing amounts of these substances are found in a variety of environmental media. In the environment, the highest amounts of these substances are found in surface waters. Typically, the main entry point for pharmaceuticals into the environment is urban wastewater treatment plants. As the activated sludge systems most commonly used in these wastewater treatment plants are not specifically designed to treat persistent organic pollutants, most of these substances enter surface waters together with the treated wastewater stream. This release of pharmaceuticals into the environment is harmful to various environmental organisms, so research and integration of new technologies are necessary.

Activated carbon systems are one of the most efficient, easiest to apply and cheapest technologies. The use of activated carbon adsorbs various persistent organic pollutants from water. However, the raw material for commercial activated carbon and its extraction raises the cost of the process. In this work, adsorbents made from waste were selected as an alternative to commercial activated carbon. As the increasing amount of various wastes and their non-recovery pose serious environmental problems, their use in the production of adsorbents would increase the economy and sustainability of waste recycling and water treatment. The hypothesis of this thesis is that adsorbents made from dried sewage sludge and furniture panels can be an alternative to commercial sorbents in removing organic pollutants from the sewage stream. Two different adsorbents were prepared by thermal pyrolysis and chemical activation with potassium hydroxide: an adsorbent of dried sewage sludge and an adsorbent of furniture panel waste. In order to evaluate the removal efficiency of these adsorbents in the removal of organic pollutants, adsorption studies using 1 g / L and 10 g / L adsorbents were performed. One of the most commonly detected chemicals in the environment was selected: methylene blue dye and the antibiotic ciprofloxacin. Concentrations of 1 mg / L and 10 mg / L were used in the studies. Preliminary studies with activated and inactivated adsorbent of dried sewage sludge were performed to confirm the need for activation. After the activated carbon adsorbent was confirmed to have a higher removal efficiency, three activated adsorbents were subsequently investigated. Kinetic calculations with pseudo first and pseudo second order models were performed to evaluate the adsorption mechanism. It was found that the pseudo second grade model adequately describes the mechanism of adsorption.

Adsorbents are a potential alternative to commercial activated carbon for the removal of persistent organic pollutants from water waste. However, we cannot draw a definitive conclusion from the research carried out in this work alone. This still requires more research with different waste adsorbents using different production conditions and a wider range of medicinal substances.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>14</b>
1.1. Vaistinės medžiagos aplinkoje ir jų poveikis ekosistemoje .....	14
1.1.1. Vaistinių medžiagų patekimo į aplinką būdai.....	14
1.1.2. Vaistinių medžiagų poveikis ekosistemai.....	15
1.1.3. Probleminiai teršalai išvalytose nuotekose .....	16
1.2. Šiuo metu egzistuojančios technologijos, skirtos valyti vaistines medžiagas iš vandens .....	17
1.2.1. Biologinės sistemos .....	17
1.2.2. Pažangioji oksidacija .....	18
1.2.3. Fotokatalizė.....	20
1.2.4. Aktyviosios anglies sistemos .....	21
1.2.5. Kombinuotos sistemos .....	22
1.2.6. Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingo tipo technologijas.....	23
1.3. Atliekų susidarymas ir jų perdirbimo galimybės.....	24
1.3.1. Skirtingų tipų atliekų panaudojimas adsorbentų gamybai .....	24
1.3.2. Atliekų pirolizės būdai.....	25
1.3.3. Adsorbentuose esantys sunkieji metalai ir jų pašalinimo galimybės.....	25
1.3.4. Adsorbentų aktyvacijos būdai.....	26
1.3.5. Iš atliekų pagamintų adsorbentų efektyvumas šalinant teršalus iš vandens .....	27
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	28
<b>2. Tyrimų metodika.....</b>	<b>30</b>
2.1. Tyrimų planas ir darbų eiga.....	30
2.4. Iš atliekų pagamintų adsorbentų charakterizavimas.....	31
2.4.1. Adsorbentų savitojo paviršiaus ploto bei porų dydžio nustatymas.....	31
2.4.2. Iš atliekų pagamintų adsorbentų paviršiaus morfologijos tyrimai.....	31
2.5. Cheminės medžiagos naudotos adsorbcijos tyrimuose .....	32
2.6. Adsorbcijos bei desorbcijos tyrimai .....	32
2.7. Standartinių tirpalų paruošimas ir kalibracinių kreivių sudarymas .....	33
<b>3. Rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>35</b>
3.1. Atliekos naudojamos adsorbentų gamybai .....	35
3.2. Sorbentų charakterizavimas.....	36
3.3. Sorbcijos tyrimai .....	37

3.3.1. Adsorbcijos tyrimai.....	38
3.3.2. Adsorbcijos kinetinis modeliavimas .....	42
3.3.3. Desorbcijos tyrimai .....	44
<b>Išvados .....</b>	<b>47</b>
<b>Literatūros šaltiniai .....</b>	<b>48</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>54</b>
1 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su bioanglimi pagaminta iš džiovinoto nuotekų dumblo bei metileno mėliu, matavimo rezultatai .....	54
2 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su komercine anglimi bei metileno mėliu, matavimų rezultatai .....	54
3 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvinta bioanglimi pagaminta iš medienos atliekų bei metileno mėliu, matavimo rezultatai .....	54
4 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvinta bioanglimi pagaminta iš džiovinoto nuotekų dumblo bei metileno mėliu, matavimo rezultatai .....	55
5 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su komercine anglimi bei ciprofloksacinu, matavimų rezultatai .....	55
6 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuota bioanglimi pagaminta iš medienos atliekų bei ciprofloksacinu, matavimo rezultatai .....	55
7 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuota bioanglimi pagaminta iš džiovinoto nuotekų dumblo bei ciprofloksacinu, matavimo rezultatai .....	56

## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Organinių patvarių teršalų, randamų Europos Sąjungoje išvalytų nuotekų srautuose, koncentracijų vidurkiai. ....	16
2 lentelė. Vandens valyme naudojamų įvairių oksidatorių oksidacijos potencialai. ....	19
3 lentelė. Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingas technologijas. ....	23
4 lentelė. Skirtingų pirolizės technologijų palyginimas. ....	25
5 lentelė. Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingus iš atliekų pagamintus adsorbentus. ....	28
6 lentelė. Tyrimuose naudojamos cheminės medžiagos bei jų grupės. ....	32
7 lentelė. Džiovinto nuotekų dumblo, kuris buvo naudojamas gaminant adsorbentą, sudėties tyrimo prortokolo duomenys. ....	35
8 lentelė. Adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai naudojant pseudo pirmojo ir pseudo antrojo laipsnio modelius su adsorbentų 1 g/L kiekiais. ....	43
9 lentelė. Adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai naudojant pseudo pirmojo ir pseudo antrojo laipsnio modelius su adsorbentų 10 g/L kiekiais. ....	43
10 lentelė. Desorbcijos tyrimų, atliktų su komercinės aktyvuotos anglies adsorbentu, rezultai. ....	44
11 lentelė. Desorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuotos džiovinto nuotekų dumblo bioanglies adsorbentu, rezultai. ....	45
12 lentelė. Desorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuotos baldinių plokščių atliekų bioanglies adsorbentu, rezultai. ....	45



## Paveikslų sąrašas

1 pav. Vaistinių medžiagų patekimo būdai į aplinką.....	15
2 pav. Mikroplastiko grūdelių patekimas į aplinką per nuotekų valymo įrenginius Liublianos mieste .....	17
3 pav. Principinė aktyviojo dumblo (viršuje) bei membraninio reaktoriaus sistemos (apačioje) schemos.....	18
4 pav. Pažangiosios oksidacijos taikymas nuotekų valymo įrenginiuose: a) komunalinių nuotekų įrenginių kokybės gerinimui, b) nuotekų bioskaidumo didinimui.....	20
5 pav. Savybės darančios įtaką vaistinių medžiagų pašalinimui iš nuotekų srauto naudojant mikrogranuliuotą aktyvintą anglį .....	22
6 pav. Mokslinių straipsnių, kuriuose yra aprašoma bioanglies gamybai dažniausiai naudojamos atliekos, skaičius .....	24
7 pav. Mokslinių straipsnių, kuriuose yra aprašoma tyrimams naudotų cheminių medžiagų, naudojamų anglies aktyvacijai, skaičius .....	26
8 pav. Porų formavimo mechanizmas naudojant kalio hidroksido aktyvatorių .....	27
9 pav. Tyrimų plano principinė schema.....	30
12 pav. „Quantachrome AUTOSORB-iQ-K/MP“ kietųjų kūnų porų dydžio bei savitojo paviršiaus ploto analizatorius.....	31
13 pav. „SANQT1D TD-HU608A“ mikroskopas .....	32
10 pav. „Spectronic genesys TM 8“ spektrofotometras .....	33
14 pav. Metileno mėlio kalibracinė kreivė .....	34
15 pav. Ciprofloksacino kalibracinė kreivė .....	34
18 pav. Džiovinto nuotekų dumblo granulės, kurios buvo naudotos gaminant vieną iš adsorbentų .....	36
19 pav. Baldinių plokščių atliekos, kurios buvo naudotos gaminant vieną iš adsorbentų.....	36
20 pav. Komercinės aktyvuotos anglies adsorbentas.....	37
21 pav. Baldinių plokščių atliekų aktyvuotas adsorbentas .....	37
22 pav. Džiovinto nuotekų dumblo aktyvuotas adsorbentas .....	37
23 pav. Džiovinto dumblo neaktyvuotos bioanglys: a) po pirolizės gauta bioanglis, b) susmulkinta, praplauta vandeniu bei išdžiovinata bioanglis.....	38
24 pav. Baldinių plokščių/medienos atliekų neaktyvuotos bioanglys: a) po pirolizės gauta bioanglis b) susmulkinta, praplauta vandeniu bei išdžiovinata bioanglis .....	38
25 pav. Metileno mėlio (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuoto bei neaktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbento 1 g/L kiekis b) adsorbento 10 g/L kiekis .....	39
26 pav. Metileno mėlio (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuoto bei neaktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis .....	39

27 pav. Metileno mėlio (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuotus komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis .....	40
28 pav. Metileno mėlio (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis .....	41
29 pav. Ciprofloksacino (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis .....	41
30 pav. Ciprofloksacino (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis. ....	42

## Santrumpų ir terminų sąrašas

PO – pažangios oksidacijos;

Chds – cheminio deguonies suvartojimas;

O<sub>3</sub>+AA – ozono/aktyvuotos anglies sistema;

AD+AA – aktyvaus dumblo/aktyvuotos anglies sistema;

KOH – kalio hidroksidas/kalio šarmas;

KAA – komercinė aktyvuota anglis;

CMZ – karbamezapinas;

TMP – trimetoprimas;

DAA – džiovinto dumblo aktyvuota anglis;

DNA – džiovinto dumblo neaktyvuota anglis;

BAA – baldinių plokščių atliekų aktyvuota anglis;

BET – Brunauer–Emmett–Teller.

## Įvadas

Šiuolaikinė medicina neįsivaizduojama be intensyvaus įvairių vaistinių medžiagų naudojimo. Pastaraisiais dešimtmečiais šių medžiagų vartojimas ženkliai išaugo dėl sparčiai didėjančio gyventojų skaičiaus, didėjančių investicijų į medicinos sektorių, mokslinių tyrimų ir plėtros pažangos, pasaulinės rinkos prieinamumo ir kitų priežasčių. Šis vaistinių medžiagų kiekio didėjimas rinkoje turi tiesioginę įtaką šių medžiagų vis didesnio kiekio aptikimui vandenyje bei dirvožemyje. Didžiausia vaistinių medžiagų dalis į aplinką patenka su buitinėmis nuotekomis. Miesto nuotekų valymui dažniausiai naudojamos aktyvinto dumblo sistemos neužtikrina efektyvaus patvarių organinių teršalų tokių kaip: vaistinės medžiagos, pesticidai ar įvairios higienos priežiūros priemonės pašalinimo iš nuotekų srauto. Nuskausminamosios vaistinės medžiagos randamos gana didelėmis koncentracijomis (palyginti su kitų vaistinių medžiagų klasėmis) komunalinių nuotekų srautuose visame pasaulyje – 1,3–1 407 000 ng/l. Šių medžiagų didesnės koncentracijos nustatymas nuotekų srautuose priklauso nuo jų didelio kiekio suvartojimo, plataus pritaikymo gydant įvairius negalavimus bei ligas, lengvo prieinamumo. Antibiotikai dar viena vaistinių medžiagų grupė plačiai naudojama ligų prevencijai ir gydymui, augimo skatinimui ir produktyvumo gerinimui. Daugelis antibiotikų prastai absorbuojami žmonių ar gyvūnų žarnyne, o 25–75 % suvartotų antibiotikų išsiskiria, kaip nepakitęs pradinis junginys su išmatomis. Visame pasaulyje komunalinių nuotekų srautuose randamos antibiotikų koncentracijos svyruoja nuo 1 ng/l iki 303 500 ng/l. Nors šių medžiagų kiekiai aplinkoje aptinkami labai mažomis koncentracijomis tačiau jų ilgalaikis bei trumpalaikis poveikis gali turėti neigiamos įtakos žmonėms bei įvairiems aplinkos organizmams [1] [2].

Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama nuotekų valymo procesų optimizavimui ir naujų technologijų kūrimui. Vaistų ir kitų patvarių organinių medžiagų šalinimas iš nuotekų jose paremtas įvairių fizikinių, fizikinių-cheminių ar hibridinių procesų integravimu į tradicines nuotekų valymo sistemas. Šie procesai skiriasi veiksmingumu, kaina, taip pat individualiais privalumais ir trūkumais [3]. Vienas iš efektyviausių technologinių procesų yra adsorbcija naudojant aktyvuotą anglį, kuri adsorbcijos proceso metu prie savo porėto paviršiaus pritraukia mikroteršalus. Visgi taikant šį metodą susiduriama su keliais sunkumais, kurie turi ir tiesioginės įtakos proceso kainai. Komercinė aktyvuotos anglies gamybai reikalingos žaliavos išgavimas yra gana brangus, taip pat šios anglies priežiūra bei regeneravimas adsorbcijos proceso metu padidina viso proceso kainą. Tam, jog išvengti šių sunkumų, pradėta ieškoti alternatyvų. Viena iš alternatyvų yra naudoti įvairius atliekų srautus adsorbentų gamybai. Tai leistų sumažinti ne tik adsorbentų kainą tačiau ir tausoti gamtos išteklius bei pakartotinai panaudoti atliekas [4]. Paprastai adsorbentų gamybai yra naudojamos žemės ūkio atliekos, įvairios plastiko atliekos, medienos atliekos bei įvairūs dumblai. Nepaisant to, jog dauguma medienos atliekų yra vertinga biomasė, šios atliekos neperdirbtos ir pakartotinai nepanaudojamos yra pašalinamos į sąvartynus. Nuotekų dumblo ar kitų pramoninių bei komunalinių atliekų šalinimas apima: deginimą, šalinimą į sąvartynus, išleidimą į vandens telkinius, naudojimas kaip trąšos žemės ūkio pramonėje. Tačiau šie būdai yra kenksmingi aplinkai bei yra ribojami griežtų aplinkos apsaugos reikalavimų. Todėl naudojant atliekas adsorbentų gamyboje siekiama padidinti ekonomiškumą ir tvarumą atliekų perdirbime bei vandens valyme.

Atlikus mokslinės literatūros analizę apie adsorbcijos metodą, atliekų srautus naudojamus adsorbento gamybai bei adsorbento gamybos procesus, buvo sudarytas tyrimų planas, jog būtų užtikrintos optimaliausios sąlygos adsorbento gamybos bei teršalų šalinimo metu. Atliekos naudotos adsorbentų gamybai: išdžiovintas nuotekų dumblas bei baldinių plokščių atliekos. Pirmoje tyrimų bei darbų dalyje buvo atliekama atliekų pirolizė bei gautų adsorbentų - bioanglių aktyvacija kalio šarmu (KOH).

Taip pat atliktas adsorbentų charakterizavimas atliekant analitinius tyrimus. Antroje tyrimų dalyje atlikti adsorbcijos tyrimai su teršalais metileno mėliu, ciprofloksacinu. Taip pat tyrimuose buvo naudojama komercinė anglis. Trečioji tyrimų dalyje atlikti kinetiniai adsorbentų tyrimai. Ketvirtoje tyrimų dalyje atlikti desorbcijos tyrimai.

**Darbo tikslas** - įvertinti adsorbentų, pagamintų iš pramoninių atliekų savybes ir jų panaudojimo nuotekų valymo procesuose galimybes.

**Tyrimo objektas** – iš skirtingų tipų atliekų (medienos baldinių plokščių ir džiovinto nuotekų dumblo) pirolizuotos anglies adsorbentai, kurie aktyvuoti naudojant kalio hidroksidą, bei komercinės aktyvuotos anglies adsorbentas.

**Hipotezė** - iš išdžiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių pagaminti sorbentai gali būti alternatyva komerciniams adsorbentams šalinant organinius teršalus iš nuotekų srauto.

#### **Uždaviniai:**

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę, siekiant įvertinti vaistinių medžiagų patekimą į aplinką bei atliekų panaudojimo adsorbentų gamyboje galimybes;
2. Sudaryti eksperimentinių tyrimų planą ir parinkti tyrimų metodus;
3. Pagaminti adsorbentus ir charakterizuoti jų fizikines savybes;
4. Palyginti aktyvuotų, neaktyvuotų bei komercinių adsorbentų organinių teršalų šalinimo efektyvumus;
5. Atlikti pagamintų adsorbentų sorbcijos kinetinius tyrimus;
6. Atlikti desorbcijos tyrimus.

## **1. Literatūros apžvalga**

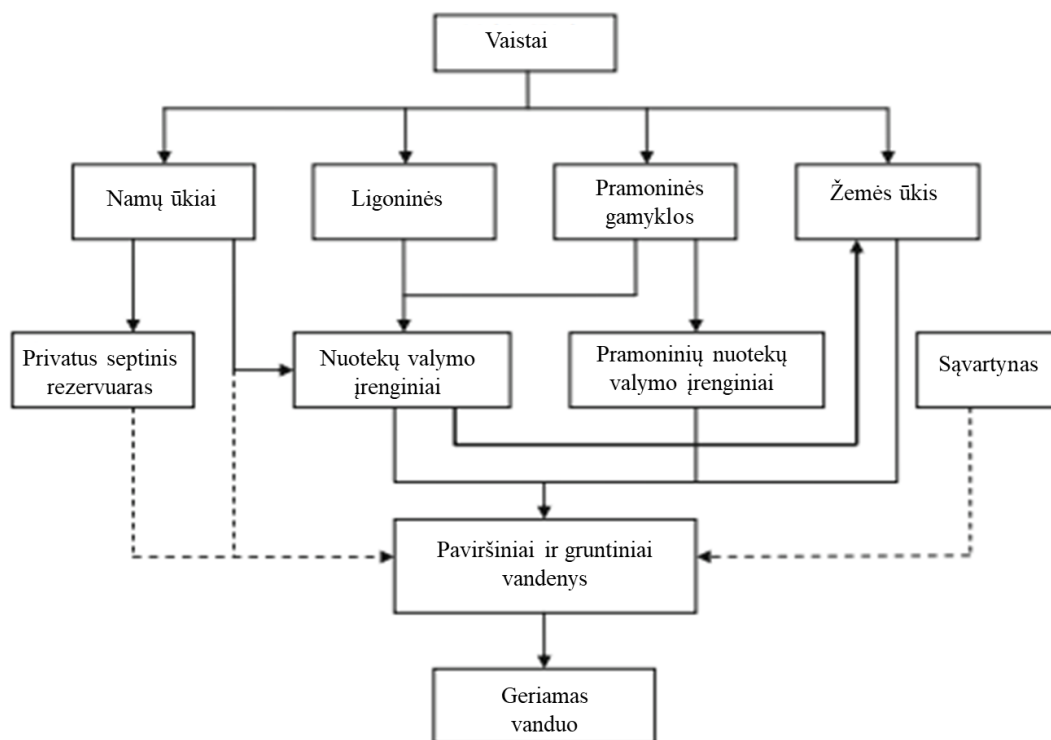
### **1.1. Vaistinės medžiagos aplinkoje ir jų poveikis ekosistemoje**

#### **1.1.1. Vaistinių medžiagų patekimo į aplinką būdai**

Vaistinės medžiagos yra plati bei įvairi junginių grupė, skirta ligų prevencijai, gydymui ir sveikatos gerinimui. Šios medžiagos ilgą laiką buvo bei vis dar yra naudojamos dideliais kiekiais įvairiose pasaulio šalyse. Taip pat jų vartojimas vis didėja dėl naujų vaistinių medžiagų atradimo, gyventojų skaičiaus didėjimo, pigesnių vaistinių medžiagų prieinamumo bei įvairių kitų aspektų [1]. Po patekimo į organizmą vaistinės medžiagos dalyvauja medžiagų apykaitos procesuose [5]. Vaistinės medžiagos, jog atliktų reikiamas funkcijas patekusios į organizmą, turi savybę išlikti stabilios cheminės sudėties metabolizmo procesų metu. Taip pat šios medžiagos dažnai yra atsparios mikroorganizmų biologiniam skaidymui, o tai reiškia, jog vaistinės medžiagos gali praeiti nuotekų valymo procesus nepakitusios ar šiek tiek mažesnės koncentracijos [6]. Nors ir yra nustatomas vaistinių medžiagų koncentracijos kitimas nuotekų valymo įrenginių įeinančiame ir išeinančiame srautuose, šiuose įrenginiuose vykstantys procesai nėra konkrečiai pritaikyti šalinti šias medžiagas iš valomo nuotekų srauto [7]. Būtent dėl šių priežasčių dauguma vaistinių medžiagų pasiekia vandens ekosistemą bei išlieka biochemiškai aktyvios [6]. Yra išskiriami keli pagrindiniai vaistinių medžiagų patekimo į aplinką būdai:

- organizmo medžiagų apykaitos metu susidariusių junginių išskyrimas bei jų patekimas į nuotekų valymo įrenginius;
- vaistinių medžiagų, su pasibaigusiu galiojimo terminu, nuleidimas į kanalizaciją bei šalinimas kartu su buitinėmis šiukšlėmis;
- farmacinių gamyklų išleidžiamos nuotekos [8].

