



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Miglė Našlėnaitė

OZONO – SORBENTO SISTEMOS TAIKYMAS TEKSTILĖS PRAMONĖS
NUOTEKŲ VALYMU

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė:

Doc. Inga Stasiulaitienė

Kaunas, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJOS KATEDRA

OZONO – SORBENTO SISTEMOS TAIKYMAS TEKSTILĖS PRAMONĖS
NUOTEKŲ VALYMU

Baigiamasis magistro projektas

Studijų programa Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Konsultantas

Lekt. Edvinas Krugly

Vadovas

Doc. Inga Stasiulaitienė
2016.06

Recenzentas

Doc. dr. Dalia Jankūnaitė
2016.06

Projektą atliko

Miglė Našlėnaitė
2016.06

KAUNAS, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Miglė Našlėnaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija 612H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Ozono – sorbento sistemos taikymas tekstilės pramonės nuotekų valymui“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA20 16 m. Birželio _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Miglės Našlėnaitės**, baigiamasis projektas tema „Ozono – sorbento sistemos taikymas tekstilės pramonės nuotekų valymui“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)_____
(parašas)

Našlėnaitė, M. Ozono – sorbento sistemos taikymas tekstilės pramonės nuotekų valymui. *Magistro* baigiamasis projektas/ vadovė doc. Inga Stasiulaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas. Studijų sritis: Technologijos mokslai. Studijų kryptis: Bendroji inžinerija. Reikšminiai žodžiai: tekstilės pramonė, nuotekos, sorbcija, ozonavimas. Kaunas, 2016. 42 psl.

SANTRAUKA

Tekstilės pramonė pagal vartojamo vandens kokybę ir generuojamų nutekamųjų vandenų kiekį nusileidžia tik tokioms vandeniui imlioms gamybos sritims, kaip juodoji ir spalvotoji metalurgija, chemijos ir celiuliozės – popieriaus pramonė. Tekstilės pramonėje technologinis vanduo naudojamas trims pagrindiniams tikslams: įrangai aušinti, technologiniams tirpalams ruošti ir praplovimui. Tai sudaro apie 16 % viso gamyboje sunaudojamo vandens. Tokios gamybos apimtys generuoja didelius kiekius skystų nuotekų.

Nuotekos užterštos sintetiniais organiniais teršalais ir tinkamas jų apdorojimas yra viena didžiausių aplinkosauginių problemų. Jų valymui gali būti naudojami įvairūs metodai: biologinis apdorojimas, Cheminis apdorojimas, membraninė filtracija, adsorbcija, ozonavimas, Fentono reagentas, fotokatalizė, oksidaciniai procesai, elektrokoaguliacija ir jonų mainai. Šiame tyrime buvo naudojami efektyviausi šių nuotekų valymo metodai – adsorbcija, ozonavimas ir abu šie metodai kartu. Darbe kaip pavyzdinės nuotekos buvo naudotos specialiai pagamintos sintetinės nuotekos – metileno mėlio, Astrazon Red ir Realan GoldenYellow dažų tirpalai. Metileno mėlis pasirinktas dėl plataus jo naudojimo, lengvo skaidumo ir skaidumą galima nustatyti pagal išblukimą. Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažai buvo pasirinkti, todėl kad sukurti sudėtingiausių nuotekų valymo scenarijų. Šie dažai yra sunkiausiai skaidomi. Sorbcijos proceso metu pasirinktas veiksmingiausias adsorbentas – Norit Nrs Carbon GA 0,5-2,5 aktyvuota anglis bei nustatytas efektyviausias jos kiekis (2 g). Naudojant ozonavimo metodą, Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažų koncentracija sumažėjo apie 20 %, o metileno mėlio išvalymo efektyvumas siekė net 80 %. Spalva iš dažų tirpalų per visą eksperimento laiką buvo pilnai pašalinta. Bendrosios organinės anglies (BOA) kiekis šiuo metodu buvo pašalinta iki 16 %. Efektyviausi rezultatai buvo gauti naudojant ozono – sorbento sistemą. Greičiausiai šalinami metileno mėlio dažai (apie 80 %). Pilnai šie dažai buvo išvalyti po 15 min. Vidutiniškai išvalyti – Astrazon Red dažai, po 5 min sistemos veikimo jų koncentracija sumažėjo apie 50 %, ilgiausiai šalinami Realan Golden Yellow dažai, po 5 min jų koncentracija sumažėjo tik apie 30 %. Ši sistema yra veiksminga ne tik spalvos pašalinimui, bet ir BOA šalinimui. BOA kiekis sumažinamas apie 50 %, nepriklausomai nuo dažų rūšies. Įvertinti aktyvuotos anglies efektyvumą ir gebėjimą atsinaujinti buvo atlikta regeneracija. Tai parodė, kad pasirinktą aktyvuotą anglį yra tikslinga naudoti pakartotinai. Panaudojus ją keturis kartus jos efektyvumas sumažėjo tik apie 1 %. Toliau darbe buvo pasiūlytos optimaliausių parametų ir veiksmingiausių metodų technologinės rekomendacijos, dažų, iš tekstilės pramonės nuotekų, pašalinimui.

Našlėnaitė, M. Application of Ozone – Sorbent System for Wastewater Treatment in Textile Industry. Master thesis/ supervisor doc. Inga Stasiulaitienė; Kaunas University of Technology. Faculty of Chemical Technology.

Research area: technological science.

Research field: general engineering.

Key words: textile industry, wastewater, sorption, ozonation.

Kaunas, 2016. 42 psl.

SUMMARY

Textile industry under the consumed of water quality and the quantity of generated waste water is second only to water-intensive production areas such as ferrous and nonferrous metallurgy, chemical and pulp - paper industry. These industries technological water is used for three main purposes: cooling equipment, technological solutions to prepare and wash. Painted in one kilogram of tissue consumption of 30 – 60 liters of water. This represents about 16 % of the total water consumed in production. Such production volumes generated by large quantities of liquid wastewater.

Wastewater contaminated with synthetic organic pollutants and their proper treatment is one of the biggest environmental problems. Their treatment can be used in a variety of methods: biological treatment, chemical treatment, membrane filtration, adsorption, ozonation, Fenton's reagent, photocatalytic, oxidative processes, electrocoagulation, and ion exchange. This study used the most effective treatment methods - adsorption, ozonation, and both of these methods together. This study used artificially manufactured synthetic wastewater - methylene blue, Astrazon Red and Realan Golden Yellow solution. Methylene blue was chosen due to its wide use, light transparency and the degradation can be identified by fading. Astrazon Red and Realan Golden Yellow paint was chosen so that the creation of the most complex water treatment scenario. These paints are the most difficult to be broken down. Sorption process selected the most effective absorbent – Norit Nrs Carbon GA 0.5 – 2.5 activated carbon and determined the most effective of its points (2 g). Using ozone method Astrazon Red and Golden Real Yellow dye concentration decreased about 20%, and methylene blue treatment efficiency was as high as about 80 %. Color of the dye liquor over the entire experimental period (one hour) was removed. Total organic carbon (TOC) content of this method has been removed up to 16%. The most efficient results were obtained applying ozone – sorbent system. Probably removed methylene blue dye (80 %). The full paint was cleaned after 15 minutes. On average, clean up - Astrazon Red paint, after 5 minutes of system operation concentrations decreased by about 50 %, the longest eliminated Real Golden Yellow paint, after 5 min concentrations decreased only about 30 %. This system is effective not only in color removal but also TOC removal. TOC reduced by about 50%, depending on the type of paint. To evaluate the effectiveness of activated carbon and the ability to

innovate has undergone regeneration. This showed that the selected activated carbon it is appropriate to reuse. After using it to four times its efficiency decreased by only about 1%. The following work was proposed optimal parameters and effective methods of technological recommendations, paint, textile industry wastewater disposal.

TURINYS

LENTELĖS.....	9
PAVEIKSLAI.....	10
ĮVADAS	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1 Tekstilės pramonė	13
1.1.2 Tekstilės pramonėje naudojami dažai.....	14
1.1.3 Tekstilės pramonės nuotekos	16
1.2 Tekstilės pramonės nuotekų apdorojimas	17
1.2.1 Tekstilės pramonės nuotekų valymo būdai	17
1.2.2 Sorbcijos taikymas dažų pašalinimui iš nuotekų.....	20
1.2.3 Ozono panaudojimas tekstilės dažų pašalinimui iš nuotekų.....	21
1.3 Literatūrinės dalies apibendrinimas	23
2. METODINĖ DALIS	24
2.1 Naudotos medžiagos ir aparatūra.....	24
2.2 Tyrimo planas	24
2.3 Tinkamiausios aktyvuotos anglies pasirinkimas ir optimaliausio jos kiekio nustatymas	24
2.5 Sorbcijos proceso eiga.....	26
2.6 Ozonavimo proceso eiga	27
2.5 Ozono – sorbento sistemos naudojimo eiga	27
2.6 Bendrosios organinės anglies kiekio matavimas	28
2.7 Aktyvuotos anglies regeneracija	28
3. DARBO REZULTATAI.....	29
3.1 Tinkamos aktyvuotos anglies pasirinkimo rezultatai.....	29
3.2 Aktyvuotos anglies kiekio nustatymas, sorbcijos rezultatai.....	30
3.3 Ozonavimo taikymas nuotekų valymui.....	31
3.4 Ozono – sorbcijos sistemos taikymas nuotekų valymui.....	32
3.4 Aktyvuotos anglies regeneracija	33

3.5 Bendrosios organinės anglies kiekis nuotekose.....	34
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS.....	37
4.1 Sorbcijos ir ozonavimo metodų optimalios sąlygų rekomendacijos, spalvos iš tekstilės pramonės nuotekų šalinimui.....	37
4.2 Ozono – sorbento sistemos panaudojimo, dažams iš tekstilės pramonės nuotekų šalinimui, rekomendacijos	37
4.3 Rekomendacijos tolimesniems darbams	38
IŠVADOS.....	39
LITERATŪRA	40

LENTELĖS

1 lentelė. Įvairių metodų privalumai ir trūkumai [24].....	19
2 lentelė. Naudojamų dažų tipai ir savybės [11].....	25
3 lentelė. Spalvotų nuotekų valymo, sorbcijos ir ozonavimo metodais, efektyvumas.....	37

PAVEIKSLAI

1.1 pav. Supaprastinta ozonavimo sistemos schema [31].....	21
2.1pav. Dažų (50 mg/l) kalibraciniai grafikai: (a) metileno mėlio (b) Astrazon Red (c) Realan Golden Yellow.....	26
3.1 pav. Dažų (metileno mėlio (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) (50 mg/l) sorbcija naudojant skirtingas aktyvuotas anglis.....	29
3.2 pav. Dažų (metileno mėlio (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) (50 mg/l) sorbcijos priklausomybė nuo aktyvuotos anglies kiekio.....	30
3.3 pav. Ozonavimo metodo taikymas skirtingų dažų (50 mg/l) pašalinimui.....	31
3.4 pav. Ozono – sorbcijos sistemos taikymas nuotekų valymui.....	32
3.5 pav. Aktyvuotos anglies pakartotinis naudojimas, skirtingiems dažams (metileno mėlis (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)).....	33
3.6 pav. Bendrosios organinės anglies (BOA) kiekis dažų (metilo mėlis (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) mėginiuose.....	34
3.7 pav. Bendrosios organinės anglies priklausomybė nuo dažų koncentracijos (kai pradinė jų koncentracija yra 50 mg/l).....	35

IVADAS

Kiekvieną dieną į aplinką yra išmetami milžiniški kiekiai atliekų. Prie šios taršos didele dalimi prisideda pramonė. Nepriklausomai nuo pramonės pobūdžio, gamybos procesų metu į aplinką yra išmetamos kieto, skysto ir dujinio pavidalo atliekos. Nuolat augant žmonijos poreikiams kartu sparčiai vystosi ir gamybos apimtys bei naujausių technologijų kūrimas. Tiek Lietuvoje, tiek ir visame pasaulyje kiekvienais metais didėja įvairių sintetinių cheminių medžiagų sunaudojimas. Kadangi, jos teršia aplinką ir yra kenksmingos žmonių sveikatai, šiuolaikiniame žmonijos vystymosi etape vis svarbesnė tampa aplinkosauga.

Vienos iš pavojingiausių cheminių medžiagų yra įvairūs dažikliai, kurie naudojami tekstilės, gumos, popieriaus plastmasių, kosmetikos pramonėje. Jie yra žinomi kaip labiausiai probleminiai bei pavojingi gyvajai gamtai dėl didelio jų tirpumo vandenyje ir mažo suirimo. Vienas didžiausių teršėjų yra tekstilės pramonės sektorius. Pramonės nuotekos turi aukštus užterštumo rodiklius, tokius kaip bendras organinės anglies kiekis (BOA), biocheminis deguonies suvartojimas (BDS), cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), skendinčios medžiagos, druskingumas, spalva, platus pH (5–12) diapozonas. Tai įtakoja nepageidaujamos spalvos atsiradimą vandenyje bei augmenijos fotosintezės procesų pokyčius. Tam, kad išvengti aplinkos užteršimo, panaudotas vanduo turi būti išvalytas. Kad pasiekti šį tikslą yra naudojami įvairūs metodai: nusodinimas, koaguliacija, sorbcija, ekstrakcija, jonų mainų procesas ir kt.