Miesto nuotekų valymo įrenginiai yra vienas iš pagrindinių šaltinių vaistinių medžiagų patekimui į paviršinius vandenis. Taip yra dėl to, jog miestų nuotekų valymo įrenginiuose dažniausiai naudojamos aktyvinto dumblo sistemos veiksmingai neišvalo vaistinių medžiagų bei negali kontroliuoti jų patekimo į aplinką. Dėl nepilno vaistinių medžiagų pašalinimo aktyvinto dumblo sistemų apdorojimo metu, šių junginių randama ne tik paviršiniuose vandenyse ir jų nuosėdose, tačiau ir dirvožemyje bei gruntiniuose vandenyse [9]. Kitas vaistinių medžiagų šalinimo būdas, minėtas anksčiau, yra jų likučių išmetimas į kanalizaciją ar kartu su kitomis atliekomis į komunalinių atliekų surinkimo vietas. Tačiau šio vaistinių medžiagų patekimo į aplinką būdo reikšmingumas tiksliai nėra žinomas, atsižvelgiant į bendrą vaistinių medžiagų kiekį aplinkoje [5]. Paviršinis vanduo gali būti užterštas veterinarinių vaistinių medžiagų likučiais ar biologiškai neskaidžiomis vaistinėmis medžiagomis, kurios patenka iš dirvožemio tręšiamo mėšlu. Taip pat gruntinis vanduo gali būti užterštas šiais mikroteršalais dėl netinkamai prižiūrimų sąvartynų, nuotėkio iš mėšlo sandėliavimo talpyklų, laukų tręšimo purškiant neapdorotą nuotekų dumblą bei kitų veiksnių (žr. 1 pav.) [10].



1 pav. Vaistinių medžiagų patekimo būdai į aplinką [10]

### 1.1.2. Vaistinių medžiagų poveikis ekosistemai

Laukinės gamtos organizmai bei žmonės vaistinių medžiagų teršalų daugiausiai yra veikiami per užterštą vandenį bei maistą [5]. Nepaisant labai mažų vaistinių medžiagų koncentracijų (paprastai milijardo dalimis) esančių aplinkoje, šios medžiagos vis tiek gali turėti neigiamą ilgalaikį ar trumpalaikį poveikį žmonėms bei ekosistemai [11]. Šios mažesnės vaistinių medžiagų koncentracijos didžiausią neigiamą įtaką daro įvairiems vandens organizmams [12]. Įrodyta, jog gyvūnų elgsenos sutrikimai yra jautrus toksiškumo rodiklis, leidžiantis įvertinti vaistinių medžiagų neigiamą poveikį ekosistemai [7]. Priklausomai nuo vaistinių medžiagų pobūdžio bei koncentracijos, veikimo laiko, veikiamų žuvų rūšies gali pasireikšti plaukimo sutrikimai, agresyvaus elgesio požymiai ir kiti fiziologijos bei elgsenos pakitimai, būtini išgyvenimui ir dauginimuisi [13]. Junginiai, pavyzdžiui, anksiolitikai ar antidepresantai, kurie yra skiriami žmonių elgsenos sutrikimams bei psichologinei būsenai gydyti, yra dažniausiai randami nuotekose bei paviršiniuose vandenyse. Psichiatrinės vaistinės medžiagos yra linkusios kauptis žuvų audiniuose, ypač smegenyse, taip pat ir žuvų plazmoje, kepenyse bei raumeniniuose audiniuose [14]. Nustatyta, jog nuolat veikiamos į aplinką patenkančių antidepresantų voblerių rūšies žuvis (angl. *Bluntnose minnow*, lot. *Pimephales notatus*) mažiau vengia plėšrūnų [6]. Kai kurios vaistinės medžiagos turi endokrininės sistemos funkcijų, tai reiškia, jog šios medžiagos veikia hormonų sistemą. Tokios medžiagos gali būti kontracetinės priemonės, vaistinės medžiagos skirtos gydyti vėžį, skydliaukės ir nervų sistemos ligas, taip pat tam tikri veterinarijoje naudojami vaistai. Nustatyta, jog kai kurios endokrininę sistemą ardančios vaistinės medžiagos net ir mažomis koncentracijomis gali daryti neigiamą poveikį laukinei gamtai, tokių kaip: žuvų patinų virtimas patelėmis, dauginimosi sutrikimai, populiacijos mažėjimas [15]. Taip pat vaistinių medžiagų tokių kaip, antibiotikai, patekimas į aplinką, kelia grėsmę žmonių sveikatai. Nerimas kyla dėl patogeninių organizmų, atsparių antimikrobinėms medžiagoms, plitimo [16]. Antimikrobinė medžiagų buvimas gydomų gyvūnų ar žmonių organizme sukelia atsparių bakterijų

bei genų atsiradimą, kurie gali išsiskirti kartu su išmatomis ir patekti į nuotekas, dumblą, dirvožemį. Antibiotikų buvimo aplinkoje atveju taip pat gali susidaryti atsparių genų, kurie vėliau gali būti perduodami patogeniniams organizmams [15].

### 1.1.3. Probleminiai teršalai išvalytose nuotekose

Įprasti buitinių nuotekų valymo įrenginiai skirti pašalinti makroteršalus, tokius kaip kietąsias suspenduotas medžiagas, sumažinti anglies, azoto ir fosforo kiekius, pašalinti patogenus. Be to, daug nepolinių junginių yra pašalinami per adsorbiciją į aktyvuotąjį dumblą. Taip pat kitas svarbus organinių teršalų pašalinimas yra pasiekiamas per biotransformacijos, biologinio skaidymo bei aeracijos procesus. Tačiau šie įrenginiai nėra konkrečiai pritaikyti šalinti mikroteršalus tokius kaip, vaistines medžiagas ar pesticidus. Nemažai polinių medžiagų, ypač tos, kurios sunkiai skaidomos, kartu su išvalytu nuotekų srautu patenka į paviršinius vandenius [17][18].

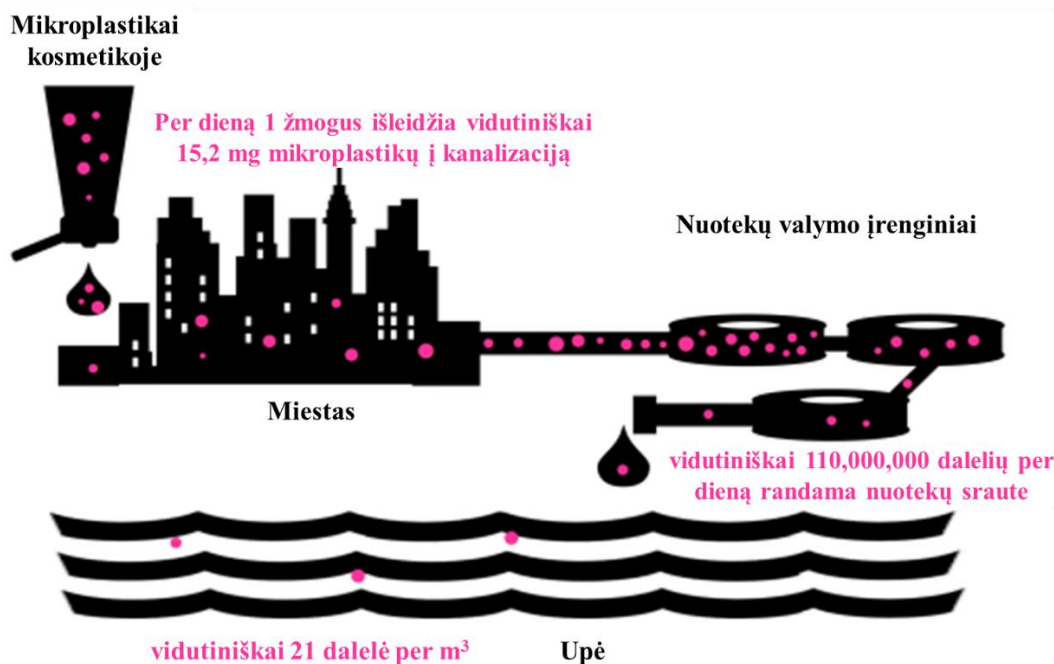
**1 lentelė.** Organinių patvarių teršalų, randamų Europos Sąjungoje išvalytų nuotekų srautuose, koncentracijų vidurkiai [18].

Cheminė medžiaga	Cheminės medžiagos grupė	Vidutinė koncentracija, ng/L
Ciprofloksacinas	antibiotikas	96,3
Trimetoprimas	antibiotikas	229
Sulfameksozolis	antibiotikas	280
Diklofenakas	karštį mažinantys vaistai	49,5
Ibuprofenas	karštį mažinantys vaistai	80,5
Kofeinas	psichoanaleptikas	191
DEET (N,N – dietiltolamidas)	insekticidas	678
MCPA	herbicidas	150
Mecoprop	herbicidas	127
TCCP (tri(1-chloro-2-propil)fosfatas	plastifikatorius	1231

Dar viena medžiagų grupė, kuri į aplinką patenka kartu su išvalytu nuotekų srautu, yra mikroplastikai. Mikroplastikas, dažnai randamas vandenyje, turi neigiamą poveikį vandens ekosistemai. Šių medžiagų atsiradimo aplinkoje pagrindinės priežastys yra:

- didesnių plastikinių produktų frakcionavimas;
- mikroplastikų, kurie yra kaip kosmetikos ingredientai, išskyrimas per nuotekų valymo įrenginių nuotekas išleidžiamas į aplinką. (žr. 2 pav.).





**2 pav.** Mikroplastiko grūdelių patekimas į aplinką per nuotekų valymo įrenginius Liublianos mieste [19]

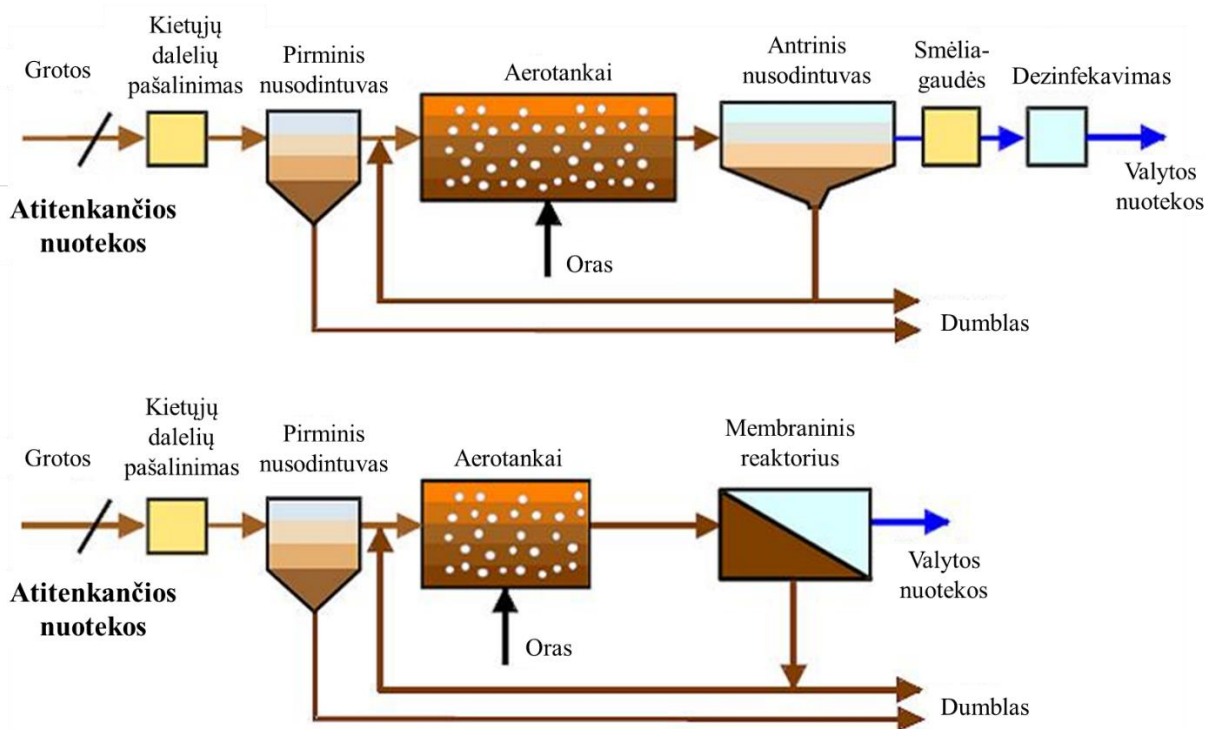
Daugumos mikroplastikų dalelių randamų kosmetikoje dydis yra  $<100 \mu\text{m}$ . Po kosmetikos panaudojimo mikroplastikų dalelės patenka į kanalizaciją. Apskaičiuota, jog vidutiniškai vienas žmogus per dieną vidutiniškai 15,2 mg mikroplastiko dalelių išleidžia į kanalizaciją. Tyrimais įrodyta, jog 52% mikroplastikų yra sulaikomi nuotekų valymo įrenginių aktyviajame dumble. Dalelės, kurių dydis yra 60-70  $\mu\text{m}$ , lieka įstrigusios dumble, tačiau didesnės dalelės su išvalytų nuotekų srautu patenka į aplinką [19].

## 1.2. Šiuo metu egzistuojančios technologijos, skirtos valyti vaistines medžiagas iš vandens

### 1.2.1. Biologinės sistemos

Paprastai nuotekų valymo įrenginiuose, siekiant sumažinti ištirpusios organinės anglies bei kitų organinių medžiagų kiekį prieš išleidžiant nuotekas į paviršinius vandenis, yra naudojami biologiniai procesai, tokie kaip aktyvinto dumblo sistemos ar membraniniai bioreaktoriai. Šių valymų metu įvairūs mikroteršalai, tokie kaip vaistinių medžiagų liekanos, gali būti arba nebūti pašalinti iš nuotekų srauto atsižvelgiant į cheminės medžiagos pobūdį bei nuotekų valymo sistemos technologiją [20]. Valymo įrenginiuose apdorojant buitines nuotekas susidaro atliekos vadinamos dumblu [21]. Nuotekų dumblo sudėtyje yra aptinkami patogeniniai mikroorganizmai, sunkieji metalai bei įvairūs patvarūs organiniai teršalai. Priklausomai nuo nuotekų dumblo susidarymo šaltinių jį galima suskirstyti į tris kategorijas: pirminį dumblą, cheminį dumblą bei biologinį dumblą [22]. Dažniausiai naudojama nuotekų valymo sistema yra aktyviojo dumblo. Paprastai šioje sistemoje nuotekų valymas yra skirstomas į pirminį ir antrinį. Pirminiame valyme nuotekos yra išvalomos nuo netirpstančių teršalų: smėlio, įvairių šiukšlių, riebalų, alyvos ir kitų atliekų. Kietosios liekanos, susidariusios pirminiame nusodintuve, vadinamos pirminiu dumblu. Antriniame nusodintuve susidaręs antrinis dumblas yra sudarytas iš pašalintų ištirpusių koloidinių komponentų [12]. Įprastose aktyviojo dumblo sistemose kombinuotose su nedidelės koncentracijos biomase, dėl santykinai mažo aktyviojo dumblo efektyvaus veikimo laiko, patvarių organinių teršalų biologinis skaidymas yra gana žemas. Todėl šių

medžiagų biologinis skaidymas aktyvinto dumblo sistemose svyruoja nuo visiško vaistinių medžiagų neskaidymo iki beveik galutinio biologinio suskaidymo, priklausomai nuo vaistinės medžiagos tipo bei jos bioskaidumo [23]. Šalinant antibiotikus bei kitas vaistines medžiagas membraniniai bioreaktoriai yra 15 – 42% efektyvesni nei aktyviojo dumblo sistemos [24]. Membraninio bioreaktoriaus pagrindas yra antrinio nusodintuvo pakeitimas aktyviojo dumblo sistemoje membraniniu filtravimu. Tai leidžia pasiekti aukštą nuotekų valymo kokybę (žr. 3 pav.) [25].



**3 pav.** Principinė aktyviojo dumblo (viršuje) bei membraninio reaktoriaus sistemos (apačioje) schemas

Vaistinių medžiagų šalinimas naudojant membraninius bioreaktoriaus daugiausiai vyksta per šiuos procesus: biologinį skaidymą, sorbciją į dumblą, fotodegradaciją bei lakumą. Paskutiniai du procesai nėra laikomi reikšmingais šalinant šiuos teršalus. Apskritai, vaistinėms medžiagoms, kurių Henrio vertės mažesnės nei  $10^{-5}$ , lakumas neturi įtakos [24]. Taip pat fotodegradacija bioreaktoriuose gali būti nereikšmingas procesas dėl didelio valomo srauto drumstumo. Todėl laikoma, jog biologinis skaidymas bei sorbcija yra pagrindiniai bioreaktoriaus procesai šalinti vaistines medžiagas [26]. Tačiau yra nustatyta, jog tam tikrų medžiagų buvimas komunalinių nuotekų sraute, pavyzdžiui, vaistinių medžiagų, gali neigiamai paveikti biologinį procesą, kurio metu atsiranda pakitimų: biomasės mažėjimas, kitimai bakterijų bendrijos struktūroje, organinių bei maistinių medžiagų, būtinų bakterijoms, srauto sutrikdymas bei kiti neigiami veiksniai [27].

### 1.2.2. Pažangioji oksidacija

Šiomis dienomis didelis dėmesys yra skiriamas specialioms oksidacijos technologijoms, bendrai žinomoms kaip pažangios oksidacijos procesai (PO). Pažangios oksidacijos technologijoje yra formuojami stiprūs oksidatoriai pvz., hidroksilo radikalai (-OH), kurie leidžia skaidyti organinius ir neorganinius teršalus. Pažangiosios oksidacijos procese yra naudojamos ozono kombinacijos su kitais

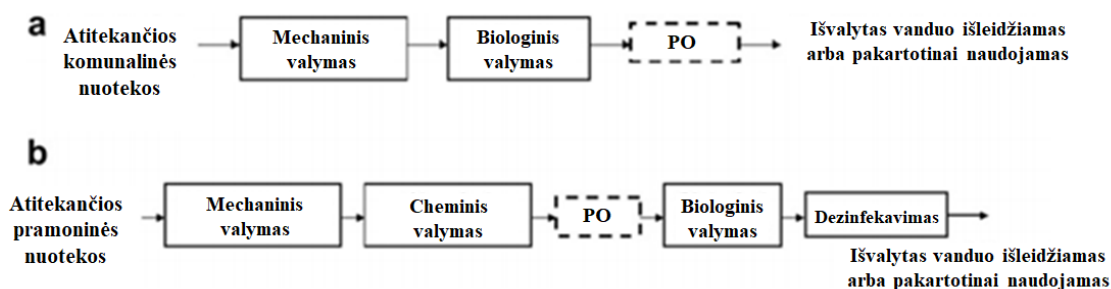
oksidatoriais, ultravioletine spinduliuote, ultragarsu bei katalizatoriais tokiais kaip,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2$  ir kt.. Tarp labiausiai ištirtų ir naudojamų pažangiosios oksidacijos technologijų naudojamų vandens bei nuotekų valyme yra: fotokatalizė, „Fenton“ reakcija, ozonavimas, ultragarsas, elektrocheminė ir šlapio oro oksidacija [28][29]. Palyginus su kitais oksidatoriais tokiais kaip ozonu ( $\text{O}_3$ ), vandenilio peroksidu ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ar kalio permanganatu ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) hidroksilo radikalai yra priskiriami prie stipriausių oksidatorių rūšies naudojamų vandeniui ir nuotekoms valyti [30].

**2 lentelė.** Vandens valyme naudojamų įvairių oksidatorių oksidacijos potencialai [28].

Oksiduojantis agentas		Oksidacijos potencialas (V)
Fluoras	$\text{F}_2$	3,03
Hidroksilo radikalas	$\cdot\text{OH}$	2,80
Atominis deguonis	$\text{O}$	2,42
Ozonas	$\text{O}_3$	2,07
Vandenilio peroksidas	$\text{H}_2\text{O}_2$	1,78
Perhidroksilo radikalas	$\cdot\text{OOH}$	1,70
Permanganatas	$\text{MnO}_4^{2-}$	1,68
Hipobromo rūgštis	$\text{HBrO}$	1,59
Chloro dioksidas	$\text{ClO}_2$	1,57
Hipochlorito rūgštis	$\text{HClO}$	1,49
Chloras	$\text{Cl}_2$	1,36

Pažangios oksidacijos sistemos gali būti naudojamos šalinti įvairius organinius teršalus iš skirtingų vandens terpių įskaitant komunalinių ir pramoninių nuotekų srautus, sąvartynuose susidariusius filtratus, gruntinius vandenis, geriamąjį vandenį bei paviršinius vandenis. Ši technologija naudojama pašalinti toksiškus bei biologiškai neskaidžius teršalus iš užteršto vandens, kuriame rodiklio Chds (cheminio deguonies suvartojimas) vertė yra nuo 0 iki  $3000 \text{ mgL}^{-1}$  ir nuotekų srauto debitas yra nuo 0,5 iki  $1000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  [30]. Pažangiosios oksidacijos technologija nuotekų valymo įrenginiuose gali būti naudojama dėl kelių priežasčių (žr. 4 pav.):

- pagerinti komunalinių nuotekų valymo įrenginių kokybę, pašalinant ksenobiotikus sumažėja galutinis toksiškumas;
- naudoti kaip alternatyvą dezinfekuojant biologiškai išvalytas komunalines nuotekas, vietoj įprastų cheminių medžiagų tokių kaip, chloras ar chloro dioksidas, dėl kurių gali susidaryti toksinių šalutinių produktų;
- padidinti pramoninių nuotekų bioskaidumą prieš standartinį biologinį valymą;
- pašalinti arba konvertuoti į netoksiškas formas metalus, kurie randami pramoninėse nuotekose [29].

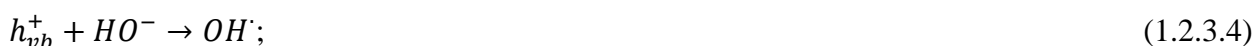


**4 pav.** Pažangiosios oksidacijos taikymas nuotekų valymo įrenginiuose: a) komunalinių nuotekų įrenginių kokybės gerinimui, b) nuotekų bioskaidumo didinimui [29]

Tačiau skirtingai nei grynas vanduo, nuotekos yra pilnos įvairių teršalų, įskaitant ir vaistines medžiagas, mišinys. Nuotekų srauto komponentai gali reaguoti su tarpiniais oksidacijos junginiais taip sukeldami didesnę toksiškumą. Todėl visiškas vaistinių ir kitų organinių medžiagų mineralizavimas gali būti labai brangus procesas, nes jo metu susidaro organiniai tarpiniai oksidacijos produktai, kurie gali būti atsparesni oksidacijai nei pirminiai teršalų junginiai [31].

### 1.2.3. Fotokatalizė

Fotokatalizė yra priskiriama pažangiosios oksidacijos technologijoms, dėl hidroksilo radikalų formavimo proceso metu. Tačiau skirtingai nei kitiems pažangiosios oksidacijos metodams, šiam, jog procesas vykėtų, yra reikalingi katalizatoriai. Fotokatalizėje, naudojamoje vandens valymui, yra naudojamas platus spektras fotokatalizatorių: cinko oksidas (ZnO), titano dioksidas (TiO<sub>2</sub>), cirkonio dioksido (ZrO<sub>2</sub>), vanadžio (V) oksidas (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), volframo trioksidas (WO<sub>3</sub>) ir geležies (III) oksidas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tačiau iš visų fotokatalizatorių naudojamų vandens valyme taikant fotokatalizės procesus TiO<sub>2</sub> ir ZnO yra dažniausiai naudojami [32]. Tačiau ZnO pasižymi didesniu efektyvumu šalinant vaistines medžiagas iš nuotekų srauto [33]. Pati fotokatalizė yra skirta į heterogeninę bei homogeninę. Fotokatalizės reakcijos pirmas etapas yra kuomet fotokatalizatorius yra apšviečiamas ultravioletine spinduliuote ir absorbuoja tam tikrą energijos kiekį vadinamą kvantu. Katalizatoriaus tarpsluoksninė energija yra mažesnė nei absorbuotos šviesos, dėl ko valentinio sluoksnio elektronai (e<sup>-</sup>) pereina į laidumo sluoksnį taip suformuodami valentiniame sluoksnyje teigiamai įkrautas skylės (h<sup>+</sup>). Absorbuotas vanduo bei organinės medžiagos gali tiesiogiai reaguoti su valentiniame sluoksnyje susiformuotomis skylėmis sudarant hidroksilo radikalus. Absorbuotas deguonis gali būti redukuojamas laidumo sluoksnio elektronų ir suformuoti peroksido radikalo anijonus, kurie vėliau suformuoja hidroksilo radikalus [34][35].



čia: OM – organinė medžiaga; OKP – oksidacijos produktas.

Tačiau, nors ir fotokatalizės metodas pasižymi galimybe skaidyti įvairius organinius teršalus, tokius kaip vaistine medžiaga, šis procesas yra ilgas ir dėl to nėra labai ekonomišką, nors yra vienas iš pigesnių pažangiosios oksidacijos metodų [36].

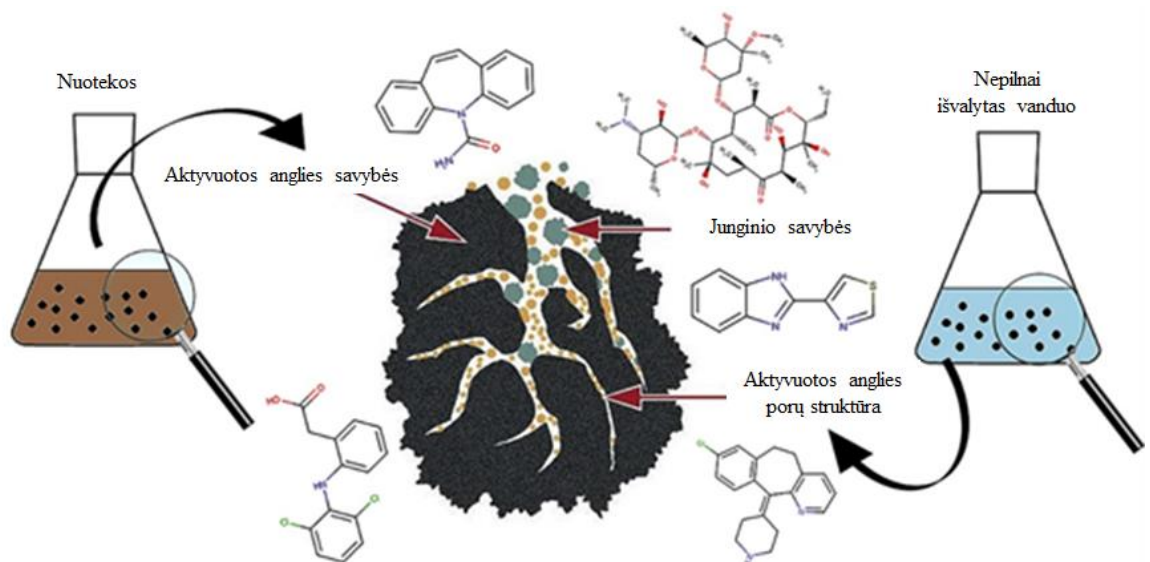
#### 1.2.4. Aktyviosios anglies sistemos

Adsorbicija naudojant aktyvuotą anglį yra plačiai taikoma mikroteršalams šalinti, įskaitant ir vaistines medžiagas, iš nuotekų srauto. Šiam metodui yra naudojama granuliu arba miltelių pavidalo aktyvioji anglis [37]. Ši technologija stipriai konkuruoja su pažangiosios oksidacijos metodais dėl to, kad proceso metu nesusidaro šalutinių pavojingų produktų bei yra pigesnė [38]. Dėl didelio paviršiaus ploto, paprastai nuo 800 iki 1200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, aktyvuota anglis gali adsorbuoti ištirpusius mikroteršalus iš vandens. Aktyvintos anglies savybės priklauso nuo:

- adsorbento gamybai naudojamos žaliavos, kurios gali būti: bituminės akmens anglis, lignitas, kokosų lukštai, mediena, durpės, sintetiniai polimerai ir t.t.;
- koku būdu žaliava gamybos metu buvo termiškai karbonizuota;
- adsorbento terminio aktyvinimo, kuris reikalingas padidinti adsorbento paviršiaus plotą.

Visi šie veiksniai turi įtakos aktyvintos anglies grūdelių struktūrai, jų dydžiui, fizikinėms bei cheminėms savybėms, taip pat vidiniam paviršiui, kuris sudarytas iš nehomogeninių mikrokristalinių grafito sluoksnių. Aktyvintos anglies grūdeliai, kurių dydis dažniausiai yra nuo 0,5 iki 4,0 mm, yra naudojami adsorberiuose. Kuomet aktyvintos anglies adsorbentas yra „pilnas“ adsorbuotų medžiagų, jis turi būti vėl termiškai reaktyvuotas, kitaip vadinama regeneruotas, arba pakeistas nauju. Norint regeneruoti, aktyvinta anglis yra hidrauliškai perkeliama iš adsorberio į specialias cisternas ir yra gabenamas į regeneravimo įrenginius. Kadangi panaudotos aktyvintos anglies granulės yra užpildytos ir vandeniui, jos yra tiekiamos į rotacinę krosnį arba į kelias kameras turinčią krosnį. Pastaroji turi skirtingas sekcijas su skirtingomis temperatūromis, kuriose yra atliekama granuliu džiovinimas žemoje temperatūroje, lakiųjų junginių desorbicija bei pirolizė esant apytiksliai 800°C temperatūrai. Regeneravimo proceso metu pagrindu dėl granuliu perdegimo, dilimo bei sijojimo atsiranda adsorbento kiekio nuostoliai, kurie svyruoja nuo 5 % iki 15 %. Kiekio nuostoliai taip pat gali priklausyti ir nuo krosnies veikimo sąlygų, anglies aktyvacijos tipo bei anglies pritaikymo tam tikrame adsorbicijos procese. Tam, kad būtų kompensuotas šis nuostolis į regeneruotą aktyvintą anglį turi būti pridėta naujos aktyvintos anglies. Regeneracijos metu, dėl perdegimo, poros esančios adsorbente gali padidėti, dėl to padidėja didesnių molekulių adsorbicijos efektyvumas. Tačiau, pirolizės metu poros gali ir sumažėti, dėl to padidėja mažesnių molekulių adsorbicijos efektyvumas [39][40]. Aktyvuotos anglies struktūroje esančios poros pagal dydį yra skirstomos į:

- mikroporas < 1 nm;
- 1 nm < mezoporos < 25 nm;
- makroporas > 25 nm.



**5 pav.** Savybės darančios įtaką vaistinių medžiagų pašalinimui iš nuotekų srauto naudojant mikrogranuliuotą aktyvintą anglį [38]

Dėl didelės įvairovės gaminamų aktyvintos anglies adsorbentų iš įvairių skirtingų medžiagų ir naudojant skirtingus metodus, adsorbentams yra suteikiama daugybė savybių. Todėl yra svarbu nustatyti, kurios savybės, kiekvienam procesui yra svarbiausios [38].

### 1.2.5. Kombinuotos sistemos

Nuotekų valymo įrenginiuose, jog būtų pašalinti teršalai, yra naudojama įvairių fizinių, mechaninių, cheminių ir biologinių procesų kombinacija [15]. Vienos iš plačiausiai naudojamų kombinuotų nuotekų valymo sistemų aktyvuotą anglį yra ozono/aktyvuotos anglies sistema ( $O_3+AA$ ) bei aktyvaus dumblo/aktyvuotos anglies sistema ( $AD+AA$ ).

**$O_3+AA$  sistema.** Tam, jog būtų pašalinti pažangiosios oksidacijos metu susidarę pavojingi tarpiniai junginiai bei būtų padidintas mikroteršalų pašalinimo efektyvumas yra naudojama kombinuota ozono bei aktyvintos anglies sistema [41]. Ozono/aktyvuotos anglies sistema net iš sudėtingų matricų gali pašalinti tam tikras vaistines medžiagas. Naudojant šią sistemą mikroteršalus galima pašalinti absorbcijos metu bei tiesiogiai arba netiesiogiai ozonuojant. Be to, aktyvinta anglis gali veikti kaip radikalų susidarymo iniciatorius bei kaip aktyvatorius sąveikoje tarp  $O_3$  bei aktyvintos anglies paviršiaus grupių. Taip pat yra kaip reakcijos vieta, kurioje yra sustiprinama reakcija tarp organinių teršalų bei oksidatorių. Šis metodas gana ekonomišką, nes oksiduojančios medžiagos gali atnaujinti aktyvintą anglį jos neišimant iš sistemos, kas prailgina jos veikimo laiką [42].

**$AD+AA$  sistema.** Aktyvaus dumblo sistema yra lengvai pritaikoma bei gana pigi nuotekų valymo technologija. Šio valymo metu yra suskaidoma daugelis kenksmingų medžiagų į mažiau kenksmingus junginius. Tačiau paprastai aktyvaus dumblo sistema nėra pritaikyti skaidyti įvairius mikroteršalus tokius kaip, vaistines medžiagas, dažus, pesticidus bei asmenines higienos priemones. Skaidymui atsparūs įvairūs organiniai junginiai bei sunkieji metalai dažnai gali neigiamai paveikti aktyviajame dumble esančius mikroorganizmus, sumažindami nuotekų valymo efektyvumą. Tokiu atveju, kaip tinkamas būdas apsaugoti aktyviojo dumblo mikroorganizmus nuo toksiškų nuotekų bei pagerinti nuotekų valymo efektyvumą, buvo pasiūlyta aktyviojo dumblo bei aktyvuotos anglies sistema. Organinių medžiagų pašalinimui šioje sistemoje yra naudojamas biologinio skaidymo bei absorbcijos

derinys. Aktyvuota anglis kartu su aktyviuoju dumbly padidina teršalų pašalinimo efektyvumą, nes yra adsorbuojamos biologiškai neskaidžios medžiagos bei sunkieji metalai [43].

### 1.2.6. Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingo tipo technologijas

Pažangi oksidacija gali veiksmingai pašalinti įvairius mikroteršalus tačiau, jei procesas ar įrenginiai yra netinkamai eksploatuojami, veikimo metu gali susiformuoti nežinomi ar netgi toksiniai tarpiniai oksidacijos junginiai [29]. Membraninė technologija taip pat gali būti efektyvi šalinant mikroteršalus, tokius kaip vaistines medžiagas, tačiau didelės eksploatacijos išlaidos riboja šio metodo naudojimą [10]. Priešingai nei pažangios oksidacijos metode adsorbicijos procesų metu nesusidaro pavojingų šalutinių produktų. Taip pat palyginus su membraniniu metodu adsorbicinis metodas yra pigesnis. Be to ši technologija efektyviai pašalina specifinius mikroteršalus iš nuotekų srauto. Pagrindinis adsorbicijos trūkumas yra adsorbento regeneravimo kaina ypač, jei tam reikalingi terminiai procesai [44]. Pagal mokslinėje literatūroje aprašytus tyrimus galime daryti išvadą jog, naudojant aktyvintos anglies sistemą, adsorbicijos procesas yra perspektyvus, efektyvus ir gana lengvai įgyvendinamas nuotekų valymo metodas [10]. Kombinacija dviejų efektyviausių technologijų, aktyvintos anglies bei pažangiosios oksidacijos, gali pilnai pašalinti tam tikrus mikroteršalus. Tačiau šios sistemos taikymas gali būti gana sudėtingas bei brangus.

**3 lentelė.** Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingas technologijas [23] [24][36][37][45][46][47][48][49].

Medžiaga	Grupė	Technologija					
		Aktyvinto dumblo sistema	Membraninis reaktorius	Pažangioji oksidacija (Ozonavima)	Fotokatalizė	Aktyvintos anglies sistemos	Kombinuotos sistemos (Ozonavimas+ aktyvuota anglis)
		Pašalinimo efektyvumas, % <sup>1</sup>					
Sulfameksozolis	Antibiotikas	-35,8	65	100	88	60	99
Ibuprofenas	Vaistas nuo uždegimo	85	97,3	63	98	99	99
Diklofenakas	Vaistas nuo uždegimo	21	34	100	85	94	100
Karbamezapinas	Antidepresantas	-92,4	-16,3	90	60	95	100
Kofeinas	Psichoanaleptikas	83	90	98	100	86	100

<sup>1</sup> Pašalinimo efektyvumas buvo gautas kaip literatūroje nurodytas eliminacijos verčių vidurkis

Ibuprofenas ir diklofenakas yra populiarūs karščiavimą mažinantys, analgetikai ir priešuždegiminiai vaistai, kurie yra vieni iš dažniausiai aptinkamų įvairiose vandens terpėse [50]. Vienas iš plačiausiai naudojamų psichoanaleptikų yra kofeinas. Ši medžiaga yra aptinkama dažnai naudojamų produktų sudėtyje: šokolade, vaistuose, arbatoje, kavoje bei gaiviuosiuose gėrimuose. Nors šios medžiagos yra ir daugelio rūšių augaluose, tačiau jos aptikimas aplinkoje daugiausia yra susijęs su buitinių nuotekų

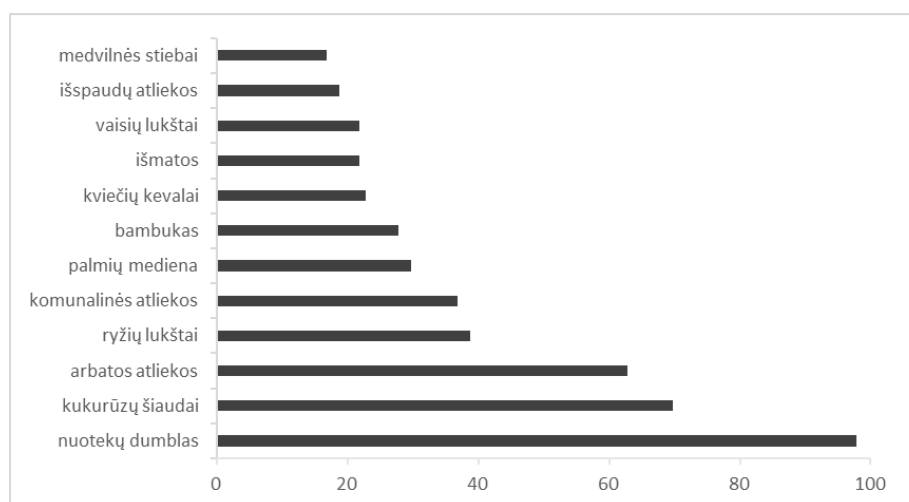


išleidimu [51]. Sulfameksozolis yra vienas iš dažniausiai sutinkamų antibiotikų veterinarijoje bei medicinoje [52].