Plačiausiai tyrinėjami sorbciniai bei ozonavimo metodai. Sorbentais gali būti įvairios neorganinės ir organinės kilmės gamtinės medžiagos, aktyvintos anglis, jonitai. Dažiklių pašalinimui iš nuotekų dažniausiai naudojamos aktyvintos anglis. Sorbcijos tyrimai padeda surasti optimalias dažiklių pašalinimo, išvalytų nuotekų pakartotinio panaudojimo ir sorbentų regeneravimo cheminiais reagentais sąlygas. Ozonavimo procese kaip stipriausias oksidatorius dažniausiai pasirenkamas ozonas. Jis gali būti naudojamas geriamojo vandens dezinfekcijai bei cheminėms medžiagoms, iš nuotekų, šalinti. Tikslinga yra naudoti ozono – sorbento sistemą. Taip pasiekiamas dar didesnis išvalymo efektyvumas (iki 99 %). Veikiant šiems metodams kartu yra ne tik pašalinama nepageidaujama nuotekų spalva, bet ir suskaidomi tokie teršalai kaip bendroji organinė anglis (BOA).

Tyrimo objektas – tekstilės pramonės nuotekos.

Darbo tikslas: naudojant ozono – sorbento sistemą pašalinti dažus iš tekstilės pramonės nuotekų.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizavus mokslinės literatūros šaltinius, parinkti tinkamiausią metodą, dažams, iš tekstilės pramonės nuotekų, pašalinti;
2. Nustatyti tinkamiausią sorbentą, dažams iš tekstilės pramonės nuotekų pašalinti.
3. Nustatyti nuotekų ozonavimo efektyvumą.
4. Nustatyti sorbcijos ir ozonavimo metodų taikymo kartu sąlygas;
5. Nustatyti tinkamiausius parametrus tekstilės nuotekų valymo procesui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Tekstilės pramonė

Tekstilės pramonė pirmiausia yra susijusi su siūlų, audinių, drabužių gamyba bei jų platinimu. Žaliava dažniausiai būna natūralūs arba sintetiniai chemijos pramonės produktai. Tekstilės pramonė, kaip atskira pramonės šaka, išaugo XVIII amžiuje. Pagrindiniai pokyčiai šioje pramonėje prasidėjo XX amžiuje, dėl nesiliaujančių technologinių naujovių, sintetinių pluoštų naudojimo, logistikos ir globalizacijos intensyvėjimo.

2002 metais tekstilės ir drabužių gamyba sudarė 400 mlrd. dolerių pasaulio eksporto, t.y. 6 % pasaulio prekybos ir 8 % pasaulinėje rinkoje pagamintų prekių. Didžiausios importo ir eksporto valstybės buvo išsivysčiusios šalys, įskaitant Europos Sąjungos valstybes, Jungtines Valstijas, Kanadą ir Japoniją. Šiuo metu, Europa importuoja apie pusę visų pasaulio drabužių gamybos, o kartu su Kinija pagamina apie 65 % pasaulio tekstilės [1].

Tekstilės pramonė vaidina svarbų vaidmenį gamybos ir industrializacijos procese bei jų integracijoje į pasaulio ekonomiką. Tekstilės pramonė įvairiai prisideda prie bendro vidaus produkto (BVP). Tai apima [1]:

- Gamyba vidutiniškai sudaro penktadalį BVP (mažiau – šalyse gaunančiose mažas pajamas ir daugiau – vidutines pajamas gaunančiose šalyse).
- Tekstilės pramonės indėlis į gamybos pridėtinę vertę didėja kartu su pajamomis, bet tam tikrame lygyje, pradeda kristi. Tekstilės pramonės pridėtinė vertė, gamyboje, yra trečiojoje vietoje, mažas pajamas ir šeštoje vidutines pajamas gaunančiose šalyse.
- Tekstilės pramonė prisideda 7 % BVP mažas pajamas gaunančiose šalyse.

Tekstilės pramonė pagal vartojamo vandens kokybę ir generuojamų nutekamųjų vandenų kiekį nusileidžia tik tokioms vandeniui imlioms gamybos sritims, kaip juodoji ir spalvotoji metalurgija, chemijos ir celiuliozės – popieriaus pramonė, kuro energetinis kompleksas. Tačiau tekstilės pramonėje vandens suvartojimas ir vandens nuvedimas yra normuojami [2].

Tekstilės pramonė, priklausomai nuo naudojamų žaliavų, galima suskirstyti į tris kategorijas: medvilnės, vilnos ir sintetinių pluoštų [3]. Šios pramonės įmonėse technologinis vanduo naudojamas trimis pagrindiniais tikslais: įrangai aušinti (reikalingai temperatūrai gauti), technologiniams tirpalams (su nedideliu kietumo druskų kiekiu) ruošti ir praplovimui (be spalvotumo, geležies druskų, su nustatytu bendru kietumu) [2]. Tekstilės pramonėje vyksta daugybė technologinių procesų: plovimas, balinimas, dažymas, marginimas ir kt. Jiems taip pat reikalingi dideli kiekiai vandens, kuris generuoja

didelius kiekius užterštų nuotekų. Nudažyti vieną kilogramą audinio sunaudojama apie 30 – 60 litrų vandens. Tai sudaro apie 16 % viso gamyboje sunaudojamo vandens [4]. Tekstilės pramonė yra žinoma – kaip vienas iš pagrindinių vandens taršos šaltinių. Nuotekos gautos iš šios pramonės yra vienos labiausiai užterštų lyginant su kitais sektoriais [5]. Šioms pramonės veiklos nuotekoms paprastai būdingi dideli cheminio deguonies suvartojimo (ChDS), pH, ištirpusių medžiagų, dažiklių kiekiai bei aukšta temperatūra. Jose taip pat gausu įvairių teršalų, tokių kaip organinės, biologiškai neskaidžios, toksinės medžiagos (pvz.: valymo priemonės ir muilai, riebalai, sulfidai, suspenduotos dalelės ir kt.), kurios gali turėti toksišią ir/ar mutageninį poveikį [5]. Tekstilės pramonės įmonės deda daug pastangų, kad sumažintų ChDS lygį išmetamose nuotekose. Tam, naudoja įvairius metodus: hidrolizė bazinėje terpėje, cheminiai procesai, membraninis filtravimas, biologinis valymas ir kt. Tačiau šių būdų nepakankamai išvalyti labai toksišioms nuotekoms. Joms valyti naudojami procesai: foto katalizė, Fenton procesas ir kt.

1.1.2 Tekstilės pramonėje naudojami dažai

Didėjantis tekstilės pramonės gaminių poreikis, sąlygoja ne tik didesnius nuotekų kiekius, tačiau paminėtina tai, kad kartu daugiau sunaudojama ir didelė įvairovė dažų. Šios pramonės šakos nuotekose paprastai būna 0,6 – 0,8 g/l dažų, tačiau didžiausią įtaką taršai daro jų ilgą laiką išlikimas [6]. Vidutiniškai per metus yra sunaudojama $7 \cdot 10^5$ tonų dažų. Tikslių duomenų apie į aplinką išleidžiamų dažų kiekį taip pat nėra. Tačiau remiantis mokslininkų atliktais tyrimais, galima teigti, kad maždaug 10 – 15% naudojamų dažiklių patenka į vandens aplinką, kas, akivaizdu sąlygoja didelę taršą. Kadangi, praktiškai neįmanoma atlikti adsorbcijos tyrimų kiekvienos rūšies dažams, dažniausiai modeliuojami metodai skirti dažų junginiams [7] [8].

Priklausomai nuo naudojamų žaliavų bei vykdomų procesų pramonėje, tam naudojami skirtingi dažikliai [3]. Prasidėjus pramonės vystymuisi, audinių dažymui dažniausiai buvo naudojami natūralūs dažai. Tačiau laikui bėgant jų pradėjo nebeužtekti, dėl ribotų ir neišvaizdžių spalvų gamų. Taip pat tokie audiniai buvo mažiau atsparūs saulės spinduliams bei plovimui. Taigi, buvo imtasi priemonių, kad to išvengtų. Pradėti gaminti sintetiniai bei su įvairiomis priemaišomis dažai [9]. Nors nėra žinomas tikslus pasaulyje pagamintų dažiklių skaičius, mokslininkai apskaičiuota, kad yra daugiau nei 100 tūkst. komerciškai prieinamų dažų. Daugelis iš jų yra žinomi kaip toksiški ar kancerogeniniai [7]. Vienas iš didžiausių dažų vartotojų yra tekstilės pramonė [5].

Dažai, kurie yra naudojami tekstilės pramonėje, dažniausiai yra sintetiniai. Jie pasižymi didele struktūrine įvairove [10]. Pagrindiniai šaltiniai, iš kurių gaunami šie sintetiniai dažai yra bitumo ir naftos pagrindu pagrįsti tarpiniai produktai. Sintetiniai dažikliai yra svarbi organinių teršalų klasė, kuri

dažnai randama aplinkoje dėl jų plataus naudojimo pramonėje. Kadangi, tik 47 – 87 % dažiklių yra biologiškai skaidomi, jie kelia didžiausią susirūpinimą dėl stabilių junginių ir sudėtingo skaidymo nuotekų valymo įrenginiuose, kurie paremti fiziniu, cheminiu ir/arba biologiniu valymu [11] [12].

Šie dažai būna įvairių formų: milteliai, granulės, pasta ar skystis. Gali būti kelios tekstilės organinių dažų klasifikavimo sistemos. Organiniai dažai gali būti klasifikuojami pagal cheminę struktūrą, spalvą ir taikymo metodą. Pagal cheminę struktūrą dažai gali būti klasifikuojami: azo (didžiausia organinių sintetinių dažiklių grupė), akridino, nitro, chinono, arilmetano, diazo, indolo, tiazolo, ksanteno ir kt. [5].

Egzistuoja ir industrinis dažų klasifikavimas, kai naudojami dažai priklauso nuo dažomosios medžiagos [5]:

- rūgštiniai;
- azoiniai;
- reaktivūs;
- baziniai;
- tiesioginiai;
- dispersiniai;
- chemiškai aktyvūs;
- sieros;
- oksidaciniai;
- fluorescenciniai;
- tirpinantys ir kt.

Dideli kiekiai dažiklių yra išleidžiami į vandens šaltinius, taigi pašalinti dažus iš tekstilės nuotekų yra svarbesnė problema nei valyti kitas organines ir neorganines medžiagas. To priežastis tai, kad net ir mažas kiekis dažų yra aiškiai matomas ir žalingas aplinkai [5]. Jiems patekus į aplinką yra sutrikdoma ekologinė pusiausvyra, dažai slopina saulės skverbimąsi į vandens telkinių dugną, taip sumažindami fotosintezės veiklą [13].

Dėl pramonės intensyvėjimo didėja poveikis aplinkai, tai skatina ekologiškų, draugiškų technologijų plėtrą, gėlo vandens suvartojimo ir gamybos nuotekų mažinimą. Dideli kiekiai sintetinių dažų aplinkoje sukelia ne tik visuomenės susirūpinimą, bet ir teisės aktų problemas ir yra didelis, rimtas iššūkis aplinkos mokslininkams [10]. Dėl savo komercinės svarbos, neigiamo poveikio bei toksiškumo, dažikliai, kurie yra išleidžiami į aplinką, yra nuolat plačiai tyrinėjami.

1.1.3 Tekstilės pramonės nuotekos

Tekstilės pramonės nuotekos yra vienas iš pagrindinių vandens taršos šaltinių visame pasaulyje. Vis besiplečiančios gamybos apimtys bei didėjantis produktų poreikis dar labiau apsunkina situaciją, dėl pramonėje naudojamų didelių organinių apkrovų bei patvarių dažų [14]. Tekstilės pramonės nuotekos yra sudėtingos struktūros. Jų sudėtyje yra sintetinių dažiklių, dispergentų, bazių, rūgščių, ploviklių, druskų, suspenduotų kietų dalelių, oksidantų, paviršiaus aktyviųjų medžiagų, riebalų, toksinių medžiagų ir kitų tirpių medžiagų, priklausomai nuo konkreto vykstančio proceso (pvz. plovimas, dažymas, balinimas ir kt.) [6] [12].

Didėjantis suvokimas apie aplinkos saugojimą bei griežtėjančios nuotekų išleidimo taisyklės, lemia, kad nuotekų, kurių sudėtyje yra dažiklių, valymas tampa vis svarbesnis bei sudėtingesnis. Kiekvienoje šalyje, regione intensyvėja privalomų taisyklių bei instrukcijų, apie nuotekų kokybę, taikymas. Taigi, įmonėms didėja poreikis turėti įdiegtas technologijas, kurios yra pritaikytos veikti tinkamai pagal nurodytas aplinkybes bei turėtų būti ekonomiškai efektyvios spalvotų nuotekų valymui. Nepaisant esančių įvairių nuotekų valymo metodų, nėra vieno tinkamo valymo metodo, kurį naudoti būtų ekonomiškai naudinga [7] [15] [36]. Spalvotų nuotekų valymas nėra apribotas ekologiniais parametrais, išskyrus, tokius kaip cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), biologinis deguonies suvartojimas (BDS) (<20 mg/l), bendroji organinė anglis (BOA), absorbuojamų organinių halogenidų (AOH) valymas, temperatūra ir pH (6 – 10), taip pat dažų koncentracijos mažinimas, nutekamuosiuose vandenyse [16]. Valymo technologijos, kurios galėtų efektyviai pašalinti spalvą iš nuotekų, yra svarbus bei sudėtingas iššūkis [17]. Dauguma dažų, dėl savo sudėtingos struktūros, yra atsparūs aplinkos sąlygoms, tokioms kaip šiluma, fotodegradacija ar biologinis skilimas [13]. Tekstilės nuotekos, atsirandančios skirtinguose gamybos etapuose, turi skirtingas dažų rūšis bei koncentracijas. Jose taip pat yra kenksmingų junginių, kurie užkerta kelią arba sumažina savarankiško apšalymo procesus aplinkoje [18].

Pagrindiniai dažai pasižymi intensyvia spalva. Esant net ir mažoms koncentracijoms, jie aplinkoje yra aiškiai matomi. Dėl šios priežasties lengvai galima atsekti taršos šaltinį [4]. Sintetiniai dažai savo sudėtyje gali turėti netgi tokių priedų kaip chromas, švinas kurie yra kancerogenai. Didžiausia dažiklių grupė yra azo dažai, jie sudaro 60 – 70 % visų pasaulyje pagamintų organinių dažų [19]. Azo dažams skylant susidaro junginiai tokie kaip aminai, kurie yra pavojingi. Reaktyvūs dažai – tirpūs vandenyje ir 5 – 10 % viso jų kiekio, kuris patenka į dažymo vonią, yra pašalinama kaip nuotekos. Tekstilės pramonė yra vienas iš pagrindinių sektorių, kuriame susidaro didžiausi skystų nuotekų kiekiai. Dažikliai esantys jose nebūna užfiksuoti dažomojoje medžiagoje. Nuotekos iš šio sektoriaus paprastai

turi platų pH verčių diapazoną, taip pat pasižymi aukštu biocheminio ir cheminio deguonies suvartojimo rodikliu bei spalvų įvairove [20].

Yra keletas būdų, kuriais dažikliai gali sukelti įvairių problemų vandenyje:

- 1) Priklausomai nuo poveikio trukmės ir dažų koncentracijos, dažai gali turėti ūmų ir/ ar lėtinį poveikį organizmams.
- 2) Nors dažų matomumas upėse priklauso nuo jų spalvos, sugerties koeficiento ir vandens skaidrumo, jie iš prigimties yra labai matomi. Taigi, net nedideli nuotekų išmetimai gali sukelti nenormalią paviršinių vandenų spalvą, kuri patraukia visuomenės bei už aplinkos būklę atsakingų institucijų dėmesį.
- 3) Nepamirštama ir estetinė problema. Didžiausia aplinkos problema susijusi su dažais yra jų absorbcija ir saulės spindulių atspindėjimas vandenyje.

Minėtos problemos paskatino imtis didesnių pastangų, siekiant sumažinti nuotekų išleidimus į aplinką, kurių sudėtyje yra dažų [16].

1.2 Tekstilės pramonės nuotekų apdorojimas

1.2.1 Tekstilės pramonės nuotekų valymo būdai

Norint sumodeliuoti tinkamą metodą, skirtą valyti pramonines nuotekas, turi būti nustatyti pagrindiniai parametrai [15]:

- kasdieninių nuotekų kiekis;
- didžiausi ir mažiausi vandens debitai;
- cheminės, vandens naudojamo pramonėje, savybės;
- nuolatiniai ar su pertrūkiais gamybos etapai;
- intensyvumas ir taršos maksimumų periodai;
- galimybė atskirti atliekų srautus;
- galimybė atlikti vietinį ar dalinį valymą, arba pakartotinį panaudojimą;
- antrinės taršos galimybės. Net atsitiktinis atvejis gali sutrikdyti valymo įrenginių veikimą (pvz.: klijų, aliejų, pluoštų ir kitų medžiagų patekimas).

Kai valymo įrenginiai yra projektuojami, šie parametrai turi būti nustatomi, analizuojant skirtingus gamybos procesus pramonės įrenginyje, o rezultatai palyginami su informacija iš kitų panašių pramonės objektų [15].

Mokslininkų yra įrodyta, kad norint išvalyti nuotekas, kuriose yra tekstilės dažų, tradicinės nuotekų valymo technologijos yra neveiksmingos, dėl šių teršalų cheminio stabilumo. Norint sumažinti poveikį aplinkai bei rasti geriausią valymo technologiją – sintetinių dažiklių pašalinimui iš vandens bei nuotekų buvo naudojama daug įvairių metodų [10]. Organinių teršalų bei dažų turinčios nuotekos, dėl mažo jų biologinio skaidumo, dažniausiai yra valomos, naudojant fizikinius – cheminius metodus [21] [36]. Įprasti apdorojimo procesai susideda iš kelių atskirų procesų, vieno proceso nuotekos tampa kito proceso įtekančiąja medžiaga. Tokie sujungti metodai leidžia pasiekti aukštą išvalymo efektyvumą, kadangi skirtingi metodai veiksmingi valant skirtingus teršalus [10].

Vertinant cheminių medžiagų, esančių pramoninėse nuotekose, poveikį aplinkai pagal Lietuvos tekstilės instituto parengtą geriausiai prieinamų gamybos būdų (GPGB) dokumentą, išskiriami pagrindiniai parametrai [21]:

- išmetamas į aplinką cheminės medžiagos kiekis;
- bioskaidumas;
- bioakumuliacija;
- toksiškumas.

Remiantis geriausiais prieinamais gamybos būdais (GPGB) yra trys skirtingos strategijos išvalyti nuotekoms:

- valymas pagrindiniuose įmonės biologinio valymo įrenginiuose;
- valymas ne įmonėje, o pagrindiniuose miesto nuotekų valymo įrenginiuose;
- pasirinktų, atskirų, pavienių nuotekų srautų valymas įmonėje (arba už jos ribų).

Visos trys strategijos laikytinos GPGB parinktimis, jeigu tinkamai taikomos konkrečioms nuotekoms. Kiti keli plačiai naudojami būdai išvalyti dažams iš nuotekų, yra cheminis apdorojimas, membraninė filtracija, adsorbicija, ozonavimas, Fentono reagentas, fotokatalizė, biologinis apdorojimas, elektrokoaguliacija, oksidaciniai procesai, jonų mainai [7] [23]. Visi šie metodai turi skirtingas spalvų šalinimo galimybes, išlaidų kapitalą bei veiklos normas [7].

1 lentelė. Įvairių metodų privalumai ir trūkumai [24]

Metodas	Privalumai	Trūkumai
Cheminis apdorojimas	Efektyvus, paprastas	Reikalingos papildomos medžiagos
Membraninė filtracija	Pašalina visų tipų dažus	Susidaro koncentruotas dumblas
Adsorbicija	Geras įvairių dažų pašalinimas	Brangus
Ozonavimas	Ozonas – dujinėje formoje. Nepadidina atliekų kiekio	Trumpas pusperiodis
Fentono reagentas	Patvarus	Susidaro dumblas
Fotokatalizė	Veiksmingas, nesusidaro dumblo	Susidaro šalutiniai produktai
Biologinis apdorojimas	Nebrangus, paprastas	Reikalingi dideli reaktoriai, neefektyvus
Elektrokoaguliacija	Nesusidaro dumblo, veiksmingas, nėra išlaidų chemikalams	Didelis srautas sumažina efektyvumą
Oksidaciniai procesai	Paprastas	Reikalingos papildomos medžiagos, efektyvumas priklauso nuo pasirinkto oksidanto
Jonų mainai	Regeneracija neprarandant adsorbento	Neefektyvus visiems dažams

Iš 1 lentelėje pateiktos informacijos matyti, kad kiekvienas nuotekų apdorojimo metodas turi savų privalumų ir trūkumų. Naudojant vienus metodus reikia papildomų medžiagų, kitų procesų metu susidaro šalutiniai produktai.

Galima išskirti tokius metodus kaip adsorbicija ir ozonavimas, kurie yra vieni iš perspektyviausių organinių teršalų skaidymo būdų. Remiantis mokslininkų atliktais tyrimais, dažųpašalinimo efektyvumas naudojant adsorbicijos metodą, kurkaip adsorbentas naudojama aktyvuota anglis, siekia 95 – 99,2 %, ozonavimo efektyvumas 97 – 99 % [7] [23]. Naudojant šiuos metodus galima pasiekti ne tik aukštą efektyvumą, bet veikdami kartu jie suskaido didelę organinių teršalų įvairovę, nesudaro perteklinio dumblo ar šalutinių produktų, kuriuos reiktų papildomai apdoroti.

1.2.2 Sorbcijos taikymas dažų pašalinimui iš nuotekų

Adsorbicija yra dažniausiai naudojamas metodas fizikocheminiame nuotekų valyme, kuriame nuotekos sumaišomos su aktyvomis medžiagomis, milteliais, granulėmis. Šio metodo metu teršalai, esantys nuotekose, yra adsorbuojami ir pašalinami ant poringos medžiagos arba filtro paviršiaus. Dažniausiai naudojami adsorbentai yra aktyvuota anglis, silicio polimerai, molis ir kaolinas. Skirtingi adsorbentai pasižymi selektyvia dažų adsorbicija. Tačiau iki šiol, aktyvuota anglis vis dar yra geriausias dažų adsorbentas nuotekose. Šiuo būdu išvalytos nuotekos atitinka nustatytus standartus ir gali būti pakartotinai naudojamos kaip plovimo vanduo procesuose.

Granuluota aktyvuota anglis naudojama nuotekų valymo įrenginiuose pašalinti tirpias organines ir neorganines medžiagas, pavyzdžiui azotas, sulfidai, sunkieji metalai ir kt. [37]. Aktyvuota anglis turi savybę sugerti dažus, ji gali veiksmingai pašalinti vandenyje tirpius dažiklius (pavyzdžiui reaktyvūs, baziniai dažikliai, azodažikliai ir kt.), tačiau ji negali adsorbuoti suspenduotų kietųjų dalelių ir netirpių dažų [3]. Dėl šios priežasties prieš naudojant šį metodą privalu nuotekas perfiltruoti arba iš dalies nusodinti teršalus, nes jų neapdorojus stambios teršalų dalelės gali užkimšti adsorbicines kolonėles. Veiksmingesnis nuotekų valymas yra pasiekiamas kai valomose nuotekose yra dažų, turinčių mažesnę molekulinę masę, su mažesniu debitu ir mažesnėmis dalelėmis [10]. Nuotekų valymo efektyvumas, žinoma, priklauso ne tik nuo anglies tipo ar nuotekų charakteristikų, bet ir nuo jose esančių dažų rūšies. Adsorbicijos metodas, kai naudojama aktyvuota anglis, yra labai veiksmingas valant katijoninius, rūgštinius dažiklius, tačiau valant dispersinius, pigmentinius ar chemiškai aktyvius dažus jis sumažėja [24].

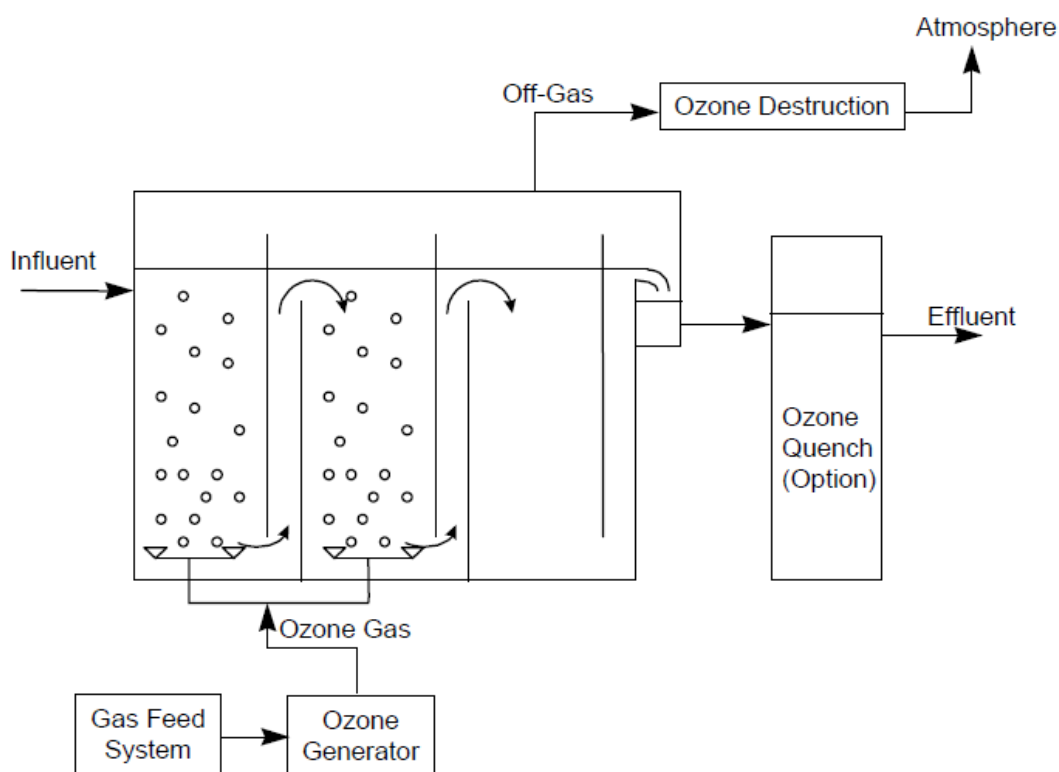
Aktyvuota anglis yra plačiausiai naudojamas adsorbentas vandens valymo procesuose. Remiantis mokslininkų atliktais tyrimais, įrodyta, kad aktyvuota anglis yra veiksmingiausias ir patikimiausias fizikocheminis valymo metodas [25]. Nepaisant to, kad jos taikymas yra ribojamas dėl jos brangumo. Kad išspręsti šią problemą, imtasi ekonomiškų sprendimų dėl aktyvuotos anglies gavimo, ji buvo pradėta išgavinėti iš mažai kainuojančių šalutinių žemės ūkio produktų (ryžių lukštų, pjuvenų, kukurūzų burbuolių ir kt) [26]. Paskutiniu metu aktyvuota anglis yra veiksmingiausias ir dažniausiai naudojamas nuotekų valymo bei regeneravimo būdas.

Pagrindiniai aktyvintos anglies privalumai yra jos didelė adsorbicijos geba, cheminis stabilumas ir lengvas prieinamumas [27] [37], investiciniu požiūriu mažesnė pradinė kaina, dizaino paprastumas, lengva operacija, nejautrumas toksiniams teršalams [13]. Anglies kaip sorbento tipas ir jo veikimo būdas daro didelę įtaką adsorbicijos pajėgumui. Aktyvioji anglis taip pat turi didelį paviršiaus plotą bei poringumą, kuris pagerina sorbcines savybes [28]. Aktyvioji anglis kaip adsorbentas yra tinkama sumažinti organinių medžiagų (pavyzdžiui ChDS, BDS), amoniako kiekį ir spalvą vandenyje [29].