### 1.3. Atliekų susidarymas ir jų perdirbimo galimybės

#### 1.3.1. Skirtingų tipų atliekų panaudojimas adsorbentų gamybai

Kuomet yra taikomas adsorbicijos metodas dažniausiai yra naudojama komercinė aktyvinta anglis teršalams pašalinti tokiems kaip, vaistines medžiagas. Siekiant sumažinti išlaidas bei tausojant gamtos išteklius atliekos yra naudojamos adsorbentų gamybai, kurios yra alternatyva komercinei aktyvintai angliai. Taip yra siekiama padidinti ekonomiškumą ir tvarumą atliekų perdirbime bei vandens valyme. Paprastai adsorbentų gamybai yra naudojamos žemės ūkio atliekos, įvairios plastiko atliekos, medienos atliekos bei įvairūs dumblai [4]. Kadangi žemės ūkio atliekos yra lengvai prieinamos bei gausiai atsirandančios, anglies gamyba naudojant šias atliekas yra nebrangi palyginus su kitomis. Taip pat šios atliekos dėl gaunamo mažo pelenų kiekio bei gero kietumo yra laikomos gera žaliava adsorbentų gamybai. Nepaisant to, jog dauguma medienos atliekų yra vertinga biomasė, šios atliekos neperdirbtos ir pakartotinai nepanaudojamos yra pašalinamos į sąvartynus. Tam, jog išvengti šių problemų, biomasės pirolizė yra plačiai taikoma technologija, paversti biologones atliekas naudingais produktais: bioanglimi, biokuru. Iš medienos atliekų, kuriose gausu lignoceliuliozės, gauta bioanglis pasižymi lengvai reguliuojama porėta struktūra, paviršiaus funkcionalumu bei įvairiu pritaikymu pramonėje. Paprastai nuotekų dumblo ar kitų pramoninių bei komunalinių atliekų šalinimas apima: deginimą, šalinimą į sąvartynus, išleidimą į vandens telkinius, naudojimas kaip trąšos žemės ūkio pramonėje [53][54]. Tačiau šie būdai yra kenksmingi aplinkai bei yra ribojami griežtų aplinkos apsaugos reikalavimų [55]. Žiedinės ekonomikos požiūriu, adsorbentų gamybą yra perspektyvi nuotekų dumblo naudojimo galimybė. Šių atliekų grupei priskiriamos buitinių nuotekų valymo įrenginių dumblas bei popieriaus pramonėje susidaręs dumblas. Pirolizė procesas yra naudojamas, kaip vienas iš efektyviausių dumblo apdorojimo būdų. Šis procesas gali būti skirtas energijos atgavimui, nuotekų dumble esančių sunkiųjų metalų stabilizavimui taip prisidedant prie aplinkos apsaugos. Pirolizė metu yra sumažinamas dumblo kiekis, sunaikinami parazitai bei patogenai, gaunami produktai, kurie sėkmingai yra naudojami pramonėje: dujos, skystas biokuras, pigi anglis. Dumblo pirolizės metu gauta bioanglis paprastai pasižymi gerai išdėstyta porų struktūra [56].



6 pav. Mokslinių straipsnių, kuriuose yra aprašoma bioanglies gamybai dažniausiai naudojamos atliekos, skaičius [57]



### 1.3.2. Atliekų pirolizės būdai

Termocheminis procesas, kurio metu palaikant aukštą temperatūrą bei inertines sąlygas vyksta organinių medžiagų skaidymas yra vadinamas pirolize. Palyginus su degimu pirolizės procesui reikalinga žemesnė temperatūra bei jo metu išsiskiria mažesnės oro teršalų emisijos [58]. Dėl savo lankstumo sudaryti dujinius, skystus bei kietus produktus keičiant šildymo greitį, pirolizės trukmę bei temperatūrą šis procesas pritraukia daug mokslininkų bei gamybos įmonių dėmesio [59]. Vienas iš didžiausių šio proceso privalumų yra tai, jog gali būti naudojama įvairios žaliavos, įskaitant pramonines bei buitines atliekas [60]. Pagal proceso parametrus, tokius kaip kaitinimo greitis, temperatūra bei proceso laikas, įprasta elektrinė pirolizė yra skirstoma į tris pagrindines grupes: 1) lėta pirolizė; 2) greita pirolizė 3) pliūpsnio pirolizė. Taip pat, kai kuriuose moksliniuose straipsniuose katalizinė, mikrobangų, vakuuminė bei hidropirolizė, taip pat yra priskiriamos prie pirolizės rūšių [61].

**4 lentelė.** Skirtingų pirolizės technologijų palyginimas [61].

Pirolizė	Proceso parametrai	Rezultatai
Lėta pirolizė	Temperatūra: 300-700 °C Garų buvimo laikas: 10-100 min Šildymo greitis: 0,1 – 1 °C/s Žaliavos dydis: 5 – 50 mm	Bioalyva ~30 % Bioanglis ~35 % Dujos ~35 %
Greita pirolizė	Temperatūra: 400-800 °C Garų buvimo laikas: 0,5-5 s Šildymo greitis: 10 – 200 °C/s Žaliavos dydis: < 3 mm	Bioalyva ~50% Bioanglis ~20 % Dujos ~30 %
Pliūpsnio pirolizė	Temperatūra: 800-1000 °C Garų buvimo laikas: < 0,5 s Šildymo greitis: > 1000 °C/s Žaliavos dydis: < 0,2 mm	Bioalyva ~75 % Bioanglis ~12 % Dujos ~13 %

Termocheminių konversijų metu tokių kaip, pirolizės ar dujinimas, yra gaunama kietas porėtas produktas turintis daug anglies. Tam tikromis veikimo sąlygomis dėl šiluminių procesų metu naudojamo mažo kiekio deguonies, gali susidaryti anglis su labai panašiomis savybėmis kaip aktyvintos anglies [4]. Pirolizės temperatūra bei masės santykis (aktyvatorius/žaliava) yra svarbiausi veiksniai darantys įtaką porų susidarymui adsorbento paviršiuje bei jų efektyvumui adsorbuoti teršalus [55]. Tačiau pirolizuojant tam tikras medžiagas, tokias kaip dumblą, yra gaunama riboto paviršiaus ploto bei poringumo anglis. Tam, kad būtų pagerintos šios savybės yra papildomai reikalingos aktyvavimo procedūros [4].

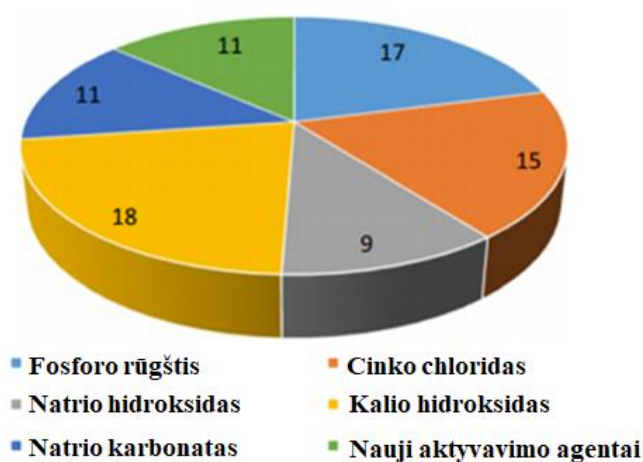
### 1.3.3. Adsorbentuose esantys sunkieji metalai ir jų pašalinimo galimybės

Organinėse atliekose pvz., nuotekų dumble ar biologinėse atliekose, yra aptinkamos didelės koncentracijos metalų. Biologinė anglis, gauta pirolizės metu iš šių atliekų, taip pat pasižymi panašiomis sunkiųjų metalų koncentracijomis. Dažniausiai anglyje, kuri yra gauta iš nuotekų dumblo, yra aptinkami vario, cinko, chromo bei nikelio metalai. Pagal savo biologinį prieinamumą sunkieji metalai gali būti suskirstyti į tris pagrindines grupes: (a) biologiškai neprieinami, (b) potencialiai biologiškai prieinami ir (c) biologiškai prieinami. Biologiškai prieinamai grupei priskiriamos sunkiųjų metalų vandenyje tirpios ir pakeičiamos frakcijos, kurios yra lengvai išplaunamos. Potencialiai biologiškai prieinamai grupei priskiriamos oksiduojamos frakcijos, kurios labai griežtomis sąlygomis (oksiduojančioje aplinkoje bei labai rūgštinėmis sąlygomis) yra skaidomos ir

išplaunamos, bei redukuojamos frakcijos (kurios susijusios su Fe ir Mn metalais). Ne biologiškai prieinamai grupei priskiriama likutinė frakcija, kuri nėra linkusi suirti ar išsiplauti. Todėl galima teigti, jog yra keturios nestabilios frakcijos bei viena stabili frakcija. Pastebėta, kad sunkiųjų metalų kiekis bioanglyje po pirolizės padidėja, tačiau jų biologinis prieinamumas ir ekotoksiškumas gerokai sumažėja. Taip yra dėl to jog judrios ir biologiškai prieinamos sunkiųjų metalų frakcijos yra transformuotos į santykinai stabilias frakcijas [62]. Moksliniame straipsnyje „Influence of potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge“ buvo atliktas tyrimas, kurio metu buvo iširta kalio hidroksido įtaka sunkiųjų metalų imobilizacijai anglyje. Nustatyta, jog bendras Zn, Cr, Ni, Mn ir Cu kiekis pirolizuotoje anglyje buvo didesnis nei žaliaviniame nuotekų dumble. Taip yra dėl to, jog pirolizės metu organinių junginių masės dalies netikimas palyginti su sunkiųjų metalų masės netekimu buvo didesnis. Tačiau bendra Cd koncentracija, po pirolizės gautoje bioanglyje, buvo mažesnė. Bendra šešių sunkiųjų metalų koncentracija anglyje aktyvuotoje su KOH buvo santykinai mažesnė nei jų pirolizuotoje anglyje, o tai rodo, kad KOH kaip aktyvinančios medžiagos naudojimas pirolizės procese paskatino daugiau sunkiųjų metalų migruoti į kitus pirolizės produktus [63].

#### 1.3.4. Adsorbentų aktyvacijos būdai

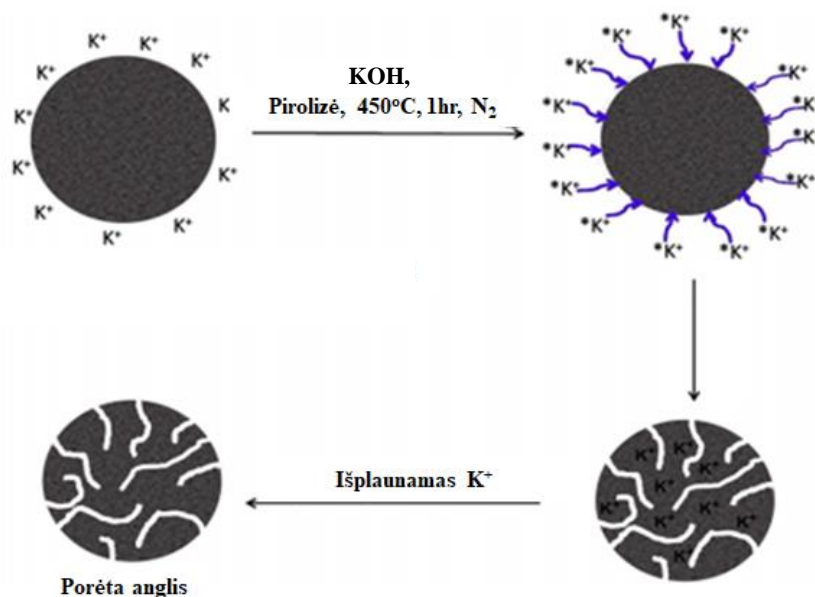
Adsorbento aktyvacijos metodai yra skirstomi į fizinius bei cheminius. Cheminis anglies aktyvavimas atliekamas impregnuojant žaliavą su cheminėmis medžiagomis bei vykdamas pirolizę vidutinėje temperatūroje. Dažniausiai naudojamos cheminės medžiagos žaliavos impregnavimui yra  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  bei KOH (žr. 7 pav.) [4] [64].



**7 pav.** Mokslinių straipsnių, kuriuose yra aprašoma tyrimams naudotų cheminių medžiagų, naudojamų anglies aktyvacijai, skaičius [64]

Cheminė aktyvacija su cinko chloridu ( $ZnCl_2$ ) bei fosforo rūgštimi ( $H_3PO_4$ ) yra naudojama aktyvuoti lignoceliuliozines medžiagas, kurios nebuvo anksčiau karbonizuotos, o metalų junginiai, tokie kaip KOH, naudojami aktyvuoti įvairias anglies adsorbento žaliavas [65]. KOH aktyvatorius greitai prisotina adsorbento žaliavas bei visiškai neišgaruoja, todėl jo aktyvavimo temperatūrai yra žemesnė nei jo virimo temperatūra ( $1327\text{ }^{\circ}C$ ) [66]. Anglis aktyvuota kalio hidroksidu turi didesnę paviršiaus plotą bei porų tūrį, tačiau sudaro mažesnę kiekį galutinio produkto palyginus su kitais aktyvatoriais, tokiais kaip  $ZnCl_2$  bei  $H_3PO_4$ . Aktyvinant anglį šarminiais metalais bei karbonatais, šios medžiagos anglies matricoje yra atsakingos už stabilumą bei tarpų suformavimą tarp anglies atomų sluoksnių,

kas padidina adsorbcijos efektyvumą. Naudojant kalio hidroksidą yra gaunama didesnė mikroporų struktūra aktyvuotoje anglyje nei naudojant natrio hidroksidą [64].



**8 pav.** Porų formavimo mechanizmas naudojant kalio hidroksido aktyvatorių [64]

Komerciškai naudojamas fizinis aktyvinimas yra dviejų žingsnių procesas, kuris apima pirolizę neutralioje atmosferoje bei aktyvaciją oksiduojančiose dujose, tokios kaip garai, anglies dioksidas, anglies dioksido ir azoto/oro mišiniai, keliant temperatūrą 800 °C -1100 °C ribose. Šis metodas gali pagaminti geros porėtos struktūros bei geru fiziniu atsparumu pasižyminčią anglį. Taip pat fizinis aktyvacijos metodas yra laikomas saugiu aplinkai dėl to, jog jame nėra naudojami chemikalai [67]. Tačiau aktyvintos anglies fizinio aktyvavimo procese ilgas aktyvintos anglies paruošimo laikas, didelis kiekis suvartojamos energijos bei gauto adsorbento mažas adsorbcijos efektyvumas yra pagrindiniai proceso trūkumai [68].

### 1.3.5. Iš atliekų pagamintų adsorbentų efektyvumas šalinant teršalus iš vandens

Sorbcijos proceso efektyvumas priklauso nuo adsorbento savybių tokių kaip, paviršiau ploto, porėtumo, porų dydžio, fizikinių bei cheminių teršalų savybių bei nuo įvairių aplinkos sąlygų [69]. Gaminant adsorbentus iš įvairių atliekų srautų pirolizės būdu, adsorbentų savybės taip pat priklauso nuo žaliavos, pirolizės laiko bei temperatūros, aktyvacijos tipo bei reagentų. Šios savybės ir adsorbento tipas turi įtakos adsorbcijos efektyvumui [70].

**5 lentelė.** Vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas naudojant skirtingus iš atliekų pagamintus adsorbentus [71] [72][73][74].

Teršalas	Teršalo grupė	Adsorbento žaliavų grupė	Adsorbento žaliava	Adsorbento paruošimo sąlygos	Pašalinimo efektyvumas % <sup>1</sup>
Ibuprofenas	Vaistas nuo uždegimo	Žemės ūkio atliekos	Cukranendrių presavimo išspaudos	Pirolizė: 400°C, 1 h. Aktyvaija: garų.	82
			Cukranendrių presavimo išspaudos	Pirolizė: 500°C, 1 h. Aktyvacija: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	91
			Ryžių lukštai	Pirolizė: 400°C, 4 h. Aktyvacija: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97,2
Sulfametoksazolis	Antibiotikas	Pramoninės atliekos bei nuotekų dumblai	Tekstilės pluoštų atliekos	Pirolizė: 500 °C, 30 min. Aktyvacija: -	48
		Žemės ūkio atliekos	Medvilnės šiaudai	Pirolizė: 350 °C, Aktyvacija: -	71
Diklofenakas	Vaistas nuo uždegimo	Žemės ūkio atliekos	Medžio drožlės bei migdolų kevalai	Pirolizė: 400 °C, 2 h Aktyvacija: citrinos rūgštis.	100
		Pramoninės atliekos bei nuotekų dumblai	Miesto nuotekų dumblas	Pirolizė: 500 °C, 2 h.	99,70
Karbamezapinas	Antidepresantas	Žemės ūkio atliekos	Nendrių šiaudai	Pirolizė: 500 °C, Aktyvacija: -	95,51

<sup>1</sup> Pašalinimo efektyvumas buvo gautas kaip literatūroje nurodytas eliminacijos verčių vidurkis

#### 1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Vaistinės medžiagos yra naudojamos dideliais kiekiais įvairiose pasaulio šalyse dėl ligų gydymo, sveikatos gerinimo bei tam tikrų simptomų mažinimo. Nepaisant šių savybių vaistinės medžiagos yra priskiriamos mikroteršalams, kurie patekę į aplinką daro neigiamą poveikį įvairiems organizmams bei visai ekosistemai. Atlikus literatūros analizę buvo pastebėta, jog labiausiai neigiamai yra veikiami vandens organizmai. Buvo apžvelgti keli žuvims pasireškiantys padariniai, dėl skirtingų vaistinių medžiagų grupių, tokių kaip antibiotikų ar antidepresantų, veikimo. Taip pat buvo pastebėta, jog

vaistinės medžiagos esančios aplinkoje daro neigiamą įtaką ir žmonėms. Todėl buvo nustatyti keli pagrindiniai šių medžiagų patekimo į aplinką keliai:

- organizmo medžiagų apykaitos metu susidariusių junginių išskyrimas bei jų patekimas į nuotekų valymo įrenginius;
- vaistinių medžiagų, su pasibaigusiu galiojimo terminu, nuleidimas į kanalizaciją bei šalinimas kartu su buitėmis šiukšlėmis;
- farmacinių gamyklų išleidžiamos nuotekos [8].

Giliau patyrinėti buvo pasirinktas vaistinių medžiagų patekimas į aplinką per nuotekų valymo įrenginius. Dabartinės nuotekų valymo sistemos gana neefektyviai pašalina šiuos mikroteršalus iš valomo nuotekų srauto. Todėl buvo apžvelgtos skirtingos nuotekų valymo technologijos: biologinės sistemos, pažangiosios oksidacijos, fotokatalizės, aktyviosios anglies sistemos bei kombinuotosios sistemos. Biologinės sistemos yra naudojamos tipiniuose komunalinių nuotekų valymo įrenginiuose, tačiau iš visų apžvelgtų technologijų vaistines medžiagas šalina prasčiausiai. Tam, jog būtų pasiektas didesnis vaistinių medžiagų šalinimo efektyvumas yra naudojamos pažangiosios oksidacijos ar aktyviosios anglies sistemos. Tačiau pažangioji oksidacija yra gana brangi. Taip pat šios technologijos proceso metu gali išskirti kenksmingi tarpiniai oksidacijos junginiai, kurie didina bendrą nuotekų toksiškumą. Kita apžvelgta technologija, aktyvintos anglies sistemos, taip pat pasižymi aukštu šalinimo efektyvumu bei šio proceso metu nesusidaro toksiški junginiai. Tačiau adsorbento regeneravimo kaina yra vienas iš pagrindinių šios technologijos minusų. Taip pat, jei nuotekų sraute yra didelės koncentracijos vaistinių medžiagų, adsorbento sorbcijos efektyvumas sparčiai mažėja. Kaip alternatyva buvo pasirinkta aktyvinta anglis pagaminti iš įvairių atliekų srautų. Ši anglis ne tik yra pagaminta iš pigesnių žaliavų, tačiau padeda spręsti atliekų srauto paskirstymą. Naudojant įvairias atliekas adsorbento gamybai yra prisidedama prie žiedinės ekonomikos principų. Toliau plačiau buvo apžvelgiama aktyvintos anglies gamyba t.y., pirolizės bei aktyvacijos būdai. Literatūroje buvo rasta trys pagrindiniai pirolizės būdai: lėta pirolizė, greita pirolizė bei pliūpsnio pirolizė. Palyginus visas tris tarpusavyje labiausiai tinkama yra lėta pirolizė todėl, kad jos metu yra gaunamos gana tolygiai pasiskirsčiusios produkto savybės. Taip pat šios pirolizės būdu yra gaunamas didžiausias kiekis anglies iš visų trijų pirolizės būdų. Tuomet buvo aptarti ir palyginti tarpusavyje skirtingi anglies aktyvacijos metodai: cheminis bei fizikinis. Pagal skirtinguose moksliniuose straipsniuose randamą informaciją galime daryti išvadą, jog cheminiam aktyvavimui dažniausiai yra naudojamas kalio hidroksidas, kuris pasižymi geriausiomis aktyvacijos savybėmis. Adsorbentai aktyvuoti kalio hidroksidu pasižymi didesniu porų tūriu bei paviršiaus plotu.