1.2.3 Ozono panaudojimas tekstilės dažų pašalinimui iš nuotekų

Ozono molekulės, kurios taip pat vadinamos aktyviuoju deguonimi, yra sudarytos iš trijų, o ne dviejų deguonies atomų (O_3) [30]. Esant kambario temperatūrai, ozonas egzistuoja dujų formoje. Dujos yra bespalvės, nedegios, aitraus kvapo, lengvai aptinkamos esant mažoms koncentracijoms 0,02 – 0,05 ppm (priklausomai nuo tūrio). Dėl savo nestabilumo ozonas yra vienas iš galingiausių žinomų oksiduojančių medžiagų.

Ozono oksidacija yra pats efektyviausias vandens valymo būdas. Nors pagrindinis oksidacijos su ozonu tikslas yra geriamojo vandens dezinfekcija, tačiau ji taip pat plačiai naudojama pašalinti cheminėms medžiagoms iš nuotekų, siekiant palengvinti ploviklių, chlorintų angliavandenilių, fenolių, pesticidų ir aromatinių angliavandenilių irimą. Ozono naudojimas nuotekų valymo tikslais prasidėjo 1970-ųjų pradžioje [16].



1.1 pav. Supaprastinta ozonavimo sistemos schema [31]

Ozono vandens valymo sistemos turi keturis pagrindinius komponentus: dujų tiekimo sistemą, ozono generatorių, ozono kontaktorių ir dujų šalinimo sistemą (1.1 pav.) [31]. Šis metodas yra labai efektyvus ir pasižymi greita spalvą naikinančia savybe. Ozonas gali lengvai nutraukti dvigubas jungtis, kurias turi dauguma dažiklių. Taip pat jis gali pagerinti nuotekų, kurių sudėtyje yra didelis kiekis

biologiškai neskaidžių ir toksiškų komponentų, skaidymą į paprastesniu junginius [10]. Ištirpęs vandenyje ozonas reaguoja su daugeliu organinių junginių dviem skirtingais būdais: tiesioginė oksidacija su ozono molekule arba netiesioginė reakcija per antrinių oksidantų, tokių kaip hidroksilo radikalas, formavimąsi [12].

Ozonas yra gamtinės dujos, kurios yra suskaidomos į deguonį per trumpą laiką. Jis gali išskaidyti aukštesnio oksidacijos potencialo organinius teršalus ir jų šalutinius produktus [18]. Ozono oksidacijos potencialas gali būti matuojamas pagal oksidacijos – redukcijos potencialą, lyginant, ozonas turi apie penkis kartus geresnes oksidacines savybes nei deguonis ir vos nedvigubai nei chloras (ozono oksidacijos potencialas yra 2,07, chloro 1,36, vandenilio peroksido 1,78) [24]. Šis oksidatorius pasižymi geromis bakterijų, virusų ir kitų mikroorganizmų naikinimo savybėmis. Ozono taikymą galima suskirstyti į dvi dalis: galingas dezinfektantas ir stiprus antioksidantas šalinant spalvą ir kvapą, šalinant toksiškus sintetinius organinius junginius ir pagalbinė priemonė koaguliacijos procese [12]. Taip pat dėl šių savybių ozonas gali būti naudojamas kontroliuoti vandens skonį, kvapą ir spalvą. Tai leidžia sutrumpinti procesų trukmę (spalvos blukimas įvyksta per gana trumpą laiką) ir naudoti mažesnius reakcijų įrenginius, lyginant su kitais oksidatoriais. Tai įtakoja mažesnes valymo įrenginių ir investicijų išlaidas [32].

Skirtingai nuo cheminių technologijų (įskaitant chloravimą), ozonas pašalina nepageidaujamas medžiagas nesukuriant kenksmingų šalutinių produktų (susidaro galutiniai produktai tokie kaip anglies dvideginis ir vanduo) ar likučių bei slopina arba visai sunaikina aktyviųjų paviršiaus medžiagų putojimo savybę. Jo veiklai taip pat būdingas ribotas energijos ir mažas deguonies suvartojimas. Standartizuoti ozono generatoriai ir tinkami inžineriniai sprendimai įtakoja platų ozono naudojimą geriamojo vandens kokybės užtikrinimui, vandens aušinimo procesuose, pramoninių ir komunalinių nuotekų valyme ir kituose įvairių pramonės šakų procesuose [33].

Pramoninės tekstilės nuotekos turi santykinai mažą biologinio deguonies suvartojimo (BDS) ir cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) santykį, kuris rodo, kad įprastiniai biologinio valymo metodai yra nepakankamai veiksmingi. Šios biologiškai neskaidžios pramoninės nuotekos skatina mokslininkus ištirti kitus alternatyvius metodus, pavyzdžiui, adsorbicija, membraniniai procesai, chloravimas, cheminė oksidacija, įskaitant ozonavimą, kiti pažangios oksidacijos procesai.

Tinkamiausių oksidatorių pasirinkimas turi būti grindžiamas ekonominiu optimizavimu ir nuotekų charakteristika. Kaip minėta anksčiau, tekstilės pramonėje daugiausiai yra naudojami azo dažai. Remiantis mokslininkų darbais, matyti, kad ozonas efektyviai suskaido būtent azo dažus, esančius nuotekose [10]. Ozonas yra vienas perspektyviausių cheminių oksidatorių, naudojamų spalvų pašalinimui iš spalvotų nuotekų. Nuotekų ozonavimo metu, ozonas pirmiausia atakuoja nesočiąsias

chromoporas, kad kuo greičiau pašalinti spalvą. Ozonas gali skaidyti sudėtingas organines molekules, mažesnes nei pavyzdžiui organinių rūgščių, aldehydų ar ketonų. Tai padeda pašalinti spalvą. Tačiau vien tik ozonavimo nepakanka pašalinti šalutinius produktus. Tai apsunkina mažas ozono tirpumas ir stabilumas vandenyje bei ozono gamybos brangumas [18].

1.3 Literatūrinės dalies apibendrinimas

Išanalizavus literatūros šaltinius, dėl intensyvėjančios gamybos bei daromo didelio poveikio aplinkai, apžvelgta tekstilės pramonė. Gamyboje naudojami dideli kiekiai tokių medžiagų, kaip vanduo, įvairūs sintetiniai, kancerogeninių priemonių turintys, dažai. Tai daro įtaką užterštų nuotekų susidarymui ir jų patekimui į aplinką. Norint apsaugoti aplinką nuo nepageidaujamos taršos, nuotekos, prieš jas išleidžiant, turi būti apdorotos. Tam yra naudojama daugybė cheminių, fizikinių ar biologinių nuotekų valymo būdų. Kadangi, kiekvienas metodas turi savų privalumų ir trūkumų, prieš jį pasirenkant, reikia atsižvelgti į nuotekų pobūdį: jose esančias medžiagas ir jų kieki.

Teorinėje darbo dalyje, remiantis mokslininkų atliktais darbais, buvo lyginami du tekstilės nuotekų valymo būdai: sorbcija ir ozonavimas. Išvalymo efektyvumas labai priklauso nuo pasirinkto sorbento ir oksidatoriaus. Šiuo atveju dėl savo gerų sorbcinių savybių ir plataus naudojimo, kaip sorbentas pasirinkta aktyvuota anglis. Ji pasižymi geromis sorbcinėmis savybėmis, yra nejautri toksinėms medžiagoms. Ozonas pasirinktas dėl to, kad yra žinomas kaip vienas stipriausių oksidatorių. Priešingai nuo cheminių technologijų, veikdamas ozonas nesukuria jokių šalutinių nepageidaujamų produktų. Norint kuo efektyviau išvalyti nuotekas (pašalinti jų spalvą, pašalinti teršalus) tikslinga yra naudoti šiuos abu metodus kartu. Veikdami kartu jie gali pasiekti ne tik aukštą nuotekų išvalymo efektyvumą (iki 99 %), bet veikdami suskaido didelę organinių teršalų įvairovę, nesudaro šalutinių produktų, kuriuos reiktų papildomai apdoroti. Remiantis moksline literatūra, išanalizuoti, dažų pašalinimo iš tekstilės pramonės nuotekų, metodai pritaikyti praktiškai.

2. METODINĖ DALIS

2.1 Naudotos medžiagos ir aparatūra

Tiriamajame darbe buvo naudotos šios **medžiagos**: aktyvuota anglis Norit Nrs Carbon GA 0,5-2,5 (610368), aktyvuota anglis Darco H2S M-2106, aktyvuota anglis Norit Sorbonorit B3 670502, ozonas, Metileno mėlio (Methylene blue) ($C_{16}H_{18}N_3Clx3H_2O$) dažai, Astrazon Red (FBL 200%) ($C_{18}H_{23}BrN_6$) dažai, Realan Golden Yellow RC ($C_{22}H_{13}ClF_2N_6Na_2O_7S_2$) dažai.

Tyrime naudota **aparatūra**: “Spectronic Genesys 8” spektrometras (Didžioji Britanija), Ozonatorius „Ozone Perifier“, Bendrosios organinės anglies analizatorius (TOC-L, Shimadzu) (Š. Amerika).

2.2 Tyrimo planas

Pradiniai kintamųjų medžiagų (dažai, ozonas) kiekiai buvo pasirinkti atliktais bandymais bei remiantis literatūros šaltiniais ir analogiškais mokslininkų atliktais tyrimais. Eksperimentinis tyrimas, kurio metu siekiama išvalyti dažus iš tekstilės pramonės nuotekų, bus atliekamas keliais etapais:

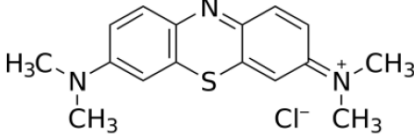
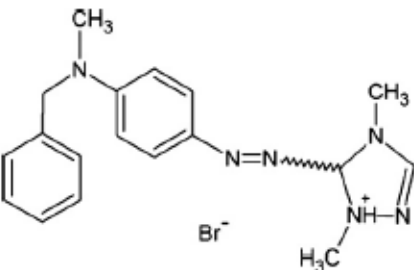
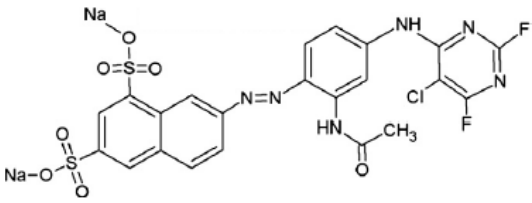
1. tinkamiausios aktyvuotos anglies pasirinkimas ir optimaliausio jos kiekio nustatymas
2. sorbcijos metodo taikymas nuotekų valymui;
3. ozonavimo metodo taikymas nuotekų valymui;
4. ozono – sorbento sistemos taikymas nuotekų valymui;
5. bendrosios organinės anglies nustatymas;
6. aktyvuotos anglies regeneracija.

2.3 Tinkamiausios aktyvuotos anglies pasirinkimas ir optimaliausio jos kiekio nustatymas

Norint kuo efektyviau ir tiksliau atlikti tyrimą yra svarbu pasirinkti tinkamą aktyvuotą anglį. Kadangi, yra daug skirtingųjų tipų bei formų, tai daro reikšmingą įtaką adsorbcijos procesui [10]. Taigi, kad pasirinkti efektyviausią bei tinkamiausią aktyvuotą anglį, kuri bus naudojama viso tyrimo metu, buvo naudojamas sorbcijos metodas. Eksperimentiniai bandymai buvo atliekami su trimis „Cabot Norit Activated Carbon“ įmonės aktyvuotomis anglimis: Darco H2S M-2106, Norit Sorbonorit B3 670502 ir Norit Nrs Carbon Ga 0,5-2,5 610368. Šios aktyvuotos anglies tarpusavyje skiriasi dalelių dydžiu bei paviršiaus plotu. Nėra pasaulyje šalies, kuri nenaudotų „Cabot Norit Activated Carbon“ aktyvuotos anglies. Šie produktai yra gaunami iš augalų, pagal tai įmonė yra pirma pasaulyje. Anglis gaminama pagal griežtus kokybės kontrolės standartus (ISO 9001: 2008) [34].

Sorbcijos procesui buvo naudojama po 1g kiekvienos aktyvuotos anglies rūšies skirtingi dažai. Bandymuose buvo naudojami trijų rūšių dažai (2 lentelė): kationiniai (Astrazon Red), rūgštiniai (Methylene blue) ir reaktyvieji (Realan Golden Yellow RC). Remiantis alternatyviais mokslininkų anksčiau atliktais tyrimais, pasirinkta dažų tirpalų koncentracija buvo 50 mg/l.

2 lentelė. Naudojamų dažų tipai ir savybės [11]

Dažai	Tipas	Molekulinė formulė	Maksimalus absorbcijos bangos ilgis (nm)
Metileno mėlis (Methylene blue) (CAS 122965-43-9)	Rūgštiniai		665
Astrazon Red (CAS 12221-69-1)	Kationiniai		530
Realan Golden Yellow (CAS 68155-62-4)	Reaktyvieji		385

Eksperimentinės sorbcijos bandymams, buvo pasirinkti skirtingų tipų dažai. Metileno mėlis pasirinktas dėl kelių priežasčių:

1. plačiai naudojamas (biologijoje, chemijoje);
2. lengvai skaidomas
3. skaidumą galima nustatyti pagal išblukimą;

Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažai buvo pasirinkti, todėl kadsukurti sudėtingiausią nuotekų valymo scenarijų. Šie dažai yra sudėtingos struktūros bei sunkiausiai skaidomi.

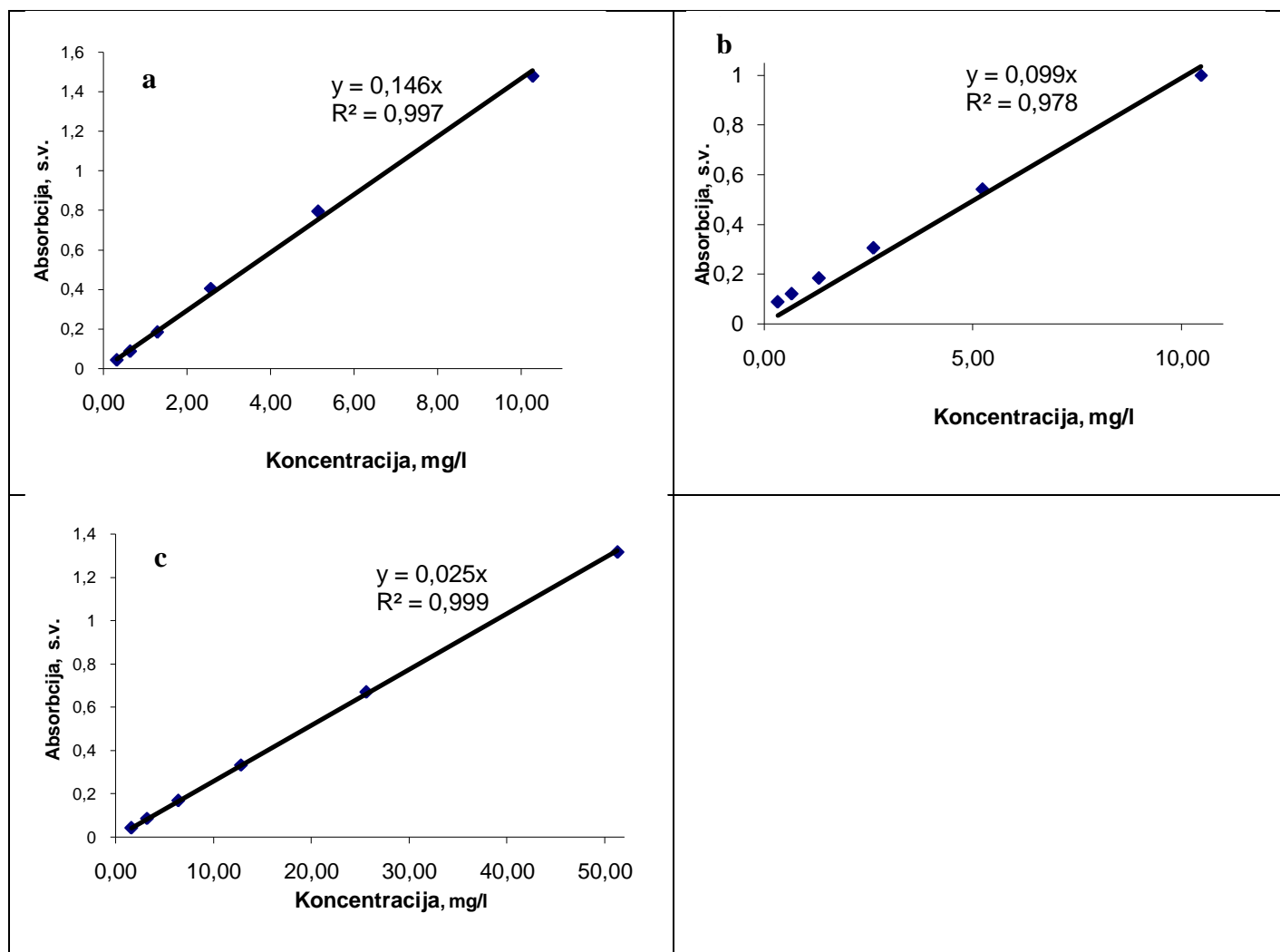
Pagal gautus rezultatus parenkama, kuri aktyvuota anglis turi geriausias sorbcines savybes. Aktyvuota anglis Norit NRS Carbon Ga 0,5-2,5 yra universali, skirta cheminio deguonies suvartojimui

(ChDS) mažinti, organiniams mikroteršalams bei spalvai šalinti. Jos jodo numeris yra 850, bendras paviršiaus plotas $975 \text{ m}^2/\text{g}$, tankis $500 \text{ kg}/\text{m}^3$, dalelių dydis $0,5\text{-}2,5 \text{ mm}$ [35].

Naudojant geriausias sorbcines savybes turinčia aktyvuotą anglį nustatomas efektyviausias, tolimesniems tyrimams, jos kiekis. Pasirinkti tokie aktyvuotos anglies kiekiai: 1 g, 2 g ir 3 g.

2.5 Sorbcijos proceso eiga

Sorbcijos procesas atliekamas naudojant Norit NRS Carbon Ga 0,5-2,5 610368 aktyvuotą anglį ir Metileno mėlio, Astrazon Red ir Realan Golden Yellow RC dažus. Kad pašalinti orą iš aktyvuotos anglies porų, ji buvo pamerkama į distiliuotą vandenį ir taip laikoma 24 valandas. Tyrimo pradžioje buvo sudaryti 6 dažų kalibraciniai tirpalai, kurių koncentracijos yra: 50 mg/l, 25 mg/l, 12,5 mg/l, 6,25 mg/l, 3,13 mg/l, 1,56 mg/l. Išmatuojama dažų absorbcija. Sudaromi kalibraciniai grafikai, kurie bus reikalingi dažų koncentracijos skaičiavimams (2.1 pav.).



2.1pav. Dažų (50 mg/l) kalibraciniai grafikai: (a) metileno mėlio (b) Astrazon Red (c) Realan Golden Yellow

Toliau ruošiami dažų tirpalai, kurių koncentracija yra 50 mg/l. Į 250 ml dažų tirpalo buvo įdedama 2 g aktyvuotos anglies. Tirpalas maišomas naudojant elektrinę magnetinę maišyklę. Nustatytais laiko intervalais (po 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ir 60 minučių) nestabdant proceso automatine pipete (1000 µl) buvo paimami mėginiai (po 1 ml). Kad neliktų anglies dalelių, jie perfiltruojami naudojant „Millipore Milex HV PVDF 0,45µm” filtrus. Mėginiai yra praskiedžiami 5 kartus. Tirpalo absorbcija buvo matuojama spektrofotometru GenesysTM 8 (Thermo Scientific, Didžioji Britanija) ir naudojant 10 mm pločio kvarcine kiuvete. Skirtingų dažų absorbcija matuojama esant skirtingiems bangos ilgiams: metileno mėlio – 665 nm, Astrazon Red – 530 nm, Realan Golden Yellow – 390 nm.

Dažų koncentracija apskaičiuojama naudojant šią formulę:

$$C = \frac{Abs}{k} (1)$$

Čia k – kalibracijos kreivės polinkio koeficientas, Abs – absorbcijos reikšmė.

2.6 Ozonavimo proceso eiga

Prieš atliekant ozonavimo procesą buvo paruošiami ankščiau naudotų trijų skirtingų dažų tirpalai, kurių koncentracija yra 50 mg/l. Indas su dažų tirpalu (250 ml) dedamas ant magnetinės maišyklės ir į jį, naudojant ozonatorių Ozone Purifier, leidžiamas ozonas (1 l/min). Nustatytais laiko intervalais (po 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ir 60 minučių) buvo paimti mėginiai (po 1 ml). Jie praskiedžiami 5 kartus ir išmatuojama absorbcija (prie atitinkamų bangos ilgių kiekvienam dažui). Apskaičiuojama dažų likučių koncentracija mėginiuose.

2.5 Ozono – sorbento sistemos naudojimo eiga

Naudojant tuos pačius dažus (50 mg/l) kaip ir ankstesniais etapais bei pasirinktą efektyviausiai veikiančią aktyvuotą anglį (Norit NRS Carbon Ga 0,5-2,5), atliekamas dažų valymo procesas, kuriame naudojama ozono – sorbento sistema. Prieš tyrimą 2.5 poskyryje aprašyta tvarka buvo paruošiama aktyvuota anglis. Tyrimo metu į 250 ml dažų tirpalo įdedama 2 g aktyvuotos anglies ir pajungiamas ozonatorius, kuris tiekia ozoną (1 l/min) į šį tirpalą. Tirpalas nuolatos maišomas magnetine maišykle. Mėginiai imami ankščiau nustatytais laiko intervalais (po 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ir 60 minučių) po 1 ml. Mėginiai yra perfiltruojami naudojant „Millipore Milex HV PVDF 0,45µm” filtrus ir praskiedžiami po 5 kartus. Išmatuojama absorbcija, apskaičiuojama dažų likučių koncentracija mėginiuose.

2.6 Bendrosios organinės anglies kiekio matavimas

Naudojant bendrosios organinės anglies analizatorių (TOC-L, Shimadzu), buvo išmatuojami BOA likučiai nuotekų mėginiuose. 54 mėginiai (po 7 ml) buvo paimti ozonavimo ir ozono – sorbentosistemos procesų metu. Šis etapas padeda nustatyti, kuris iš ankščiau naudotų metodų yra efektyvesnis, teršalų pašalinimui iš nuotekų.

2.7 Aktyvuotos anglies regeneracija

Dėl adsorbcijos proceso, granuliuota aktyvuota anglis (GAA) tampa išnaudota po tam tikro naudojimo laikotarpio. Priklausomai nuo taikymo GAA tarnavimo laikas svyruoja nuo savaitės iki metų. Pagrindinė išnaudotos granuliuotos aktyvuotos anglies klasifikacija remiasi taikymu: geriamajam vandeniui ir maistui; nuotekoms, dujoms/orui, cheminėms medžiagoms [34].

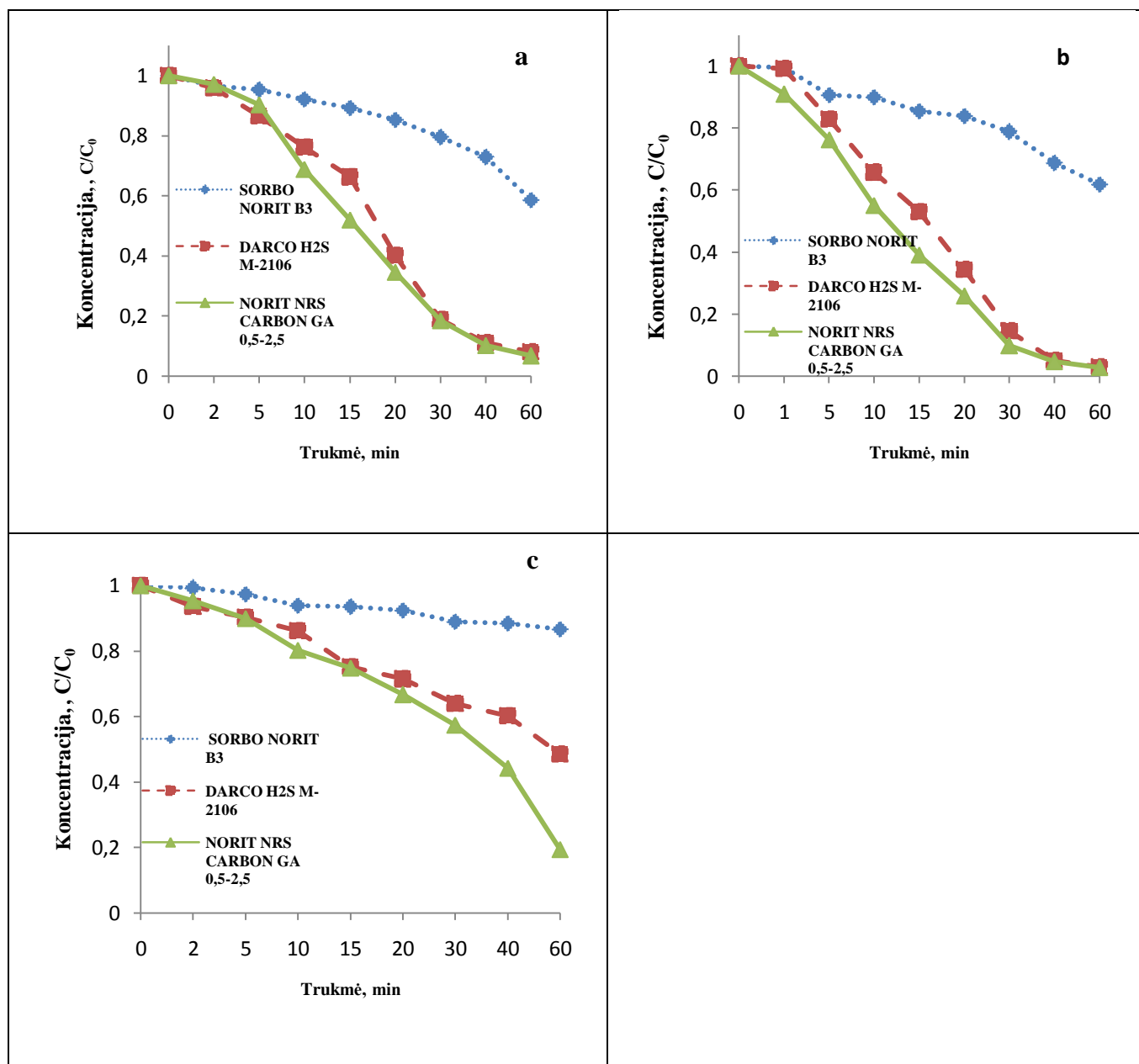
Norint nustatyti aktyvuotos anglies sorbcines savybes bei patikrinti ar šis būdas yra efektyvus atlikta aktyvuotos anglies regeneracija. Šio proceso eiga:

Aktyvuotos anglies regeneracija yra atliekama su visais trimis, ankščiau tyrime naudotais dažai. Šiame etape buvo naudojama ozono – sorbentosistema. Pirmiausia buvo paruošti atitinkamų dažų tirpalai (50 mg/l). Į 250 ml tirpalą buvo patalpinta 2 g aktyvuotos anglies ir pastoviai tiekiamas ozonas. Nustatytais laiko intervalais (po 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ir 60 minučių) paimami mėginiai. Praėjus tyrimo laikui (vienai valandai) išvalytas dažų tirpalas yra nupilamas. Į tą patį indą su aktyvuota anglimi yra įpilamas naujas, tokios pačios koncentracijos, tą pačių dažų tirpalas ir vėl pajungus ozonatorių procesas kartojamas iš naujo. Visas procesas yra kartojamas 4 kartus. Kiekvienu atveju yra išmatuojama absorbcija ir stebimos aktyvuotos anglies sorbcinės savybės.