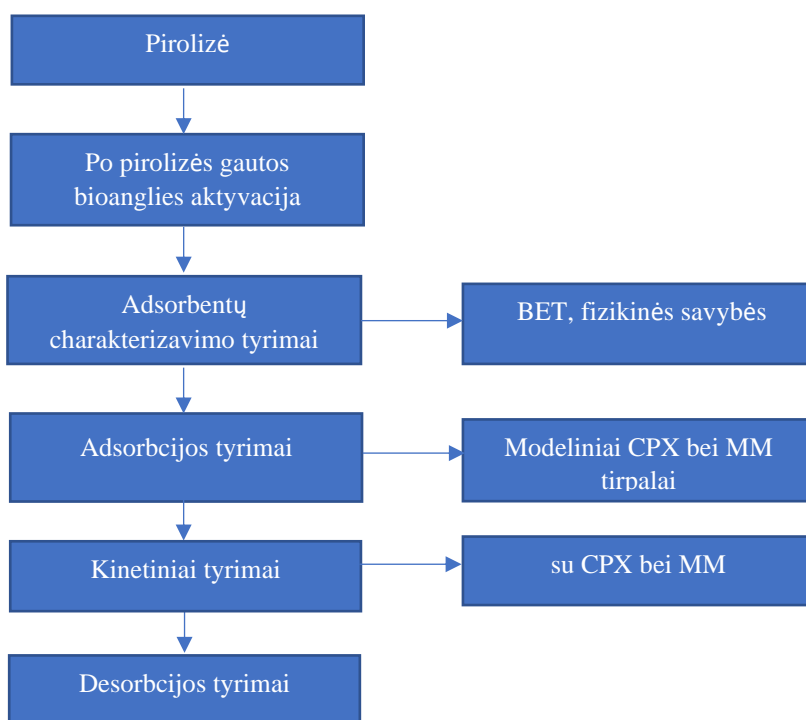
## 2. Tyrimų metodika

### 2.1. Tyrimų planas ir darbų eiga

Atliktus mokslinės literatūros analizę buvo sudarytas nuoseklus tyrimų planas, kurį sudaro:

1. adsorbentų gamyba bei jų fizikinių savybių tyrimas;
2. adsorbcijos tyrimai bei adsorbentų šalinimo efektyvumo palyginimas;
3. kinetiniai tyrimai;
4. desorbcijos tyrimai.

Pirmo tyrimų etapo metu pagaminti du skirtingi adsorbentai, kurių gamyba susideda iš pirolizės bei jau po pirolizės gautos bioanglies aktyvacijos kalio hidroksidu. Adsorbentų gamybai naudojamos žaliavos - atliekos: nuotekų valymo įrenginiuose susidaręs ir išdžiovintas nuotekų dumblas bei baldinių plokščių atliekos. Vėliau atlikti adsorbentų charakterizavimo tyrimai: Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizė bei mikroskopu įvertintas adsorbentų fizikinės savybės. Antrame etape atlikti adsorbcijos tyrimai, kuriems atlikti naudotas skirtingas adsorbento kiekis 1 g/L ir 10 g/L. Adsorbcijos efektyvumui įvertinti naudoti modeliniai 1 mg/L ir 10 mg/L metileno mėlio (MM) bei ciprofloksacino (CPX) tirpalai. Adsorbcijos tyrimuose buvo naudojami ne tik iš atliekų pagaminti adsorbentai, tačiau ir komercinė aktyvuota anglis (KAA) adsorbentas tam, jog būtų galima palyginti adsorbentų efektyvumą bei įvertinti ar atliekų adsorbentai gali tapti alternatyva komercinės anglies adsorbentui. Trečiame tyrimų etape atlikti kinetiniai adsorbentų tyrimai. Paskutiniame – ketvirtame etape atlikti desorbcijos tyrimai su prieš tai adsorbcijos tyrime naudotais adsorbentais.



9 pav. Tyrimų plano principinė schema

### 2.2. Džiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių/medienos atliekų pirolizė

Pirolizė, kurios metu buvo gautos iš atliekų pagamintos bioanglys, atlikta Lietuvos Energetikos institute. Džiovinto nuotekų dumblo ir baldinių plokščių atliekų pirolizės sąlygos buvo skirtingos. Pirolizės procesai buvo atliekami kaitinimo krosnyje inertinėmis sąlygomis.

Džiovinimo nuotekų dumblo pirolizės sąlygos:

- Temperatūra: 550 °C;
- Laikas: 550 °C temperatūra pasiekta per 1 val. ir 30 min, vėliau 550 °C išlaikyta 2 val. ir 30 min, visos pirolizės trukmė 4 val.

Baldinių plokščių/medienos atliekų pirolizės sąlygos:

- Temperatūra: 600 °C;
- Laikas: 600 °C temperatūra pasiekta per 1 val. ir 30 min, vėliau 600 °C išlaikyta 1 val. ir 30 min, visos pirolizės trukmė 3 val.

Po džiovinimo dumblo bei baldinių plokščių atliekų pirolizės gautos bioanglys buvo paliktos atvėsti kaitinimo krosnyje.

### 2.3. Adsorbentų aktyvacija

Adsorbentų aktyvavimui buvo naudojama cheminė aktyvacijakalio hidroksidu. Aktyvacija atliekta kaitinimo krosnelėje inertinėmis sąlygomis. Aktyvacijai pirolizuota anglis, vandenuo ir kalio hidroksidas sumaišyti santykiu 1:1:1. Prieš aktyvaciją pirolizuota anglis buvo susmulkinta iki mažesnės frakcijos (500 µm) granulių, kelis kartus praplauta vandeniu bei išdžiovinta 105°C temperatūroje. Aktyvacija vykdyta 450 °C temperatūroje, proceso trukmė 3 val. (450 °C pasiekta per 1 val. ir 30 min., 450 °C temperatūra išlaikyta 1 val. ir 30 min. Aktyvuotos bioanglys buvo paliktos atvėsti kaitinimo krosnyje 18 val.

### 2.4. Iš atliekų pagamintų adsorbentų charakterizavimas

Įvertinti adsorbentų paviršiaus plotą bei kokio dydžio poros susidariusios adsorbentuose buvo atliekama Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizė. Taip pat tam, jog įvertinti adsorbento morfologiją bei fizikines savybes, užfiksuotos nuotraukos mikroskopu.

#### 2.4.1. Adsorbentų savitojo paviršiaus ploto bei porų dydžio nustatymas

Adsorbentų paviršiaus ploto bei porų dydžio analizė buvo atliekama Lietuvos energetikos institute naudojant kietųjų kūnų porų dydžio bei savitojo paviršiaus ploto analizatoriumi „Quantachrome AUTOSORB-iQ-K/MP“. Savitasis adsorbento paviršiaus plotas bei porų dydis buvo nustatomas Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizės metodu.



12 pav. „Quantachrome AUTOSORB-iQ-K/MP“ kietųjų kūnų porų dydžio bei savitojo paviršiaus ploto analizatorius.

#### 2.4.2. Iš atliekų pagamintų adsorbentų paviršiaus morfologijos tyrimai

Aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo, aktyvuoto baldinių plokščių/medienos atliekų bei komercinės aktyvuotos anglies adsorbentų fizikinių savybių charakterizavimas atliekamas mikroskopiniu būdu kuris leidžia nustatyti kietųjų medžiagų morfologiją [75]. Tyrimai buvo atliekami su mikroskopu „SANQT1D TD-HU608A“.



13 pav. „SANQT1D TD-HU608A“ mikroskopas

## 2.5. Cheminės medžiagos naudotos adsorbcijos tyrimuose

Pagrindinės cheminės medžiagos, į kurias buvo koncentruojamasi šių tyrimų metu, yra vaistinės medžiagos. Pasirinktas vienas iš daugiausiai visuomenėje naudojamų antibiotikų: ciprofloksacinas. Tačiau tam, kad patikrinti ar iš atliekų pagaminti adsorbentai efektyviai šalina patvarius organinius teršalus, kaip indikatorius pasirinktas plačiai moksliniuose tyrimuose naudojamas metileno mėlio dažas.

6 lentelė. Tyrimuose naudojamos cheminės medžiagos bei jų grupės.

Cheminė medžiaga	Cheminės medžiagos grupė
Metileno mėlis	Dažas
Ciprofloksacinas	Antibiotikas

Tirpalai su skirtingais teršalais buvo paruošti pasveriant reikiamą kiekį teršalo miltelių bei ištirpinant juos distiliuotame vandenyje. Tyrimai buvo atliekami su visų teršalų dviem koncentracijomis (1 mg/L bei 10 mg/L) tam, kad būtų galima kuo efektyviau nustatyti vaistinių medžiagų bei metileno mėlio koncentracijų pokyčius adsorbcijos tyrimų metu.

## 2.6. Adsorbcijos bei desorbcijos tyrimai

Pradiniai adsorbcijos tyrimai buvo atliekami 100 ml talpos stikliniuose buteliukuose naudojant 1 g/L ir 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies, džiovinto nuotekų dumblo aktyvuoto (DAA) bei neaktyvuoto (DNA), baldinių plokščių atliekų aktyvuoto (BAA) adsorbentų koncentracijas. Sorbcijos efektyvumui įvertinti naudoti modeliniai 1 mg/L ir 10 mg/L metileno mėlio bei ciprofloksacino tirpalai. Buteliukai su paruoštais mėginiais buvo sudėti į purtyklę, kurioje buvo palaikoma 170 aps/min. maišymo intensyvumas. Tyrimas buvo tęsiamas 72 val. t.y., tol kol nebuvo pastebimas koncentracijos pokytis mėginyje. Koncentracijos pokytis nustatytas atitinkamais laiko intervalais matuojant mėginių absorbciją su „Spectronic genesys TM 8“ spektrofotometru, kurio bangos ilgio diapazonas yra 190-1100 nm.



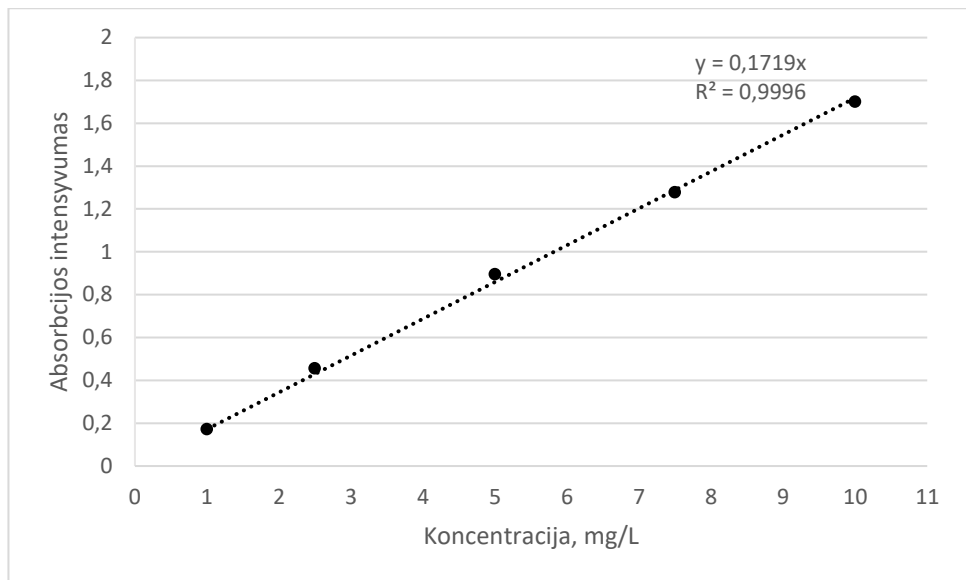


**10 pav.** „Spectronic genesis TM 8“ spektrofotometras

Po adsorbcijos tyrimų atlikti kinetiniai skaičiavimai aprašantys adsorbcijos mechanizmą. Skaičiavimai atlikti pagal pseudo pirmojo laipsnio ir pseudo antrojo laipsnio modelius. Vėliau buvo atliekami desorbcijos tyrimai taip pat 100 ml stikliniuose buteliukuose. Matavimai atlikti po 24 val., 48 val., bei 72 val., su „Spectronic genesis TM 8“ spektrofotometru. Tyrimas buvo atliekamas iki tol, kol nebuvo pastebimas teršalo koncentracijos pokytis vandenyje.

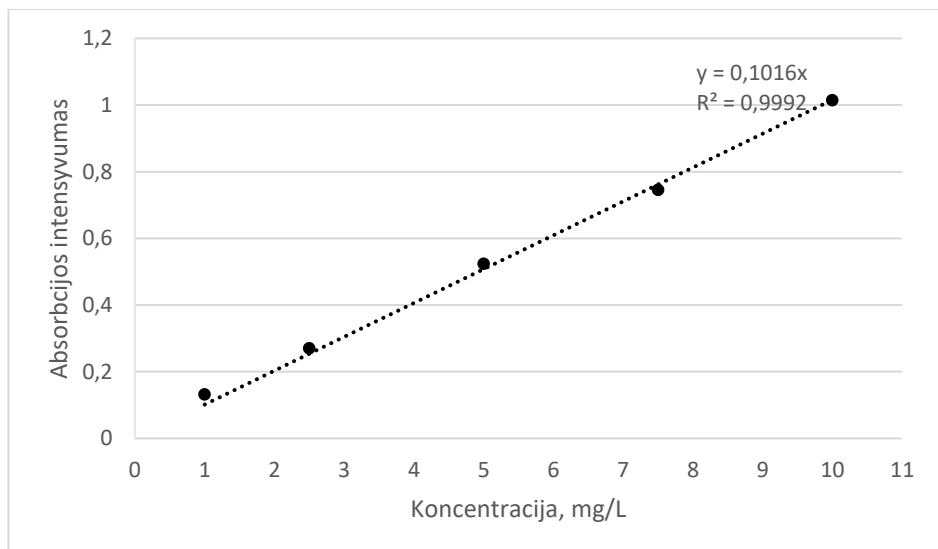
### **2.7. Standartinių tirpalų paruošimas ir kalibracinių kreivių sudarymas**

Metileno mėlio kalibracinės kreivės sudarymui buvo naudojami 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/L koncentracijos metileno mėlio tirpalai. Šie tirpalai buvo paruošti pasveriant 0,1 g metileno mėlio ir ištirpinus jį 1 L vandens kolboje, kurioje gauta 100 mg/L koncentracija. Norint gauti kitas minėtas koncentracijas 1 mg/L bei 10 mg/L atitinkamai buvo paimta 10 ml bei 100 ml 100mg/L koncentracijos tirpalo bei atskiesta vandeniu 1 L kolbose iki žymos. Šių dviejų koncentracijų tirpalų buvo paruoštas didesnis kiekis, nes tirpalai buvo naudojami ne tik kalibracinės kreivės sudarymui tačiau ir tolimesniems tyrimams. Tam, jog būtų paruošti 2,5; 5; 7,5 mg/L koncentracijos tirpalai atitinkamai buvo paimta 25; 50; 75 ml 10 mg/L koncentracijos tirpalo bei atskiesta 100 ml kolbose iki žymos. Gauti tirpalai buvo matuojami „Spectronic genesis TM 8“ spektrofotometru, nustačius 663 nm bangos ilgį. Gauti rezultatai buvo surašyti į Microsoft Excel 2016 programą, kurioje buvo nubraižyta kalibracinė kreivė. Remiantis tiesine lygtimi  $y=0,1719x$  (koreliacijos koeficientas  $R^2=0.9996$ ) buvo vertinamos adsorbcijos tyrimo metu gaunamos metileno mėlio koncentracijos.



**14 pav.** Metileno mėlio kalibracinė kreivė

Ciprofloksacino kalibracinės kreivės sudarymui taip pat buvo naudojami 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/L koncentracijos metileno mėlio tirpalai. Šių tirpalų paruošimas vyko analogiškai metileno mėlio tirpalų paruošimui. Gauti tirpalai buvo matuojami „Spetronic genesys TM 8“ spektrofotometru, nustatius 274 nm bangos ilgį. Gauti rezultatai buvo surašyti į Microsoft Excel 2016 programą, kurioje buvo nubraižyta kalibracinė kreivė. Remiantis tiesine lygtimi  $y=0,1016x$  (koreliacijos koeficientas  $R^2=0.9992$ ) vėliau buvo apskaičiuojamos ciprofloksacino koncentracijos pokytis adsorbcijos tyrimų metu.



**15 pav.** Ciprofloksacino kalibracinė kreivė

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

Šiais tyrimais buvo siekiama įvertinti ar iš atliekų pagaminti adsorbentai gali tapti alternatyva komercinės aktyvuotos anglies adsorbentui. Po adsorbentų gamybos procesų pirmame tyrimų etape buvo atlikti visų trijų adsorbentų (komercinės aktyvuotos anglies „Norit 140“, džiovintų nuotekų dumblo bei baldinių plokščių) charakterizavimo tyrimai. Antrame etape atlikti adsorbentų tyrimai naudojant neaktyvuoto bei aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento 1 g/L bei 10 g/L kiekius su modeliniais 1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijos metileno mėlio dažo tirpalais. Įsitikinusi, jog aktyvuota anglis pasižymi geresniu šalinimo efektyvumu, atlikti adsorbentų tyrimai naudojant skirtingus aktyvuotus adsorbentus (komercinės aktyvuotos anglies, džiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių atliekų). Naudoti taip pat du skirtingi adsorbentų kiekiai: 1 g/L bei 10 g/L. Sorbcijos efektyvumui įvertinti naudoti modeliniais dažo metileno mėlio bei antibiotiko ciprofloksacino 1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijos tirpalai. Trečiame tyrimų etape buvo atliekami kinetiniai tyrimai su aktyvuotais komercinės anglies, džiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių atliekų adsorbentais (1 g/L bei 10 g/L kiekiais) bei metileno mėlio ir ciprofloksacino tirpalais (1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijomis). Sorbcijos tyrimai atlikti 100 ml talpos stikliniuose buteliukuose. Tyrimai buvo tęsiami iki tol, kol buvo pasiekama nusistovėjusi teršalų koncentracija vandenyje.

#### 3.1. Atliekos naudojamos adsorbentų gamybai

Adsorbentų gamybai naudojamos atliekos: džiovintas nuotekų dumblas bei baldinių plokščių/medienos atliekos. Džiovintas nuotekų dumblas buvo paimtas iš Kauno vandenų nuotekų valyklos. Šis dumblas susidaro nuotekas valant biologiniu būdu. Nuotekų valyklos pirminiame ir antriniame sėsintuvuose atitinkamai susidaro pirminis bei antrinis dumblas. Pirminis dumblas keliauja tiesiogiai į metantanką (dumblo anaerobinį pūdytuvą), antrinis dumblas (perteklinis dumblas) pirmiausia patenka į perteklinio dumblo tankintuvą ir tuomet į metantanką. Vėliau visas dumblas yra sausinamas ir centrifuguojamas. Po šių procesų dumblas yra džiovinamas, gautos išdžiovintos dumblo granulės yra susmulkinamos ir laikomos džiovinto dumblo bokštuose. Nuotekų dumblo sudėtis priklauso nuo atitenkančio nuotekų srauto, kuris nėra pastovios sudėties. Todėl nuotekų dumblo sudėtis taip pat gali būti kintanti, pvz., gali būti skirtingos koncentracijos sunkiųjų metalų. Baldinių plokščių/medienos atliekos buvo sudarytos iš drožlių plokščių. Šios plokštės yra gaminamos iš išdžiovintų medienos drožlių ar pjuvenų, kurios yra suklijuojamos derva veikiant aukštam slėgiui bei karščiui. Drožlės yra sumaišomos su derva bei kitais priedais, tuomet naudojant karštą presą su aukštu slėgiu yra formuojami plokštės sluoksniai. Plokštė dažniausiai yra sudaryta iš trijų sluoksnių, su plonesniais sluoksniais iš išorės bei storu vidiniu sluoksniu [76].

**7 lentelė.** Džiovinto nuotekų dumblo, kuris buvo naudojamas gaminant adsorbentą, sudėties tyrimo prortokolo duomenys.

Tyrimų parametras	Tyrimo rezultatai	Tyrimo metodai (žymuo)
pH	7,8	LST EN ISO 15933-2012
Sausos medžiagos %	91,29	LST EN 12880:2002
Sausoje medžiagoje:		
Organinė medžiaga %	62,8	LST EN 15169:2007
Bendras azotas (N) mg/kg	53023	LST EN ISO 13342-2000
Bendras fosforas (P) mg/kg	29849	LAND 78:2006

Bendras kalis (K) mg/kg	4587	LST EN 16174-2012, LST ISO 9964-3:1998
Kadmis (Cd) mg/kg	2,78	LST EN 16174-2012, LST EN ISO 15586:2004
Chromas (Cr) mg/kg	55,8	LST EN 1614-2012, LST EN 16170:2016
Švinas (Pb) mg/kg	46,4	
Nikelis (Ni) mg/kg	37,6	
Varis (Cu) mg/kg	218	LST EN 1614-2012, LST CEN/TS 16188:2012
Cinkas (Zn) mg/kg	977	
Gyvsidabris (Hg) mg/kg	<0,02	LST EN 16174-2012, LST EN ISO 16175-1:2016



**18 pav.** Džiovinto nuotekų dumblo granulės, kurios buvo naudotos gaminant vieną iš adsorbentų

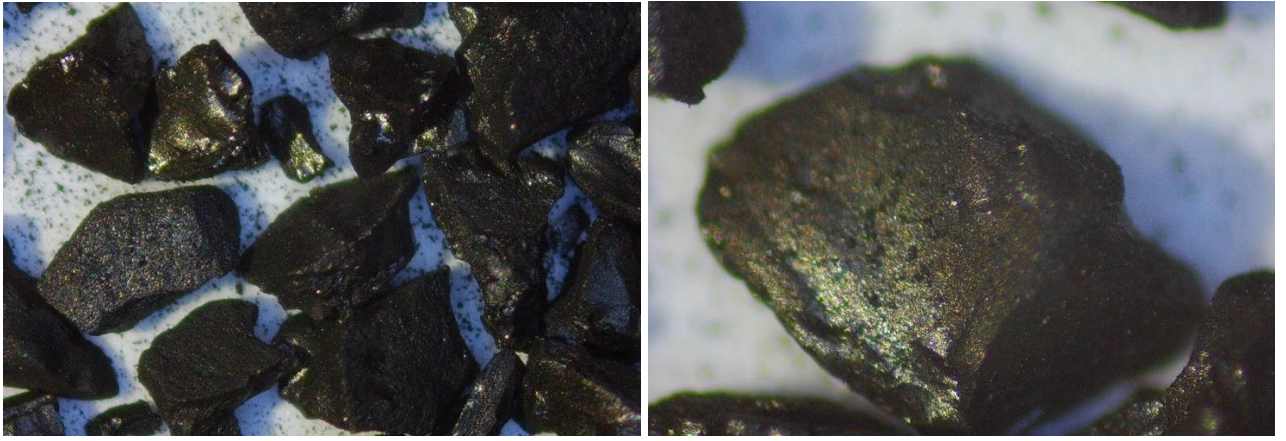


**19 pav.** Baldinių plokščių atliekos, kurios buvo naudotos gaminant vieną iš adsorbentų

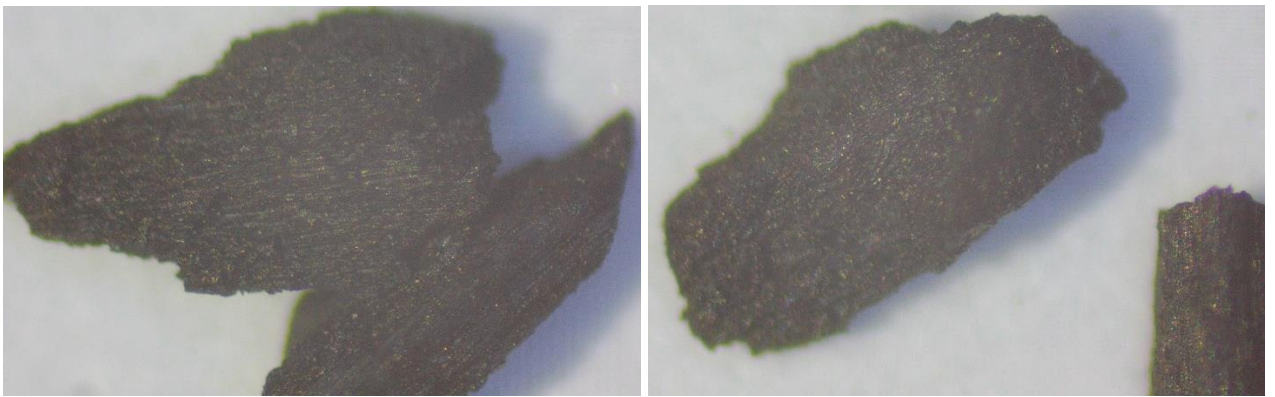
### 3.2. Sorbentų charakterizavimas

Adsorbentų fizikinių savybių įvertinimui užfiksuotas vaizdas „SANQT1D TD-HU608A“ mikroskopu. Vaizdas iš arti leidžia įvertinti adsorbentų fizikinių savybių skirtumus.

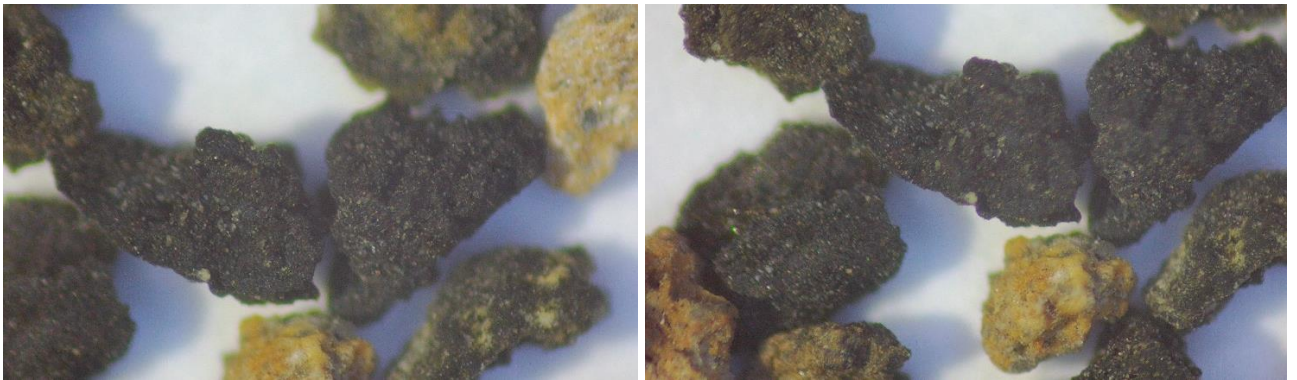




**20 pav.** Komercinės aktyvuotos anglies adsorbentas



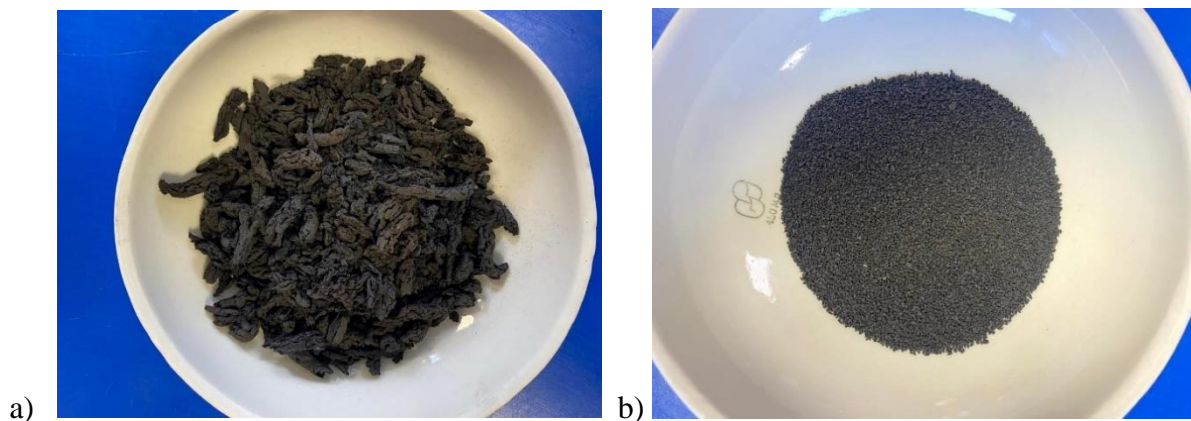
**21 pav.** Baldinių plokščių atliekų aktyvuotas adsorbentas



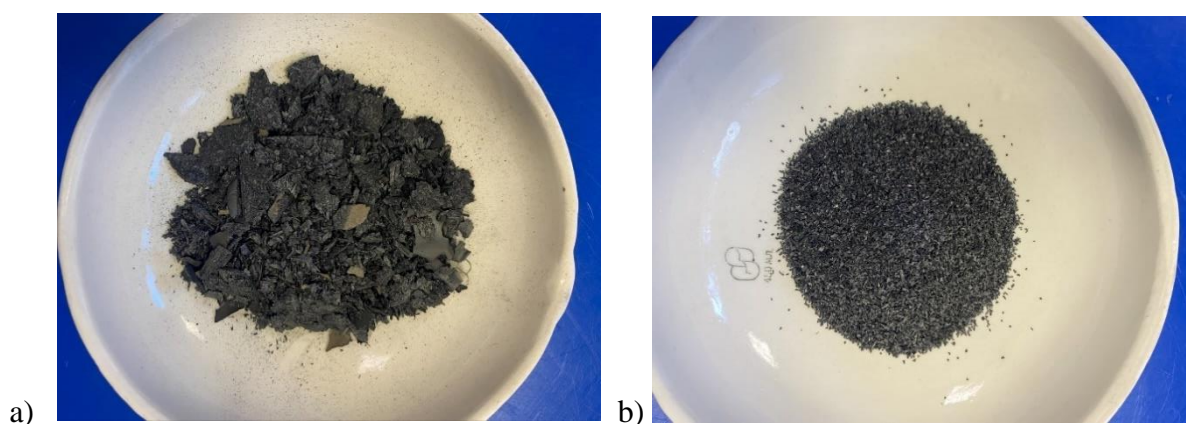
**22 pav.** Džiovinoto nuotekų dumblo aktyvuotas adsorbentas

### **3.3. Sorbcijos tyrimai**

Prieš adsorbcijos tyrimus neaktyvuotos bioanglys buvo susmulkinamos iki 500  $\mu\text{m}$  frakcijos granuliu. Tuomet susmulkintos bioanglies ir komercinės anglies granulės buvo kelis kartus praplaunamos su vandeniu bei paliktos išdžiūti kaitinimo krosnelėje.



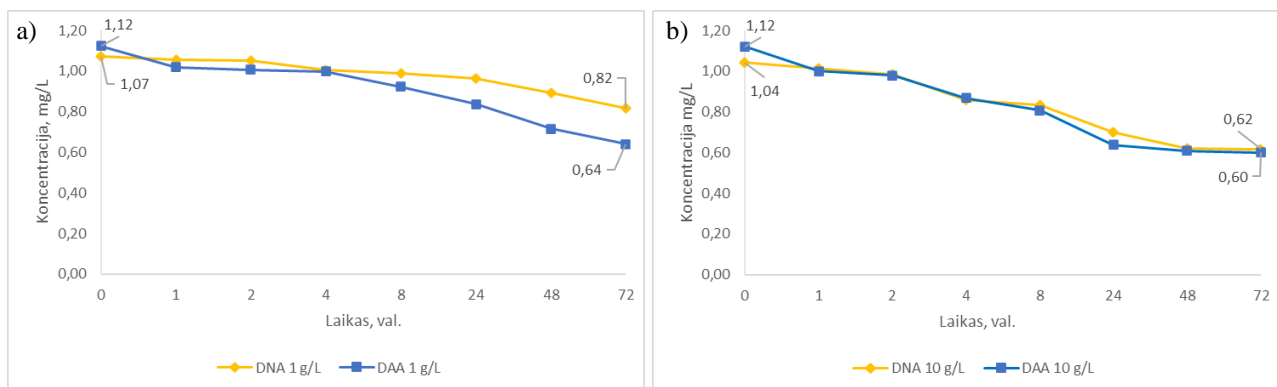
**23 pav.** Džiovinto dumblo neaktyvuotos bioanglys: a) po pirolizės gauta bioanglis, b) susmulkinta, praplauta vandeniu bei išdžiovinta bioanglis



**24 pav.** Baldinių plokščių/medienos atliekų neaktyvuotos bioanglys: a) po pirolizės gauta bioanglis b) susmulkinta, praplauta vandeniu bei išdžiovinta bioanglis

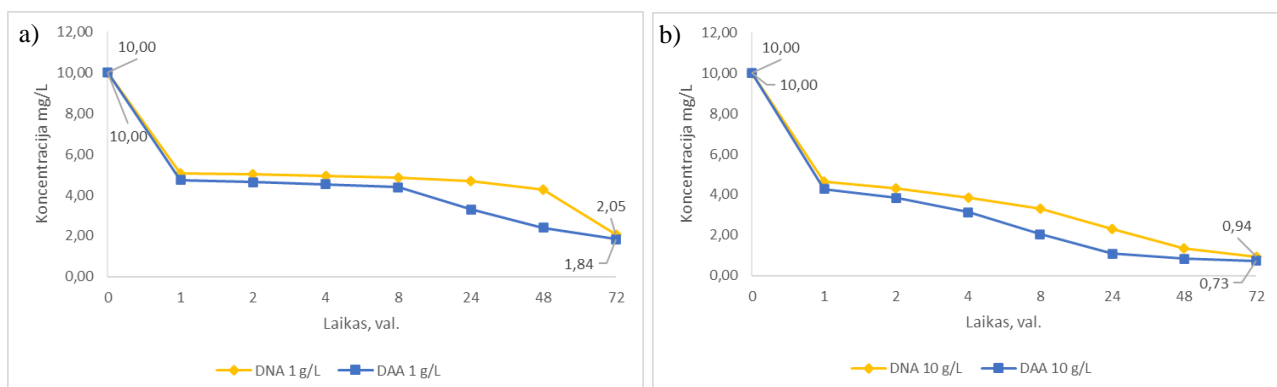
### 3.3.1. Adsorbcijos tyrimai

Siekiant įvertinti ar aktyvacija turi reikšmingos įtakos adsorbentų efektyvumui šalinant organinius teršalus, atlikti pirminiai adsorbcijos tyrimai naudojant aktyvuotą bei neaktyvuotą džiovinto nuotekų dumblo adsorbentą. Naudoti du skirtingi adsorbentų kiekiai: 1 g/L bei 10 mg/L. Šiems tyrimams pasirinktas teršalas metileno mėlio dažas. Metileno mėlis, adsorbcijos tyrimus aprašančiuose moksliniuose straipsniuose, dažniausiai naudojamas kaip indikatorius, kuris leidžia įvertinti adsorbcijos efektyvumą naudojant tam tikrus adsorbentus. Būtent dėl šios priežasties aktyvuoto bei neaktyvuoto adsorbento šalinimo efektyvumo tyrimuose pasirinktas metileno mėlis. Tyrimuose naudotos taip pat dvi skirtingos metileno mėlio koncentracijos: 1 mg/L bei 10 mg/L. Adsorbcijos tyrimai atlikti 100 ml stikliniuose buteliukuose. Tyrimai tęsėsi 72 val.



**25 pav.** Metileno mėlio (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuoto bei neaktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbento 1 g/L kiekis b) adsorbento 10 g/L kiekis

Naudojant adsorbento tiek 1 g/L tiek 10 g/L kiekius adsorbicijos tyrimuose su 1 mg/L koncentracijos metileno mėlio tirpalu, didesnis šalinimo efektyvumas pasiektas naudojant aktyvuotą džiovinto nuotekų dumblo adsorbentą. Po 72 valandų tyrimų naudojant 1 g/L kiekį aktyvuoto adsorbento išmatuota metileno mėlio koncentracija tirpale 0,64 mg/L, o naudojant 10 g/L kiekį – 0,60 mg/L. Naudojant 1 g/L kiekio adsorbentus, aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento efektyvumas siekė  $42,86 \% \pm 0,47$  o neaktyvuoto –  $23,36 \% \pm 0,56$ . Naudojant 10 g/L adsorbentų kiekius, aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento efektyvumas siekė  $46,43 \% \pm 0,32$ , o neaktyvuoto –  $40,38 \% \pm 0,41$ .



**26 pav.** Metileno mėlio (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuoto bei neaktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis

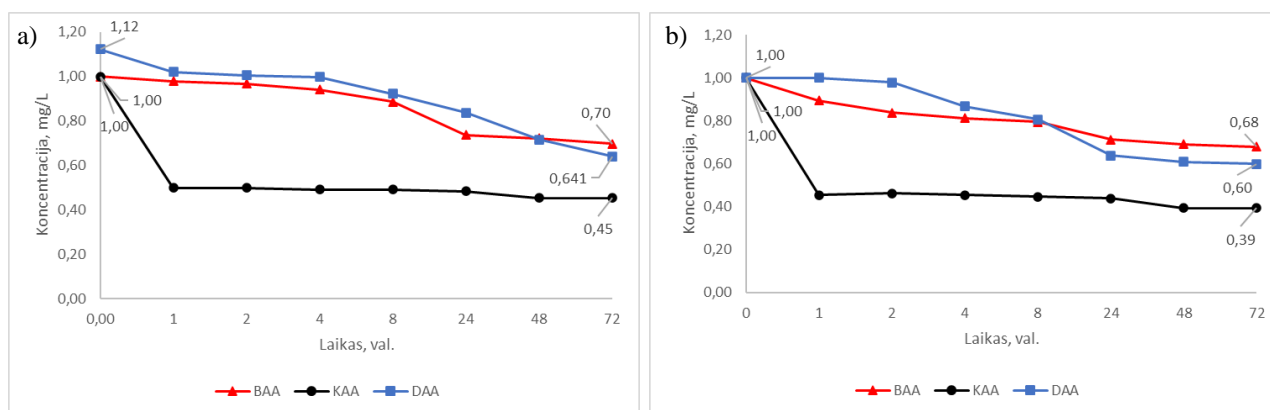
Atlikus adsorbicijos tyrimus su su 1 mg/L koncentracijos metileno mėlio tirpalu naudojant adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L kiekius, didesnis šalinimo efektyvumas pasiektas taip pat naudojant aktyvuotą džiovinto nuotekų dumblo adsorbentą. Po 72 valandų tyrimų naudojant 1 g/L kiekio aktyvuotą adsorbentą išmatuota metileno mėlio koncentracija tirpale 1,84 mg/L, o naudojant 10 g/L kiekį – 0,73 mg/L. Naudojant 1 g/L kiekio adsorbentus, aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento efektyvumas siekė  $81,60 \% \pm 0,22$ , o neaktyvuoto –  $79,50 \% \pm 0,34$ . Naudojant 10 g/L kiekio adsorbentus, aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento efektyvumas siekė  $92,70 \% \pm 0,24$ , o neaktyvuoto –  $90,60 \% \pm 0,27$ .

Panašiuose tyrimuose, aprašytuose kitų mokslininkų, metileno mėlio šalinimui iš vandens buvo taip pat naudojamas džiovinto nuotekų dumblo aktyvuotas adsorbentas. Adsorbento gamybai naudota



terminė pirolizė (550 °C, 30 min) bei cheminė aktyvacija (naudotas reagentų cinko chlorido bei kalcio hidroksido mišinys). Atliktuose adsorbcijos tyrimuose nustatyta, jog aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento šalinimo efektyvumas (šalinat metileno mėlį) siekė 99,92 %.

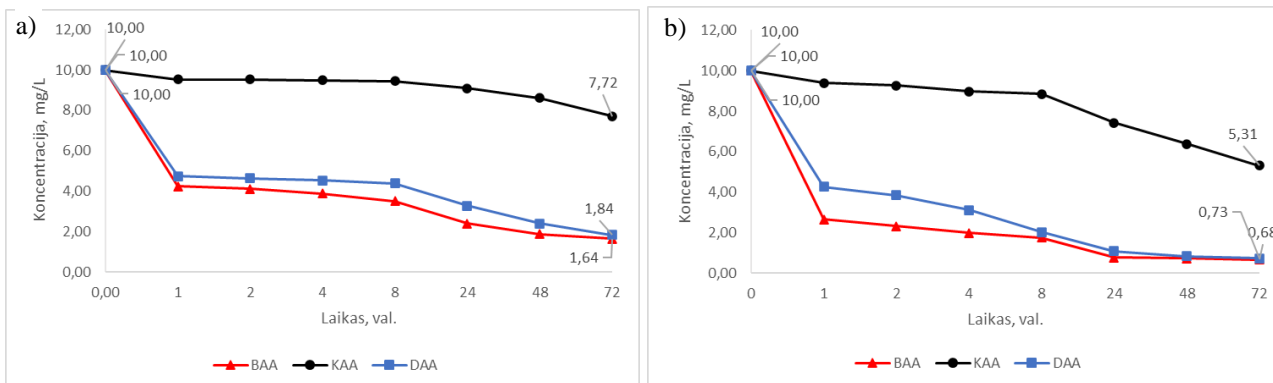
Atlikus adsorbcijos tyrimus su aktyvuotu bei neaktyvuotu džiovinto nuotekų dumblo adsorbentu šalinant metileno mėlio dažą iš modelinių tirpalų galima teigti, jog aktyvuotas adsorbentas pasižymi geresniu šalinimo efektyvumu nei neaktyvuotas. Aktyvuoto adsorbento šalinimo efektyvumas gautas nuo 42,86 % ± 0,47 iki 92,70 % ± 0,24, o neaktyvuoto adsorbento šalinimo efektyvumas gautas nuo 23,36 % ± 0,56 iki 90,60 % ± 0,27. Gautais rezultatais galime patvirtinti, jog aktyvacija naudojant KOH turi reikšmingos įtakos adsorbento efektyvumui šalinant organinius teršalus. Taip pat moksliniuose straipsniuose aprašančiuose adsorbcijos tyrimus dažniausiai naudojami aktyvuotos anglies adsorbentai dėl savo geresnių sorbcijos savybių. Iš pradinių žaliavų pagamintas anglies adsorbentas dažniausiai turi gana ribotą paviršiaus plotą bei prastesnę porų struktūrą nei aktyvuotas anglies adsorbentas, dėl ko teršalų adsorbcija ant adsorbento paviršiaus yra ribota. Norint pasiekti geresnius adsorbcijos rezultatus svarbu naudojant cheminius ar fizikinius aktyvacijos metodus pagerinti anglies adsorbento porų struktūrą bei savitąjį paviršiaus plotą [77]. Būtent dėl šių priežasčių tolimesniems adsorbcijos tyrimams atlikti buvo pasirinkta naudoti tik aktyvuotus adsorbentus.