3. DARBO REZULTATAI

3.1 Tinkamos aktyvuotos anglies pasirinkimo rezultatai

Ekperimentinis sorbcijos procesas buvo atliekamas su trijų rūšių aktyvuotomis anglimis (Darco H2S M-2106, Norit Sorbonorit B3 670502 ir Norit NRS Carbon Ga 0,5-2,5) ir trimis skirtingais dažais (metileno mėliu, Astrazon Red, Realan Golden Yellow RC).



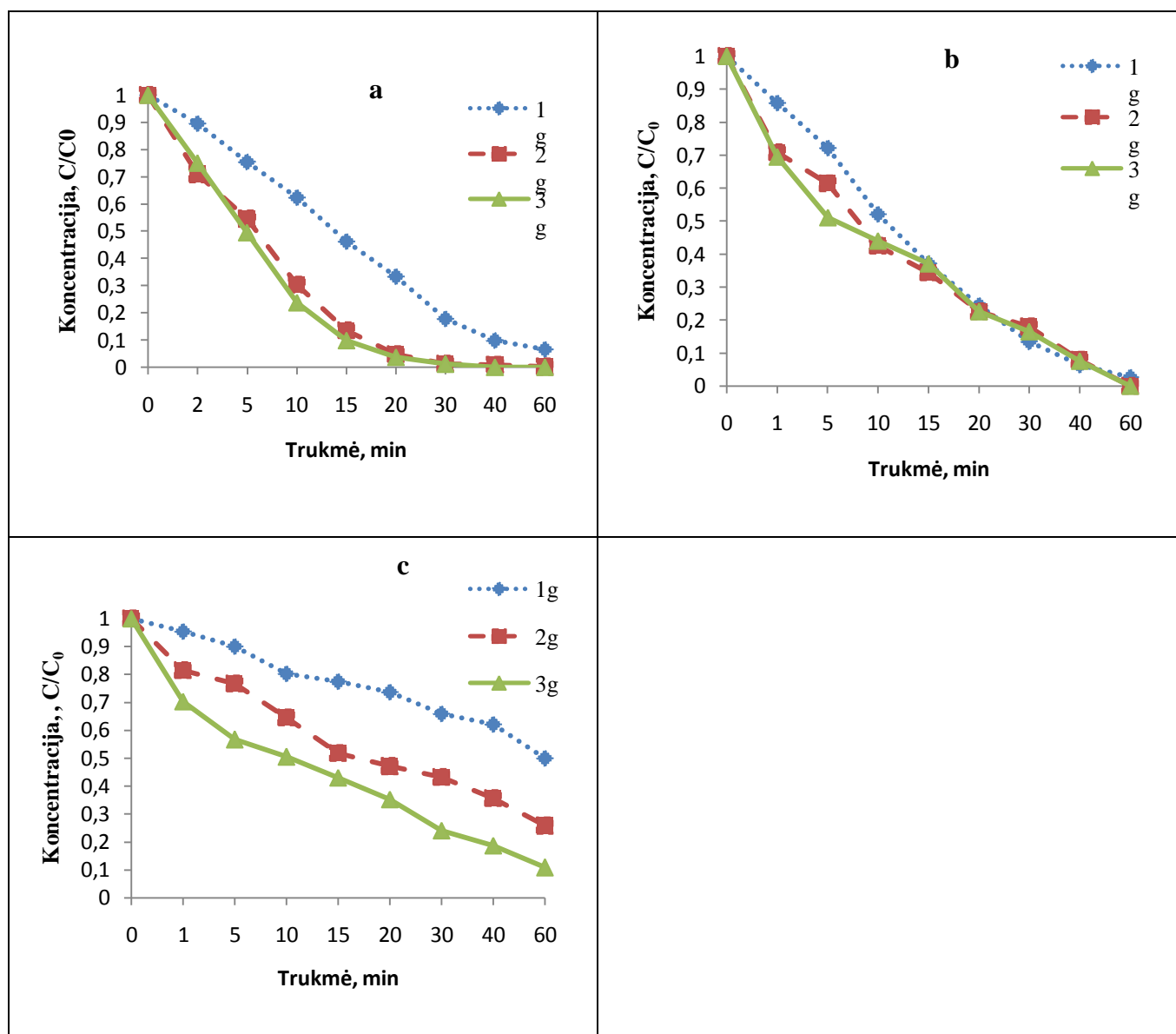
3.1 pav. Dažų (metileno mėlio (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) (50 mg/l) sorbcija naudojant skirtingas aktyvuotas anglis

Iš gautų rezultatų (3.1 pav.), matyti, kad geriausiai valomi buvo metileno mėlio ir Astrazon Red dažai. Tačiau per visą tyrimo laiką (60 minučių) nei viena aktyvuota anglis pilnai nepašalino visų

dažų. To priežastis, galėjo būti tai, kad buvo naudojamas per mažas kiekis aktyvuotos anglies (1 g). Blogiausiomis sorbcinėmis savybėmis pasižymėjo Norit Sorbonorit B3 aktyvuota anglis. Jos išvalymo efektyvumas buvo 15 – 40 %. Rezultatai parodė, kad, nepriklausomai nuo dažų rūšies, efektyviausia aktyvuota anglis yra Norit Nrs Carbon Ga 0,5 –2,5. Jos išvalymo efektyvumas buvo net 90 – 98 %.

3.2 Aktyvuotos anglies kiekio nustatymas, sorbcijos rezultatai

Norint nustatyti efektyviausią aktyvuotos anglies kiekį, kuris bus naudojamas tolimesniuose tyrimuose, buvo atlikti eksperimentiniai bandymai. Tyrimams buvo pasirinkti tokie Norit Nrs Carbon Ga 0,5 –2,5 aktyvuotos anglies kiekiai: 1 g, 2 g ir 3 g.



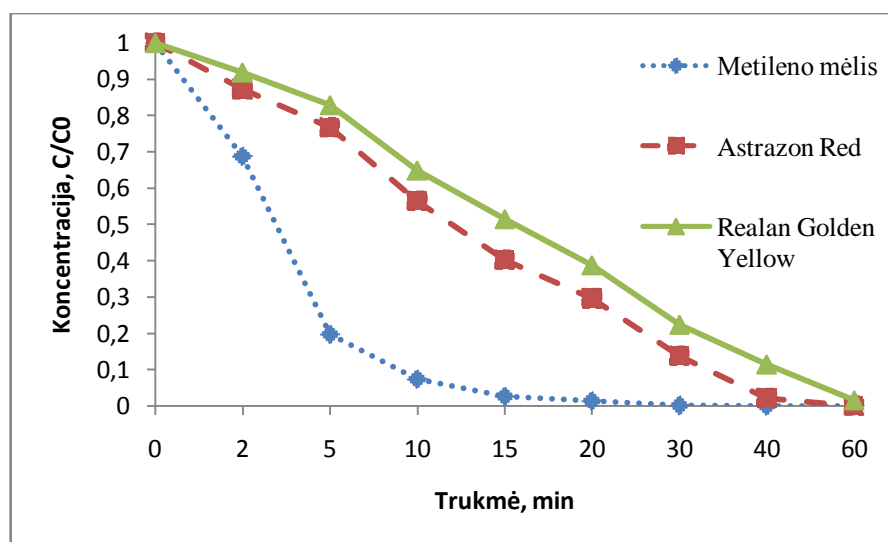
3.2 pav. Dažų (metileno mėlio (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) (50 mg/l) sorbcijos priklausomybė nuo aktyvuotos anglies kiekio

Palyginus gautus rezultatus (3.2 pav.), matyti, aiški dažų sorbcijos priklausomybė nuo aktyvuotos anglies kiekio. Kuo didesnis aktyvuotos anglies kiekis buvo naudojamas, tuo sorbcija vyksta greičiau ir efektyviau. Naudojant 1 g aktyvuotos anglies nei vieni dažai nebuvo pašalinti. Metileno mėlio dažai po 30 min naudojant tiek 2 g tiek 3 g aktyvuotos anglies buvo pilnai pašalinti. Naudojant tokius pat kiekius, pilnam Astrazon Red dažų pašalinimui prireikė 60 min. Realan Golden Yellow dažai per visą eksperimento trukmę (vieną valandą) nebuvo pilnai išvalyti, net ir naudojant 3 g aktyvuotos anglies (jų pašalinimo efektyvumas buvo apie 90 %). Taigi, atsižvelgiant ir į ekonominius aspektus bei palyginus visų dažų sorbcijos rezultatus galima daryti išvadą, kad efektyviausia, tolimesniuose tyrimuose, naudoti 2 g aktyvuotos anglies.

Mokslininkės R. Kant (2012) atlikto tyrimo rezultatai parodė, kad aktyvinta anglis geba pašalinti tekstilės dažų likučius iš vandens. Granuluota aktyvuota anglis turi gerą dažiklių absorbcijos potencialą. Tai yra lengvai prieinama medžiaga ir gali būti veiksmingai naudojama komercinėse sistemose.

3.3 Ozonavimo taikymas nuotekų valymui

Šiame tyrimo etape buvo vykdomas oksidacijos procesas, kuriame kaip oksidatorius naudojamas ozonas. Metodinėje dalyje aprašyta eiga oksidacija buvo atliekama su trimis skirtingais dažais.



3.3 pav. Ozonavimo metodo taikymas skirtingų dažų (50 mg/l) pašalinimui

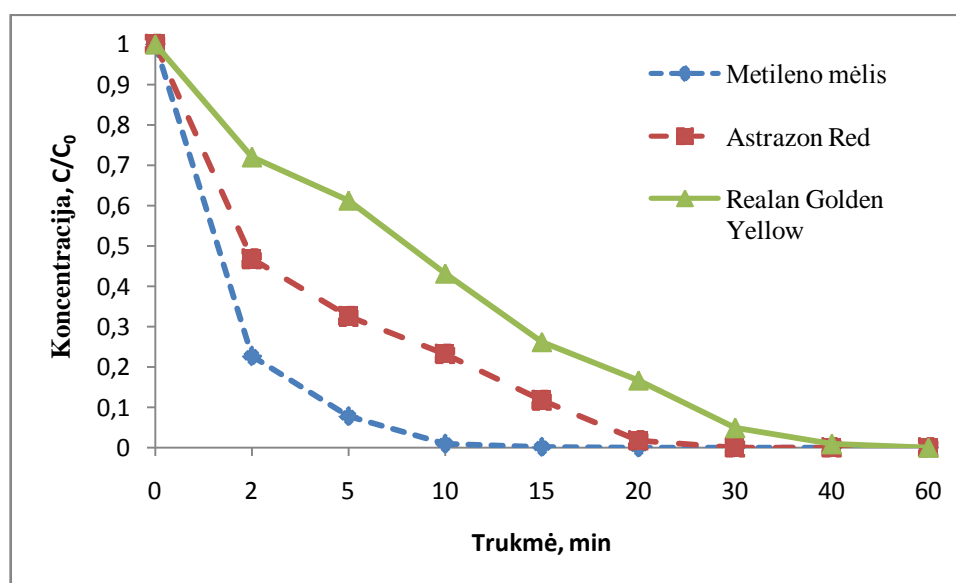
Iš 3.3 pav. pateiktų rezultatų, matyti, kad efektyviausiai ir greičiausiai buvo išvalyti metileno mėlio dažai. Praėjus 5 minutėms, galima pastebėti, aiškų skirtumą tarp dažų valymo efektyvumo. Per šį laiką Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažų koncentracija sumažėjo apie 20 %, tuo tarpu, metileno mėlio išvalymo efektyvumas siekė net apie 80 %. Per visą eksperimento laiką (vieną valandą)

visų dažų spalva buvo pilnai pašalinta. Taigi, iš gautų tyrimo rezultatų, galima daryti išvadą, kad ozonavimą, kaip efektyvų oksidacijos procesą, yra tikslinga taikyti, sintetinių dažiklių spalvos pašalinimui.

Al – Kdasi ir bendraautoriai (2004) atliko tyrimų, kuriuose ozonavimo metodas buvo naudojamas tekstilės nuotekų spalvos pašalinimui, apžvalgas. Jų analizės rezultatai parodė, kad šis metodas, per 40 – 60 min, pasiekė 99 % spalvos pašalinimo efektyvumą. Spalvos iš tekstilės nuotekų pašalinimas priklauso nuo jose esančių dažų koncentracijos.

3.4 Ozono – sorbcijos sistemos taikymas nuotekų valymui

Šiame tyrimo etape buvo sujungti anksčiau naudoti nuotekų valymo metodai. Vienu metu veikiant sorbcijos ir ozonavimo sistemoms buvo valomi dažai (trijų skirtingų rūšių).