**27 pav.** Metileno mėlio (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant aktyvuotus komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis

Didžiausias išvalymo efektyvumas šalinat 1 mg/L koncentracijos metileno mėlį buvo gautas naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies kiekius. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies kiekius, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 0,45 mg/L bei 0,39 mg/L koncentracijos, o tai atitinkamai sudaro 55,00 % ± 0,25 bei 61,00 % ± 0,20 efektyvumo. Naudojant iš atliekų pagamintus adsorbentus geriausi rezultatai buvo gauti su džiovinto nuotekų dumblo adsorbentu. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L džiovinto nuotekų dumblo adsorbento kiekius, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 0,64 mg/L bei 0,60 mg/L koncentracijos ir atitinkamai pasiektas 42,86 % ± 0,29 bei 40,00 % ± 0,30 šalinimo efektyvumas.

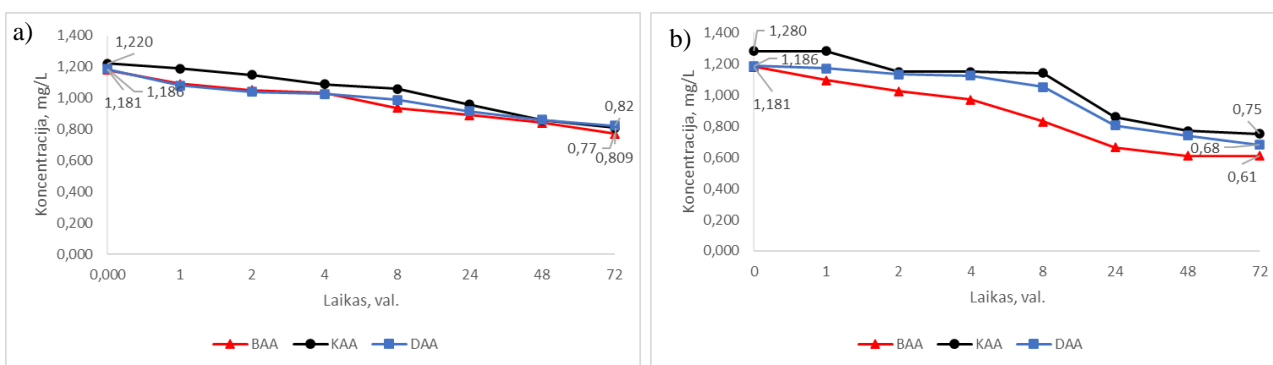




**28 pav.** Metileno mėlio (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis

Tiriant metileno mėlio 10 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumą nustatyta, jog iš atliekų pagaminti adsorbentai, kuomet buvo naudoti 1 g/L bei 10 g/L kiekiai, pasižymėjo didesniu šalinimo efektyvumu nei komercinė aktyvuota anglis. Tačiau geriausias išvalymo efektyvumas abejais atvejais (naudojant adsorbento 1 g/L bei 10 g/L kiekius) gautas naudojant baldinių plokščių atliekų aktyvuotą adsorbentą. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbento kiekius, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 1,64 mg/L bei 0,68 mg/L koncentracijos, o tai yra 83,60 % ± 0,19 bei 93,20 % ± 0,23 efektyvumai.

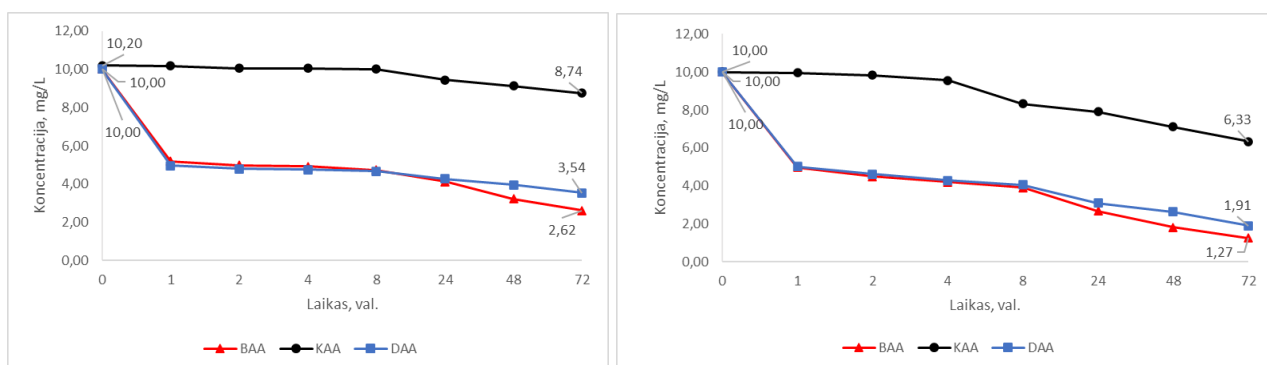
Atlikus mokslinių straipsnių analizę, rastas panašus tyrimas, kuriame naudota vynuogių medienos atliekų aktyvuotas adsorbentas bei metileno mėlis. Adsorbento gamybai naudota pirolizė (750 °C, 1 val.) bei cheminė aktyvacija (susmulkintos medienos atliekos laikytos sieros rūgštyje 8 val., vėliau aktyvacija vykdyta kartu su pirolize). Didžiausias išvalymo efektyvumas 98 % šalinant 100 mg/L metileno mėlį pasiektas naudojant 12,25 g/L adsorbento kieki.



**29 pav.** Ciprofloksacino (1 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis

Gautuose rezultatuose galime matyti, jog didžiausias 1 mg/L koncentracijos ciprofloksacino šalinimo efektyvumas pasiektas naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbentą. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbento kiekius, atitinkamai nustatyta ciprofloksacino 0,77 mg/L bei 0,61 mg/L koncentracijos, o tai reiškia jog pasiektas 34,75 % ± 0,64 bei 48,31 % ± 0,59 išvalymo efektyvumas. Taip pat pastebėta, kad prasčiausiu išvalymo efektyvumu

pasižymėjo 1 g/L kiekio džiovinto nuotekų dumblo bei 10 g/L kiekio komercinė aktyvuotos anglies adsorbentai, atitinkamai pasiektas išvalymo efektyvumas  $31,09 \% \pm 0,33$  bei  $41,41 \% \pm 0,42$ .



**30 pav.** Ciprofloksacino (10 mg/L koncentracijos) kitimas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų skirtingus kiekius: a) adsorbentų 1 g/L kiekis b) adsorbentų 10 g/L kiekis.

Didžiausias išvalymo efektyvumas šalinant 10 mg/L koncentracijos ciprofloksaciną pasiektas naudojant 1 g/L bei 10 g/L aktyvuoto baldinių plokščių atliekų adsorbento kiekius. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių aktyvuotą adsorbentą, atitinkamai nustatyta 2,62 mg/L bei 1,27 mg/L ciprofloksacino koncentracijos, išvalymo efektyvumas  $73,80 \% \pm 0,49$  bei  $87,30 \% \pm 0,53$ . Prasčiausias šalinimo efektyvumas pastebėtas naudojant 1 g/L bei 10 g/L kiekio komercinę aktyvuotą anglį. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies kiekius, atitinkamai nustatyta 8,74 mg/L bei 6,33 mg/L ciprofloksacino koncentracijos, pasiektas  $14,31 \% \pm 0,36$  bei  $36,70 \% \pm 0,28$  išvalymo efektyvumas.

Moksliniame straipsnyje aprašytas panašus adsorbcijos tyrimas, kuriame ciprofloksacino šalinimui buvo naudojami komercinės aktyvuotos anglies bei aktyvuotas džiovintų nuotekų dumblo adsorbentai. Aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbento gamybai naudota pirolizė (600 °C, 1 val.) ir cheminė aktyvacija (7 val. džiovintas nuotekų dumblas maišyta su cinko chloridu, vėliau aktyvacija atlikta kartu su pirolize). Tyrimas buvo tęsiamas 48 valandas. Naudojant komercinės aktyvuotos anglies adsorbentą pasiektas 86 % šalinimo efektyvumas, o naudojant aktyvuotą džiovinto nuotekų dumblo adsorbentą – 78 %.

### 3.3.2. Adsorbcijos kinetinis modeliavimas

Atlikus adsorbcijos tyrimus atlikti kinetiniai skaičiavimai naudojant pseudo pirmojo ir pseudo antrojo laipsnio modelius. Šie modeliai aprašo adsorbcijos mechanizmą. Modelis yra tinkamas tada kai: 1) sorbcinės gebos eksperimentinis parametras  $q_e$  atitinka modelyje apskaičiuotą  $q_e$ , 2) koreliacijos koeficientas  $R^2 \geq 0,9$ .

**8 lentelė.** Adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai naudojant pseudo pirmojo ir pseudo antrojo laipsnio modelius su adsorbentų 1 g/L kiekiais.

Cheminė medžiaga-teršalas	Teršalo koncentracija, mg/L	Adsorbentas	$q_e(eksp.)$ , mg/g	Pseudo 1-ojo laipsnio		Pseudo 2-ojo laipsnio		
				$q_e(susk.)$ , mg/g	$R^2$	$q_e(susk.)$ , mg/g	$R^2$	$k_2$ , g/min·mg
MM	1	CAA	0,562	0,102	0,20	0,568	1,00	0,0220
		DAA	0,482	0,492	0,82	0,500	0,95	0,0020
		BAA	0,423	0,370	0,82	0,438	1,00	0,0045
	10	CAA	1,376	1,641	0,40	1,401	0,92	0,0030
		DAA	8,162	2,425	0,58	8,130	1,00	0,0087
		BAA	8,356	2,186	0,83	8,130	1,00	0,0087
CPX	1	CAA	0,411	0,452	0,80	0,451	0,96	0,0016
		DAA	0,365	0,335	0,73	0,370	0,99	0,0039
		BAA	0,411	0,114	0,67	0,410	0,98	0,0033
	10	CAA	1,461	1,340	0,91	1,569	0,90	0,0012
		DAA	6,460	1,275	0,92	6,369	1,00	0,0169
		BAA	7,380	2,132	0,56	7,300	1,00	0,0087

čia:  $q_e(eksp.)$  - sorbcinė geba nustatyta eksperimentiškai  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $q_e(susk.)$  - sorbcinė geba apskaičiuota kinetiniuose skaičiavimuose  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $R^2$  – koreliacijos koeficientas;  $k_2$  – pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta,  $g/min \cdot mg$ .

Atlikus kinetinius skaičiavimus galima teigti, jog adsorbcijos mechanizmus, su trijų skirtingų adsorbentų 1 g/L kiekiais bei teršalų metileno mėlio ir ciprofloksacino 1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijomis, tinkamai aprašo pseudo antrojo laipsnio modelis. Naudojant šį modelį visų eksperimentinių sąlygų metu apskaičiuotas koreliacijos koeficientas  $R^2 \geq 0,9$  bei eksperimentiškai nustatytas parametras  $q_e(eksp.)$  daugiau ar mažiau atitinka modelyje apskaičiuotą parametą  $q_e(susk.)$ .

**9 lentelė.** Adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai naudojant pseudo pirmojo ir pseudo antrojo laipsnio modelius su adsorbentų 10 g/L kiekiais.

Cheminė medžiaga-teršalas	Teršalo koncentracija, mg/L	Adsorbentas	$q_e(eksp.)$ , mg/g	Pseudo 1-ojo laipsnio		Pseudo 2-ojo laipsnio		
				$q_e(susk.)$ , mg/g	$R^2$	$q_e(susk.)$ , mg/g	$R^2$	$k_2$ , g/min·mg
MM	1	CAA	0,062	0,022	0,36	0,062	1,00	0,0188
		DAA	0,052	0,082	0,72	0,055	1,00	0,0043
		BAA	0,044	0,045	0,51	0,044	1,00	0,0113
	10	CAA	0,469	0,512	0,79	0,487	0,93	0,0016
		DAA	0,927	0,405	0,90	0,935	1,00	0,0179
		BAA	0,932	0,256	0,81	0,936	1,00	0,0349

9 lentelės tęsinys.

Cheminė medžiaga-teršalas	Teršalo koncentracija, mg/L	Adsorbentas	$q_e(eksp.)$ , mg/g	Pseudo 1-ojo laipsnio		Pseudo 2-ojo laipsnio		
				$q_e(susk.)$ , mg/g	R <sup>2</sup>	$q_e(susk.)$ , mg/g	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , g/min·mg
CPX	1	KAA	0,053	0,121	0,71	0,061	0,92	0,0014
		DAA	0,051	0,098	0,54	0,059	0,91	0,0011
		BAA	0,057	0,114	0,56	0,061	0,99	0,0034
	10	KAA	0,368	0,434	0,74	0,378	0,93	0,0018
		DAA	0,809	2,670	0,68	0,799	1,00	0,0103
		BAA	0,873	0,451	0,83	0,873	1,00	0,0088

čia:  $q_e(eksp.)$  - sorbcinė geba nustatyta eksperimentiškai  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $q_e(susk.)$  - sorbcinė geba apskaičiuota kinetiniuose skaičiavimuose  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $R^2$  – koreliacijos koeficientas;  $k_2$  – pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta,  $g/min \cdot mg$ .

Atlikus kinetinius skaičiavimus taip pat galime teigti, jog adsorbcijos mechanizmus, kuriuose buvo atliekama adsorbcija su prieš tai minėtais teršalais bei adsorbentais, kurių šį kartą naudotas kiekis 10 g/L, geriausiai aprašo pseudo antrojo laipsnio modelis. Visomis adsorbcijos tyrimų sąlygomis su šiuo modeliu apskaičiuotas  $R^2 \geq 0,91$ , o eksperimentinė sorbcinė geba bei modelyje apskaičiuota sorbcinė geba daugiau ar mažiau sutampa. Panašiuose tyrimuose, aprašytuose moksliniuose straipsniuose, adsorbciją su metilenu mėliu bei ciprofloksacinu naudojant komercinės aktyvuotos anglies, džiovinto nuotekų dumblo bei medienos atliekų adsorbentus pseudo antrojo laipsnio modelis buvo tinkamesnis nei pseudo pirmojo laipsnio modelis. Tai reiškia, jog vyksta cheminė sorbcija.

### 3.3.3. Desorbcijos tyrimai

Atlikus adsorbcijos tyrimus taip pat atlikti desorbcijos tyrimai. Tyrimai atlikti 100 ml buteliukuose. Desorbcijos tyrimuose naudoti 1 g/L bei 10 g/L kiekio komercinės aktyvuotos anglies, aktyvuotas džiovintų nuotekų dumblo bei aktyvuotas baldinių plokščių atliekų adsorbentai, kurie naudoti šalinant 1mg/L bei 10 mg/L koncentracijos metileno mėlį bei ciprofloksaciną. Matavimai buvo atliekami tris kartus: po 24 val., 48 val., 72 val.

10 lentelė. Desorbcijos tyrimų, atliktų su komercinės aktyvuotos anglies adsorbentu, rezultai.

Trukmė	Komercinės aktyvuotos anglies adsorbento kiekis, g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
24 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
48 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
72 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
24 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
48 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
72 val.	0,002	0,000	0,003	0,000

Po desorbcijos tyrimų, atliktų su komercinės aktyvuotos anglies adsorbentu, gautų rezultatų galima teigti, jog šis adsorbentas stabiliai užfiksavęs adsorbuotus teršalus. Metileno mėlio koncentracija vandenyje, atliekant matavimus tris kartus, buvo nenustatyta. Ciprofloksacino koncentracija vandenyje užfiksuota du kartus su adsorbento 1g/L kiekiu, kuris buvo naudotas šalinti 1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijos ciprofloksaciną, atitinkamai nustatytos ciprofloksacino koncentracijos po 72 val.: 0,002 mg/L bei 0,003 mg/L.

**11 lentelė.** Desorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuotos džiovinto nuotekų dumblo bioanglies adsorbentu, rezultai.

Trukmė	Aktyvuotos džiovinto nuotekų dumblo bioanglies adsorbento kiekis, g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
24 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
48 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
72 val.	0,000	0,000	0,001	0,001
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
24 val.	0,001	0,000	0,000	0,006
48 val.	0,007	0,000	0,003	0,006
72 val.	0,013	0,003	0,065	0,145

Atlikus desorbcijos tyrimus su aktyvuotu džiovintu nuotekų dumblo adsorbentu pastebėta, jog neaptikta teršalo koncentracija vandenyje tuomet, kai buvo naudojamas 1 g/L bei 10 g/L kiekio adsorbentas prieš tai šalinęs 1 mg/L koncentracijos metileno mėlį. Po 72 val. vandenyje nustatyta 0,001 mg/L metileno mėlio koncentracija, kuomet buvo tiriami 1 g/L bei 10 g/L kiekio aktyvuoti džiovinto nuotekų dumblo adsorbentai prieš tai naudoti adsorbcijos tyrimuose su 10 mg/L koncentracijos metileno mėliu. Didžiausia nustatyta ciprofloksacino koncentracija 0,145 mg/L su 10 g/L kiekio adsorbentu prieš tai naudotu adsorbcijos tyrimuose su 10 mg/L koncentracijos ciprofloksacinu.

**12 lentelė.** Desorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuotos baldinių plokščių atliekų bioanglies adsorbentu, rezultai.

Trukmė	Aktyvuotos baldinių plokščių atliekų bioanglies adsorbento kiekis, g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
24 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
48 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
72 val.	0,000	0,000	0,000	0,000
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
24 val.	0,005	0,000	0,000	0,000
48 val.	0,011	0,000	0,000	0,002
72 val.	0,022	0,000	0,001	0,005

Desorbcijos tyrimuose atliktuose su aktyvuotu baldinių plokščių atliekų adsorbentu metileno mėlio koncentracija vandenyje neaptikta. Po 72 val. tyrimo ciprofloksacino didžiausios koncentracijos

vandenyje užfiksuotos su adsorbento 1g/L kiekiu, kuris prieš tai buvo naudotas šalinti 1 mg/L koncentracijos ciprofloksaciną, bei adsorbento 10 g/L kiekiu, kuris prieš tai buvo naudotas šalinti 10 mg/L koncentracijos ciprofloksaciną, atitinkamai nustatytos ciprofloksacino koncentracijos: 0,022 mg/L bei 0,005 mg/L.