3.4 pav. Ozono – sorbcijos sistemos taikymas nuotekų valymui

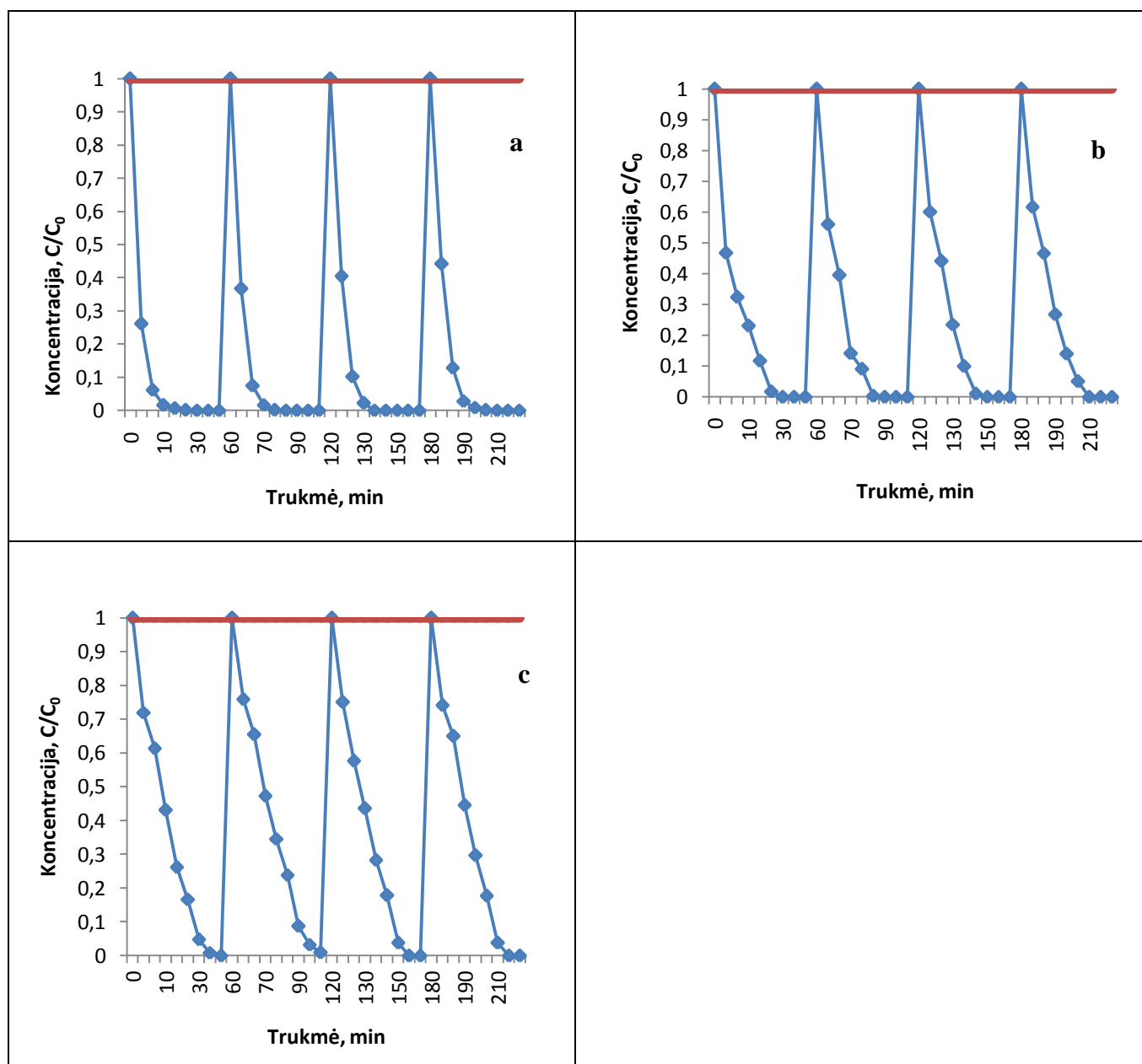
Kaip matyti iš 3.4 pav. ši sistema yra efektyviausia iš visų anksčiau taikytų metodų. Jau po 5 minučių sistemos veikimo išryškėjo didžiausias skirtumas tarp dažų pašalinimo. Greičiausiai šalinami buvo metileno mėlio dažai (apie 80 %). Pilnai šie dažai buvo išvalyti po 15 min. Vidutiniškai išvalyti dažai buvo Astrazon Red, po 5 min sistemos veikimo jų koncentracija sumažėjo apie 50 %. Ilgiausiai šalinami buvo Realan Golden Yellow dažai, po 5 min jų koncentracija sumažėjo tik apie 30 %. Per 60 min, kurias buvo naudojama ozono – sorbento sistema, visi dažai buvo pilnai pašalinti.

Faria ir bendraautoriai (2005) tyrime, siekdami padidinti ozonavimo efektyvumą, tyrė naujus metodus, derindami ozoną su vandenilio peroksidu, UV spinduliais ir kietu katalizatoriumi. Ozono ir aktyvios anglies derinys buvo nustatytas, kaip patraukli alternatyva nuotekų, kurių sudėtyje yra dažų ir kitokių organinių teršalų, valymui.

Konsowa ir bendraautoriai (2010) atliko tyrimą, kurio metu dažų spalva iš tekstilės pramonės nuotekų buvo šalinama dviem etapais. Pirmiausia tam naudota aktyvuota anglis, o po to ozonavimas. Teigiama, kad tai yra efektyvus bei perspektyvus metodas, spalvos pašalinimui.

3.4 Aktyvuotos anglies regeneracija

Regeneracijos etapas buvo atliktas siekiant patikrinti aktyvuotos anglies efektyvumą. Aktyvuotos anglies, kaip sorbento, paruošimas reikalauja daug energijos. Taigi, dėl šios priežasties, jos naudojimas, komerciškai yra brangus. Šį procesą taip pat apsunkina tai, kad reikalinga daug anglies sorbento, norint išvalyti dažus, esant dideliems kiekiams nuotekų.



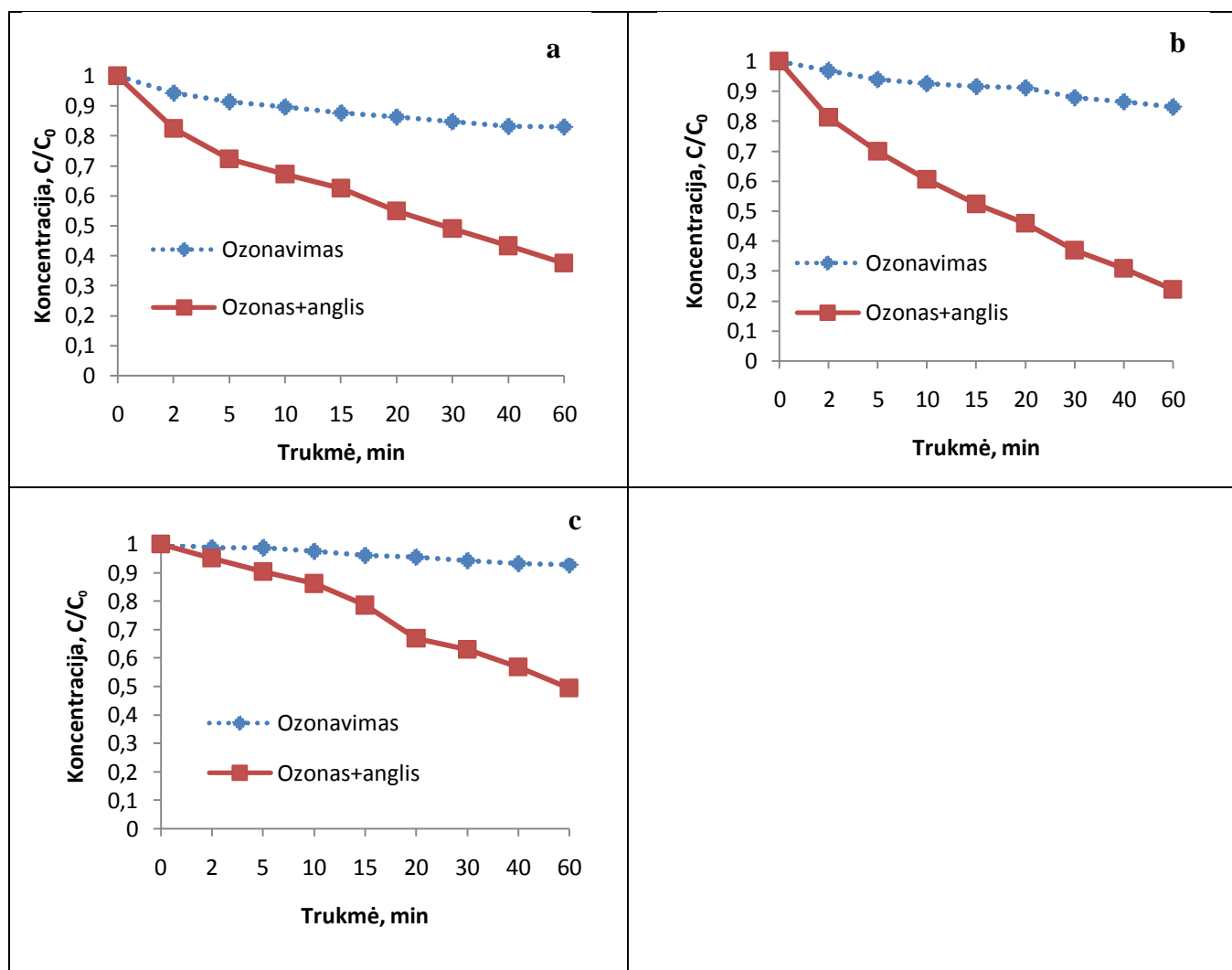
3.5 pav. Aktyvuotos anglies pakartotinis naudojimas, skirtingiems dažams (50 mg/l) (metileno mėlis (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c))

Iš gautų rezultatų (3.5 pav.) aiškiai, matyti, kad pakartotinai naudoti šią aktyvuotą anglį yra efektyvu. Sorbcijos proceso metu panaudojus tą pačią aktyvuotą anglį keturis kartus, jos efektyvumas sumažėjo tik apie 1 %, nepriklausomai nuo naudojamų dažų rūšies. Vieno etapo metu, kuris trunka vieną valandą, visi dažai būdavo pilnai pašalinti.

Kant (2012) teigia, kad mažinant įvairių formų nuotekas, bei jas pakartotinai naudojant pramonė gali, ne tik sumažinti sąnaudas, bet ir pagerinti pelną. Tokiu būdu įmonės gali sutaupyti 20 – 50 % išlaidų nuotekų valymui.

3.5 Bendrosios organinės anglies kiekis nuotekose

Šis etapas buvo atliktas, norint nustatyti dažų, iš tekstilės nuotekų, valymo metodų efektyvumą. Mėginiuose, kurie paimti ozonavimo ir ozono – sorbcijos sistemos eksperimentų metu, buvo išmatuojamas bendras organinės anglies kiekis.

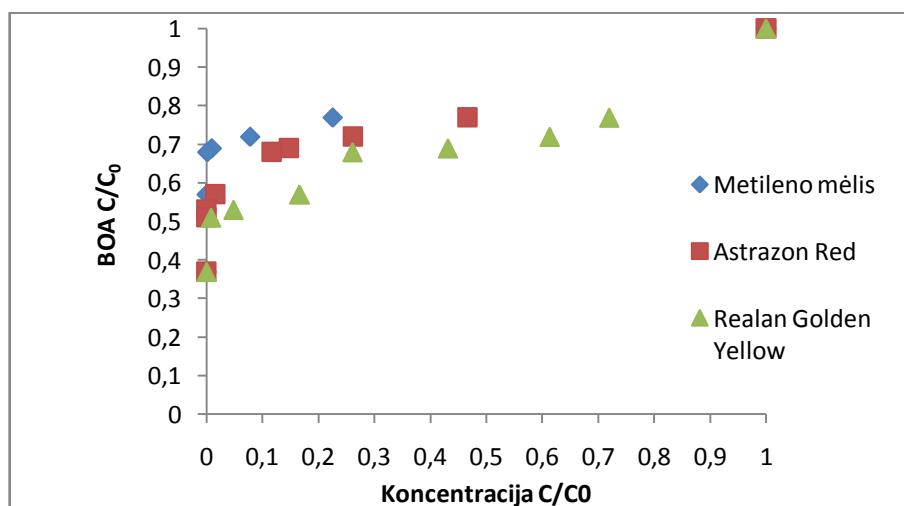


3.6 pav. Bendrosios organinės anglies (BOA) kiekis dažų, kurių koncentracija 50 mg/l, (metilo mėlis (a), Astrazon Red (b), Realan Golden Yellow (c)) mėginiuose

Gauti rezultatai (3.6 pav.), aiškiai parodė, kad naudojant ozonavimo metodą bendroji organinė anglis nėra efektyviai šalinama iš nuotekų, nepriklausomai nuo dažų rūšies. Metileno mėlio ir Astrazon Red dažuose jos kiekis sumažėjo apie 16 %, o Realan Golden Yellow apie 8 %. Lyginant su ozono – aktyvuotos anglies sistemos taikymu, BOA kiekis, nuotekose, yra sumažinamas apie 50 %. Didžiausias skirtumas tarp BOA kiekio sumažinimo buvo valant Astrazon Red dažus. Naudojant ozono – sorbento sistemą BOA kiekis šiuose dažuose buvo sumažintas 61 % daugiau. Valant metileno mėlio dažus, ozono – sorbento sistema, BOA kiekis buvo sumažintas 46 % daugiau nei naudojant ozonavimo metodą. Mažiausiai BOA koncentracija sumažėjo valant Realan Golden Yellow dažus, kaip ir ankstesniais atvejais efektyvesnis buvo ozono – sorbento sistemos metodas. BOA kiekis buvo sumažintas apie 43 % daugiau.

Taigi galima daryti išvadą, kad ozonavimo metodas yra tinkamas tik dažų spalvos pašalinimui iš nuotekų. Norint pašalinti ne tik spalvą, bet ir bendrą organinę anglį, tikslinga naudoti, tokį metodą kaip, ozono – sorbento sistema.

3.7 pav. pateiktame grafike, aiškiai matyti, BOA priklausomybė nuo dažų koncentracijos. Didėjant dažų koncentracijai didėja ir bendrosios organinės anglies kiekis. Tačiau tai nereiškia, kad sumažėjus nuotekų koncentracijai iki 0, ir BOA koncentracija bus lygi 0. Skaidant dažus pirminiai junginiai skyla į mažesnius, antrinius junginius, kuriuos yra lengviau skaidyti bei pašalinti iš nuotekų. Taip pat BOA parodo bendrą suminį visų vandenyje esančių organinių junginių kiekį, kurie gali būti ir kitos kilmės. Susidariusius šiuos junginius lengviau skaido mikroorganizmai, galimas biologinio apdorojimo taikymas, kad pilnai pašalinti BOA koncentraciją.



3.7 pav. Bendrosios organinės anglies priklausomybė nuo dažų koncentracijos (kai pradinė jų koncentracija yra 50 mg/l)

Konsowa ir kitų mokslininkų (2010) atliktuose tyrimuose teigiama, kad BOA pašalinimas ozonavimo būdu nėra efektyvus tai siekia tik 7 – 37 %. Taigi, atsižvelgiant į tai, pageidautina naudoti papildomas priemones. Šiuo atveju buvo pasirinkta adsorbcija su aktyvuota anglimi naudojama po ozonavimo proceso, kaip papildoma priemonė sumažinti BOA iš spalvotų nuotekų.

Faria ir kiti mokslininkai (2005) atliko tyrimą, kuriame išbandė tris metodus: ozonavimą, ozonavimą po adsorbcijos su aktyvuota anglimi ir abiejų šių metodų taikymą kartu. Apskaičiavus bendrosios organinės anglies (BOA) pašalinimo efektyvumą iš spalvotų tirpalų, gauti rezultai kad efektyviausias metodas yra kai ozonavimas ir adsorbcija su aktyvuota anglimi yra taikomi kartu (BOA pašalinama apie 60 %).

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

4.1 Sorbcijos ir ozonavimo metodų optimalių sąlygų rekomendacijos, spalvos iš tekstilės pramonės nuotekų šalinimui

Efektyviausiai išvalomos tekstilės pramonės nuotekos, kuriose dažų koncentracija yra 50 mg/l. Jos gali būti išvalytos naudojant 2 g Norit Nrs Carbon Ga 0,5 –2,5 aktyvuotos anglies. Priklausomai nuo dažų rūšies valymo laikas yra skirtingas. Valant, lengvai skaidomus, metileno mėlio dažus jų spalva išnyko per 30 min. Kadangi, kiti dažai (Astrazon Red ir Realan Golden Yellow) yra sunkiai skaidomi jiems pašalinti prireikia 60 min ar net daugiau laiko.

Taikant ozonavimo metodą, kai naudojamas Ozone Purifier ozonatorius, kuris tiekia 1 l/min ozono, dažų spalva pirmiausia išnyksta valant metileno mėlio dažus. Kad juos pilnai pašalinti užtenka šį metodą taikyti 30 min. Kaip ir pirmuoju atveju, Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažams išvalyti reikia daugiau laiko (iki 60 min). Gauti rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Spalvotų nuotekų valymo, sorbcijos ir ozonavimo metodais, efektyvumas

Dažai (koncentracija, mg/l)	Sorbcijos metodas		Ozonavimo metodas	
	Pašalinimo laikas, min	Pašalinimo efektyvumas, %	Pašalinimo laikas, min	Pašalinimo efektyvumas, %
Metileno mėlis (50 mg/l)	30	100	30	100
AstrazonRed (50 mg/l)	60	100	60	100
Realan GoldenYellow (50 mg/l)	60	75	60	100

4.2 Ozono – sorbento sistemos panaudojimo, dažams iš tekstilės pramonės nuotekų šalinimui, rekomendacijos

Naudojant šią sistemą pasiekiamas didžiausias, dažams iš tekstilės nuotekų šalinimo, efektyvumas. Tiekiamo ozono koncentracija yra 1 l/min, o naudojamos aktyvuotos anglies, kaip sorbento, kiekis 2 g. Naudojant ozono – sorbento sistemą greičiausiai suskaidomi yra metileno mėlio dažai – per 5 min jo koncentracija sumažėja apie 80 %. Astrazon Red dažų per šį laikotarpį buvo pašalinta apie 50 %, o Realan Golden Yellow apie 30 %. Taikant šiuos metodus kartu pašalinama ne tik nuotekų (konc. 50 mg/l) spalva, bet ir apie 50 % sumažinamas bendrosios organinės anglies (BOA) kiekis jose. Tai yra apie 4 kartus daugiau nei taikant vien tik ozonavimo metodą.

4.3 Rekomendacijos tolimesniems darbams

Šis tyrimas buvo atliekamas remiantis moksline literatūra, naudojant specialiai šiam eksperimentui pagamintas sintetines nuotekas – metileno mėlio, Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažų tirpalus. Kad tiksliau įvertinti naudotų metodų (sorbcijos, ozonavimo ir ozono – sorbento sistemos) efektyvumą, tyrimą privalu atlikti naudojant realias tekstilės pramonės nuotekas. Taip pat, kad įvertinant nuotekų poveikį aplinkai, tolimesniuose darbuose, reikia ištirti jų toksiškumą (BDS, ChDS ir kt.).

IŠVADOS

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę, dažų iš tekstilės nuotekų pašalinimui, buvo pasirinkti sorbcijos, ozonavimo ir ozono – sorbento sistemos metodai. Pasirinkimą lėmė platus jų naudojimas, nesudėtinga proceso eiga bei efektyvus veikimas, tikslių medžiagų šalinimui.
2. Keičiant dažų bei aktyvuotos anglies rūšis, sorbcijos proceso pagalba buvo pasirinkta efektyviausiai veikianti aktyvuota anglis. Norit Nrs Carbon Ga 0,5 –2,5 aktyvuotos anglies išvalymo efektyvumas siekė net 90 – 98 %. Atlikus eksperimentus, kurių metu buvo keičiamas aktyvuotos anglies kiekis, nustatyta, dažų sorbcijos priklausomybė nuo anglies kiekio.
3. Atlikus ozonavimo procesą, bei išmatavus šviesos absorbciją, rezultatai parodė, kad efektyviausiai išvalyti buvo metileno mėlio dažai. Praėjus 5 minutėms nuo tyrimo pradžios, pastebimas aiškus skirtumas tarp dažų valymo, Astrazon Red ir Realan Golden Yellow dažų koncentracija sumažėjo apie 20 %, o metileno mėlio net apie 80 %.
4. Atlikus aktyvuotos anglies regeneraciją, paaiškėjo, kad pakartotinai naudoti šią aktyvuotą anglį yra tikslinga. Panaudojus tą pačią aktyvuotą anglį keturis kartus, jos veikimo efektyvumas sumažėjo tik apie 1 %, nepriklausomai nuo naudojamų dažų.
5. Išmatavus bendrosios organinės anglies (BOA) kiekį, ozonavimo metu paimtuose mėginiuose, gauti rezultatai parodė, kad šis metodas nėra efektyvus, šio teršalo šalinimui iš nuotekų. Naudotų dažų tirpaluose BOA koncentracija sumažėjo tik apie 10 – 15 %. Tuo tarpu, veikiant ozono – sorbento sistemai, BOA kiekis nuotekose buvo sumažintas apie 50 %. Tokia tendencija pastebima nepriklausomai nuo naudojamų dažų rūšies.
6. Atlikus eksperimentus, buvo nustatyta, kad tekstilės pramonės nuotekų išvalymui taikomas skirtingų technologijų derinimas, duoda didžiausią išvalymo efektyvumą (iki 99 %).

LITERATŪRA

1. Europe in the World: The garment, textiles & fashion industry [interaktyvus] [žiūrėta 2016 05 20]. Prieiga per internetą: <https://europa.eu/eyd2015/en/fashion-revolution/posts/europe-world-garment-textiles-and-fashion-industry>
2. Tekstilės pramonė [interaktyvus] [žiūrėta 2016 05 19]. Prieiga per internetą: <http://www.jurby.lt/lt/veiklos-sritys/tekstiles-pramone/>
3. **Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z.** (2011) Textile dyeing wastewater treatment. *Advances in treating textile effluent*. p. 91-116.
4. Rahman, M.M., Quazi, B. (2011) Treatment of textile wastewater using laboratory produced activated carbon. *Department of Civil Engineering*. 7 p.
5. **Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Hosseini, A., Khanjani, N.** (2015) Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*. Nr. 96, p. 125-137.
6. **Hayat, H., Mahmood, Q., Pervez, A., Bhatti, Z.A., Baig, S.A.** (2015) Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*. Nr. 154, p. 149-153.
7. **Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M.** (2011) Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*. Nr. 272, p. 187-195.
8. **Önal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Özdemir, C.** (2007) Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. Nr. 146, p. 194-203.
9. **Kant, R.** (2012) Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. Nr. 1, p. 22 – 26.
10. **Forgacs E., Cserhati T., Oros G.** 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Journal of Environmental International*, p. 953 - 971.
11. **Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Martuzevicius, D.** (2013) Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*. Nr. 229, p. 9-19.
12. **Al – Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, Ch.T.** (2004) Treatment of textile wastewater by activated oxidation processes – a review. *Global Nest*. Nr. 3, p. 222 – 230.
13. **Abdallah, R., Taha, S.** (2012) Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigatus*. *Chemical Engineering Journal*. Nr. 195-196, p. 69-76.

14. **Franca, R.D.G., Vieira, A., Mata, A.M.T., Carvalho, G.S., Pinheiro, H.M., Lourenco, N.D.** (2015) Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. *Water Research*. Nr. 85, p. 327-336.
15. Industrialeffluenttreatment [interaktyvus] [žiūrėta 20016 05 23]. Prieiga per internetą: <http://www.unep.or.jp/ietc/Publications/TechPublications/TechPub-8f/B/Treatment2-1.asp>
16. **Slokar, Y. M., Majcen Le Marechal A.** 1997. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Journal of Dyes and Pigments*, p. 335 - 357.
17. **Ribeiro, R.S., Fathy, N.A., Attia, A.A., Silva, A.M.T., Faria, J.L., Gomes, H.T.** (2012) Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*. Nr. 195 – 196, p. 112 – 121.
18. **Polat, D., Balci, I. Ozbelge, T.A.** (2015) Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Nr. 3, p. 1860-1871.
19. **Chequer, F.M.D., de Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., de Oliveira, D.P.** (2013) Textile dyes: dyeing process and environmental impact, <http://dx.doi.org/10.5772/53659>
20. **Huang, X.H., Yue, Q., Zhang, Y., Sun, S.** (2015) Compound bioflocculant used as a coagulation aid in synthetic dye wastewater treatment: The effect of solution pH. *Separation and Purification Technology*. Nr. 154, p. 108-114.
21. Geriausi prieinami gamybos būdai tekstilės pramonėje (2003) Lietuvos tekstilės institutas.
22. **Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Rezaeinejad, M., Goudarzi, A., Purkait, M.K.** (2015) Rapid removal of Auramine – O and Methylene blue by ZnS:Cunanoparticiles loaded on activated carbon: A response surface methodology approach. *Journal of the Taiwan of Chemical Engineers*. Nr. 53, p. 80-91.
23. **Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.** 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Journal of Bioresource Technology*, p. 247 - 255.
24. **Gomez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P.** (2007) Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*. Nr. 69, p. 1151-1158.
25. **Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A. Abdelwahab, O.** (2009) Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*. Nr. 238, p. 210-232.

26. **Suresh, P., Vijaya, J. J., Kennedy, L.J.** (2014) Photocatalytic degradation of textile-dyeing wastewater by using a microwave combustion-synthesized zirconium oxide supported activated carbon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Nr. 27, p. 482-493.
27. **Peng, X., Furuta, A., Koketsu, J., Ninomiya, Y., Okuda, A.** (2007) Promotion of activated carbon on the ozonation of dye in water. *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science*. ISET07.
28. **Syafalni, S.** (2012) Treatment of dye wastewater using granular activated carbon and zeolite filter. *Canadian Center of Science and education*. Nr. 2, p. 37-51.
29. Ozonas [interaktyvus] [žiūrėta 2015 12 29]. Prieiga per internetą: www.ozonavimas.lt
30. Ozone [interaktyvus] [žiūrėta 2016 04 19]. Prieiga per internetą: <http://nepis.epa.gov>
31. Why ozone oxidation is the most efficient and the most environmentally friendly way to clean and treat water [interaktyvus] [žiūrėta 2016 05 16]. Prieiga per internetą: <http://www.primozone.com/ozone#.VptzEJqLRdg>
32. Ozone oxidation [interaktyvus] [žiūrėta 2016 03 17]. Prieiga per internetą: <http://www.xylemwatersolutions.com/scs/Middle-East/en-us/Products/Ozone%20Oxidation/Pages/default.aspx>
33. Granular activated carbon [interaktyvus] [žiūrėta 2016 04 30]. Prieiga per internetą: <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon/granulated>
34. Bromate removal from water using granular activated carbon in a batch recycle [interaktyvus] [žiūrėta 2016 05 23]. Prieiga per internetą: <http://documents.mx/documents/bromate-removal-from-water.html>
35. **Konsowa, A.H., Ossman, M.E., Chen, Y., Crittenden, J.C.**, (2010) Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. Nr. 176, p. 181 – 185.
36. **Faria, P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereira, M.F.R.** (2005) Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Research*. Nr. 39, p. 1461 – 1470.
37. **Davis, A., Fournier, E., Shooshan, R.**, Warning, L. (2013) Utilizing GAC and MIEX to improve TOC removal from wastewater for discharge to groundwater near drinking water sources. *A major qualifying project submitted to faculty of Worcester Polytechnic Institute*.