## Išvados

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę galime teigti, jog viena iš efektyviausių technologijų šalinanti patvarius organinius teršalus iš nuotekų vandens yra adsorbicija naudojant aktyvuotą anglį.
2. Pagaminti du skirtingi adsorbentai iš džiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių atliekų naudojant terminę pirolizę (atitinkamai pirolizės sąlygos: 550 °C, 4 val. bei 600 °C, 3 val.) bei cheminę aktyvaciją (aktyvacijos sąlygos: 450 °C, 3 val.) su kalio hidroksidu. Atlikti adsorbentų charakterizavimo tyrimai leidžiantys įvertinti adsorbentų fizikines savybes. Vaizduose iš arti buvo galima pastebėti jog adsorbentai skiriasi spalva bei paviršiaus struktūra.
3. Vertinant aktyvacijos poreikį buvo atlikti pirminiai adsorbicijos tyrimai su aktyvuoto ir neaktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L kiekiais. Adsorbicijos efektyvumui įvertinti naudoti modeliniai metileno mėlio 1 mg/L bei 10 mg/L koncentracijos tirpalai. Po 72 valandų tyrimo gautas aktyvuoto anglies adsorbento efektyvumas šalinant metileno mėlį siekė 92,70 %, o neaktyvuoto - 90,60 %. Dėl didesnio aktyvuoto džiovinto nuotekų dumblo šalinimo efektyvumo tolimesniems sorbcijos tyrimams buvo pasirinkta naudoti tik aktyvuotus atliekų adsorbentus.
4. Adsorbicijos tyrimuose didžiausiu išvalymu efektyvumu šalinant 1 mg/L koncentracijos metileno mėlį pasižymėjo komercinė aktyvuota anglis. Pasiiektas šalinimo efektyvumas naudojant 1 g/L adsorbento kiekį 55,00 % ± 0,25, o naudojant 10 g/L – 61,00 % ± 0,20. Tyrimuose tiriant 10 mg/L koncentracijos metileno mėlio išvalymo efektyvumą geriausiai rezultatais pasižymėjo baldinių plokščių atliekų adsorbentas, kurio efektyvumas naudojant 1 g/L kiekį yra 83,60 % ± 0,19, o naudojant 10 g/L kiekį – 93,20 % ± 0,23. Ciprofloksacino 1 mg/L koncentraciją geriausiai šalino baldinių plokščių atliekų adsorbentas naudojant 1 g/L bei 10 g/L kiekius, pasiektas išvalymo efektyvumas atitinkamai 34,75 % ± 0,64 bei 48,31 % ± 0,59. Tyrimuose su ciprofloksacino 10 mg/L koncentracija geriausiu šalinimo efektyvumu pasižymėjo taip pat baldinių plokščių adsorbentas. Naudojant adsorbento 1g/L kiekį, pasiektas efektyvumas 73,80 % ± 0,49, o naudojant 10 g/L – 87,30 % ± 0,53. Komercinės aktyvuotos anglies šalinimo efektyvumas tyrimuose su ciprofloksacinu svyravo nuo 14,31 % ± 0,36 iki 41,41 % ± 0,42.
5. Atlikus kinetinius skaičiavimus nustatyta, kad visomis eksperimentinėmis adsorbicijos sąlygomis, adsorbicijos mechanizmą geriausiai aprašo pseudo antrojo laipsnio modelis. Naudojant šį modelį visomis eksperimentinėmis sąlygomis koreliacijos koeficientas  $R^2 \geq 0,9$ , taip pat eksperimentų metu nustatyta sorbcinė geba ( $q_e(eksp.)$ ) daugiau arba mažiau sutapo su modelyje apskaičiuota ( $q_e(susk.)$ ) sorbcine geba. Vyko cheminė adsorbicija.
6. Desorbicijos tyrimuose geriausiai rezultatais pasižymėjo komercinės aktyvuos anglies adsorbentas. Naudojant komercinės aktyvuotos anglies adsorbentą, kuris buvo naudotas prieš tai adsorbicijos tyrimuose šalinant metileno mėlį, vandenyje nebuvo užfiksuota metileno mėlio koncentracija. Naudojant komercinės aktyvuotos anglies adsorbentą, kuris prieš tai buvo naudojamas adsorbicijos tyrimuose šalinant ciprofloksaciną, vandenyje nustatyta 0,003 mg/L ciprofloksacino koncentracija. Iš atliekų pagamintų adsorbentų desorbicijos tyrimai buvo geresni naudojant aktyvuotą baldinių plokščių atliekų adsorbentą.

## Literatūros šaltiniai

1. A. S. Adeleye *et al.*, “Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 424, no. PB, p. 127284, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127284.
2. C. R. dos Santos, G. S. Arcanjo, L. V. de Souza Santos, K. Koch, and M. C. S. Amaral, “Aquatic concentration and risk assessment of pharmaceutically active compounds in the environment,” *Environmental Pollution*, vol. 290, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118049.
3. B. L. Phoon *et al.*, “Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 400, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122961.
4. G. Ravenni, G. Cafaggi, Z. Sárossy, K. T. R. Nielsen, J. Ahrenfeldt, and U. B. Henriksen, “Bioresource Technology Reports Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution,” *Bioresource Technology Reports*, vol. 10, no. March, p. 100421, 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100421.
5. I. S. Ruhoy and C. G. Daughton, “Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate,” *Environment International*, vol. 34, no. 8, pp. 1157–1169, 2008, doi: 10.1016/j.envint.2008.05.002.
6. L. B. Barber *et al.*, “Antidepressants At Environmentally Relevant Concentrations Affect Predator Avoidance Behavior of Larval Fathead Minnows (*Pimephales Promelas*),” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 28, no. 12, p. 2677, 2009.
7. L. F. Angeles *et al.*, “Assessing pharmaceutical removal and reduction in toxicity provided by advanced wastewater treatment systems,” *Environmental Science: Water Research and Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 62–77, 2020, doi: 10.1039/c9ew00559e.
8. A. Jelic, F. Fatone, S. Di Fabio, M. Petrovic, F. Cecchi, and D. Barcelo, “Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment,” *Science of the Total Environment*, vol. 433, pp. 352–361, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.059.
9. M. J. García Galán, M. S. Díaz-Cruz, and D. Barceló, “Removal of sulfonamide antibiotics upon conventional activated sludge and advanced membrane bioreactor treatment,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 404, no. 5, pp. 1505–1515, 2012, doi: 10.1007/s00216-012-6239-5.
10. M. Grassi, L. Rizzo, and A. Farina, “Endocrine disruptors compounds , pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater : implications for agricultural reuse and their removal by adsorption process,” pp. 3616–3628, 2013, doi: 10.1007/s11356-013-1636-7.
11. S. N. Zhou, K. D. Oakes, M. R. Servos, and J. Pawliszyn, “Application of solid-phase microextraction for in vivo laboratory and field sampling of pharmaceuticals in fish,” *Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 16, pp. 6073–6079, 2008, doi: 10.1021/es8001162.



12. H. L. Schoenfuss *et al.*, “Complex mixtures, complex responses: Assessing pharmaceutical mixtures using field and laboratory approaches,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 35, no. 4, pp. 953–965, 2016, doi: 10.1002/etc.3147.
13. E. S. Mccallum *et al.*, “Science of the Total Environment Exposure to wastewater effluent affects fish behaviour and tissue-specific uptake of pharmaceuticals,” vol. 606, pp. 578–588, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.073.
14. T. Brodin *et al.*, “Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems — impacts through behavioural alterations,” no. table 1, 2014.
15. S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, J. Rose, and J. Koch-jugl, “Pharmaceuticals in the environment – the global perspective Occurrence , effects , and potential cooperative action under SAICM”.
16. T. H. Miller, N. R. Bury, S. F. Owen, J. I. Macrae, and L. P. Barron, “A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna \*,” *Environmental Pollution*, vol. 239, pp. 129–146, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.012.
17. F. Meinel, F. Zietzschmann, A. S. Ruhl, A. Sperlich, and M. Jekel, “The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment,” *Water Research*, vol. 91, pp. 97–103, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.009.
18. S. Comero *et al.*, “EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents,” vol. 7, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.08.024.
19. G. Kalčíkova, B. Alič, T. Skalar, M. Bundschuh, and A. Ž. Gotvajn, “AC SC,” *ECSN*, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.131.
20. M. D. Celiz, J. Tso, and D. S. Aga, “Pharmaceutical metabolites in the environment: Analytical challenges and ecological risks,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 28, no. 12, pp. 2473–2484, 2009, doi: 10.1897/09-173.1.
21. M. Anjum, N. H. Al-Makishah, and M. A. Barakat, “Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 102, pp. 615–632, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.05.022.
22. H. S. Ding and H. Jiang, “Self-heating co-pyrolysis of excessive activated sludge with waste biomass: Energy balance and sludge reduction,” *Bioresour Technol*, vol. 133, pp. 16–22, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.01.090.
23. J. Sipma *et al.*, “Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems ☆,” *DES*, vol. 250, no. 2, pp. 653–659, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.06.073.
24. J. Park, N. Yamashita, C. Park, T. Shimono, and M. Daniel, “SC,” *ECSN*, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.135.
25. R. A. Hamza, O. T. Iorhemen, and J. H. Tay, “Environmental Technology & Innovation Occurrence , impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater,” *Environmental Technology & Innovation*, vol. 5, pp. 161–175, 2016, doi: 10.1016/j.eti.2016.02.003.
26. T. Trinh *et al.*, “Science of the Total Environment Seasonal variations in fate and removal of trace organic chemical contaminants while operating a full-scale membrane bioreactor,”

- Science of the Total Environment*, *The*, vol. 550, pp. 176–183, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.083.
27. Q. Yuan, “Tianjin Institute of Industrial Biotechnology , Chinese Academy of Sciences , China,” *Bioresource Technology*, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.04.054.
  28. M. Zupanc *et al.*, “Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1104–1112, 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.12.003.
  29. L. Rizzo, “Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment,” *Water Research*, vol. 45, no. 15, pp. 4311–4340, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.05.035.
  30. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, and D. Kassinos, “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes,” *Environment International*, vol. 35, no. 2, pp. 402–417, 2009, doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
  31. F. A. Almomani, M. Shawaqfah, R. R. Bhosale, and A. Kumar, “Removal of Emerging Pharmaceuticals from Wastewater by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes,” vol. 35, no. 4, 2016, doi: 10.1002/ep.
  32. M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.
  33. C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, and B. Jiang, “ChemComm Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation w,” pp. 2858–2860, 2012, doi: 10.1039/c2cc16434e.
  34. F. Almomani, R. Bhosale, A. Kumar, and M. Khraisheh, “Potential use of solar photocatalytic oxidation in removing emerging pharmaceuticals from wastewater : A pilot plant study,” *Solar Energy*, no. July, pp. 0–1, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.07.041.
  35. K. Nakata and A. Fujishima, “Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews TiO 2 photocatalysis : Design and applications,” vol. 13, pp. 169–189, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
  36. A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, and L. Yerushalmi, “Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation : A review,” *Sustainable Cities and Society*, vol. 27, pp. 407–418, 2016, doi: 10.1016/j.scs.2016.08.004.
  37. V. Kårelid, G. Larsson, and B. Bj, “Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants,” 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.042.
  38. T. C. Alves, A. Cabrera-codony, D. Barceló, and S. Rodriguez-mozaz, “Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon,” *Water Research*, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.07.037.
  39. F. Benstoem *et al.*, “Chemosphere Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater d A meta-analysis of pilot- and large-scale studies,” *Chemosphere*, vol. 185, pp. 105–118, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.118.

40. F. Benstoem and J. Pinnekamp, "Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants," pp. 279–285, 2017, doi: 10.2166/wst.2017.199.
41. R. Guillosoy, J. Le Roux, S. Brosillon, and R. Mailler, "Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents.," *ECSN*, p. 125530, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125530.
42. P. Nebout, B. Cagnon, S. Delpoux, A. Di Giusto, and O. Chedeville, "Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone / Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water," pp. 1–7, 2010, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001042.
43. A. M. Ferro Orozco, E. M. Contreras, and N. E. Zaritzky, "Dynamic response of combined activated sludge-powdered activated carbon batch systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, no. 2–3, pp. 331–338, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.11.009.
44. J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, and T. Dogu, "Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, no. 3, pp. 400–406, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2008.02.009.
45. D. R. Baker and B. Kasprzyk-hordern, "Science of the Total Environment Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment : New developments," *Science of the Total Environment, The*, vol. 454–455, pp. 442–456, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.043.
46. F. I. Hai, X. Li, W. E. Price, and L. D. Nghiem, "Bioresource Technology Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions," *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 22, pp. 10386–10390, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.019.
47. H. Deng, "Science of the Total Environment Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment : Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect," *Science of the Total Environment*, vol. 717, p. 137150, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137150.
48. D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemo, "Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment," pp. 27–47, 2014, doi: 10.1007/s10311-013-0428-0.
49. I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A. G. Orfanos, and I. D. Manariotis, "Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review," vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110236.
50. J. Peng, X. Wang, F. Yin, and G. Xu, "Science of the Total Environment Characterizing the removal routes of seven pharmaceuticals in the activated sludge process," *Science of the Total Environment*, vol. 650, pp. 2437–2445, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.004.
51. Q. A. Edwards, S. M. Kulikov, and L. D. G. Neale, "Caffeine in surface and wastewaters in Barbados, West Indies," 2015, doi: 10.1186/s40064-015-0809-x.
52. V. Osorio *et al.*, "Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 309, pp. 157–164, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.013.

53. C. P. Silva, G. Jaria, M. Otero, V. I. Esteves, and V. Calisto, "Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: has a step forward already been taken?," *Bioresource Technology*, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.102.
54. M. He, Z. Xu, Y. Sun, P. S. Chan, I. Lui, and D. C. W. Tsang, "Critical impacts of pyrolysis conditions and activation methods on application-oriented production of wood waste-derived biochar," *Bioresource Technology*, vol. 341, no. August, p. 125811, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125811.
55. X. Yang, G. Xu, H. Yu, and Z. Zhang, "Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal," *Bioresource Technology*, vol. 211, pp. 566–573, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.140.
56. N. Hossain, M. A. Bhuiyan, B. K. Pramanik, S. Nizamuddin, and G. Griffin, "Waste Materials for Wastewater Treatment and Waste Adsorbents for Biofuel and Cement Supplement Applications: A Critical Review," *Journal of Cleaner Production*, no. January, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120261.
57. J. Ouyang, L. Zhou, Z. Liu, J. Y. Y. Heng, and W. Chen, "Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 253, no. August, p. 117536, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117536.
58. B. Wyrzykowska-ceradini, B. K. Gullett, D. Tabor, and A. Touati, "Waste combustion as a source of ambient air polybrominated diphenylethers ( PBDEs )," *Atmospheric Environment*, no. 2011, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.052.
59. B. Biswal, S. Kumar, and R. K. Singh, "Production of Hydrocarbon Liquid by Thermal Pyrolysis of Paper Cup Waste," vol. 2013, 2013.
60. H. Jouhara, "Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector," *Thermal Science and Engineering Progress*, 2017, doi: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
61. Y. Zhang, Y. Cui, P. Chen, and S. Liu, *Gasi fi cation Technologies and Their Energy Potentials*. Elsevier B.V., 2019. doi: 10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1.
62. P. Devi and A. K. Saroha, "Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals," *Bioresource Technology*, vol. 162, pp. 308–315, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.093.
63. Z. Li, H. Deng, L. Yang, G. Zhang, Y. Li, and Y. Ren, "Influence of potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge," *Bioresource Technology*, vol. 256, no. January, pp. 216–223, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.013.
64. M. Heidari, I. Ali, and M. Sillanpää, "Zoha Heidarinejad , Mohammad Hadi," no. November, 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.
65. S. M. Yakout and G. S. El-deen, "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S1155–S1162, 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.12.002.
66. T. S. Hui, M. Abbas, and A. Zaini, "Potassium hydroxide activation of activated carbon : a commentary," vol. 16, no. 4, pp. 275–280, 2015, doi: 10.5714/CL.2015.16.4.275.

67. J. Pallarés, A. González-cencerrado, and I. Arauzo, “Biomass and Bioenergy Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, no. January, pp. 64–73, 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.
68. M. Adib, Z. Al-qodah, and C. W. Z. Ngah, “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 46, pp. 218–235, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.051.
69. R. Manthiram Karthik and L. Philip, “Sorption of pharmaceutical compounds and nutrients by various porous low cost adsorbents,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104916, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104916.
70. J. R. de Andrade, M. F. Oliveira, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, “Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 9. American Chemical Society, pp. 3103–3127, Mar. 07, 2018. doi: 10.1021/acs.iecr.7b05137.
71. S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero, and J. García, “Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 936–947, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.08.023.
72. R. S. Monisha, R. L. Mani, B. Sivaprakash, N. Rajamohan, and D. V. N. Vo, “Green remediation of pharmaceutical wastes using biochar: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, no. 1, pp. 681–704, 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01348-y.
73. N. Cheng *et al.*, “Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review,” *Environmental Pollution*, vol. 273, p. 116448, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116448.
74. S. Show, B. Karmakar, and G. Halder, “Sorbptive uptake of anti-inflammatory drug ibuprofen by waste biomass–derived biochar: experimental and statistical analysis,” *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. doi: 10.1007/s13399-020-00922-8.
75. S. Singh *et al.*, “A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 269, p. 122259, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122259.
76. K. Raunkjaer Stubdrup, P. Karlis, S. Roudier, and L. Delgado Sancho, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Wood-based Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control),” 2010, doi: 10.2791/21807.
77. H. Liu, G. Xu, and G. Li, “Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 587, pp. 271–278, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.12.014.

## Priedai

### 1 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su bioanglimi pagaminta iš džiovinto nuotekų dumblo bei metileno mėliu, matavimo rezultatai

Trukmė	Džiovinto nuotekų dumblo bioanglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
0 val.	1,059	1,042	10,000	10,000
1 val.	1,056	1,012	5,070	4,628
2 val.	1,053	0,984	5,032	4,321
4 val.	1,006	0,860	4,954	3,840
8 val.	0,989	0,835	4,860	3,301
24 val.	0,965	0,699	4,672	2,292
48 val.	0,893	0,619	4,249	1,338
72 val.	0,815	0,616	0,918	0,937
168 val.	0,735	0,578	0,752	0,705

### 2 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su komercine anglimi bei metileno mėliu, matavimų rezultatai.

Trukmė	Komerčinės aktyvintos anglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
0 val.	1,000	1,000	10,000	10,000
1 val.	0,499	0,454	9,539	9,388
2 val.	0,499	0,461	9,531	9,274
4 val.	0,491	0,454	9,486	8,965
8 val.	0,491	0,446	9,456	8,851
24 val.	0,484	0,438	9,085	7,423
48 val.	0,454	0,393	8,624	6,387
72 val.	0,454	0,393	7,717	5,306

### 3 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvinta bioanglimi pagaminta iš medienos atliekų bei metileno mėliu, matavimo rezultatai

Trukmė	Medienos atliekų aktyvintos bioanglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
0 val.	1,000	1,000	10,000	10,000
1 val.	0,979	0,895	4,240	2,649
2 val.	0,967	0,837	4,116	2,317
4 val.	0,942	0,813	3,879	1,983
8 val.	0,887	0,795	3,516	1,764
24 val.	0,738	0,712	2,412	0,786
48 val.	0,722	0,691	1,881	0,744
72 val.	0,698	0,680	1,644	0,680

**4 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvinta bioanglimi pagaminta iš džiovinto nuotekų dumblo bei metileno mėliu, matavimo rezultatai**

Trukmė	Džiovinto nuotekų dumblo aktyvuotos bioanglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Metileno mėlio 1 mg/L konc.		Metileno mėlio 10 mg/L konc.	
0 val.	1,123	1,020	10,000	10,000
1 val.	1,020	1,006	4,738	4,268
2 val.	1,006	0,998	4,636	3,848
4 val.	0,998	0,923	4,534	3,127
8 val.	0,923	0,837	4,390	2,040
24 val.	0,837	0,715	3,290	1,089
48 val.	0,716	0,641	2,400	0,843
72 val.	0,641	0,600	1,838	0,732

**5 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su komercine anglimi bei ciprofloksacinu, matavimų rezultatai**

Trukmė	Komerčinės aktyvuotos anglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
0 val.	1,220	1,280	10,200	10,000
1 val.	1,189	1,279	10,169	9,949
2 val.	1,149	1,149	10,049	9,839
4 val.	1,089	1,149	10,039	9,549
8 val.	1,059	1,139	10,009	8,319
24 val.	0,959	0,859	9,429	7,899
48 val.	0,859	0,769	9,119	7,109
72 val.	0,809	0,669	8,739	6,329

**6 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuota bioanglimi pagaminta iš medienos atliekų bei ciprofloksacinu, matavimo rezultatai**

Trukmė	Medienos atliekų aktyvuoto bioanglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
0 val.	1,181	1,181	10,000	10,000
1 val.	1,090	1,094	5,188	4,972
2 val.	1,050	1,023	4,990	4,488
4 val.	1,034	0,969	4,932	4,195
8 val.	0,938	0,829	4,742	3,910
24 val.	0,891	0,664	4,129	2,669
48 val.	0,842	0,610	3,232	1,828
72 val.	0,771	0,610	2,620	1,266

**7 priedas. Adsorbcijos tyrimų, atliktų su aktyvuota bioanglimi pagaminta iš džiovinto nuotekų dumblo bei ciprofloksacinu, matavimo rezultatai**

Trukmė	Džiovinto nuotekų dumblo aktyvuotos bioanglies adsorbento konc. g/L			
	1 g/L	10 g/L	1 g/L	10 g/L
	Ciprofloksacino 1 mg/L konc.		Ciprofloksacino 10 mg/L konc.	
0 val.	1,186	1,186	10,000	10,000
1 val.	1,081	1,170	4,970	5,021
2 val.	1,041	1,132	4,789	4,619
4 val.	1,025	1,123	4,747	4,283
8 val.	0,989	1,050	4,673	4,057
24 val.	0,916	0,804	4,283	3,098
48 val.	0,860	0,739	3,963	2,636
72 val.	0,822	0,679	3,537	1,913