



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Jonas Varneckas

KATALIZATORIUMI PADENGTO AKTYVUOTOS ANGLIES
SORBENTO TERŠALŲ SKAIDYMO SAVYBIŲ TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

lekt. dr. Edvinas Krugly

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**KATALIZATORIUMI PADENGTO AKTYVUOTOS ANGLIES
SORBENTO TERŠALŲ SKAIDYMO SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (621H17001)

Vadovas

lekt. dr. Edvinas Krugly

Recenzentas

doc. dr. Dalia Jankūnaitė

Projektą atliko

Jonas Varneckas

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Jonas Varneckas

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Baigiamojo projekto „Katalizatoriumi padengto aktyvuotos anglies sorbento teršalų skaidymo savybių tyrimas“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

20 16 m. birželio 6 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Jono Varnecko, baigiamasis projektas tema „Katalizatoriumi padengto aktyvuotos anglies sorbento teršalų skaidymo savybių tyrimas“ 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)

Varneckas, J. Katalizatoriumi padengto aktyvuotos anglies sorbento teršalų skaidymo savybių tyrimas. *Aplinkos inžinerijos magistro* baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Edvinas Krugly; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų sritis: Technologijos mokslai

Studijų kryptis: Bendroji inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *aktyvuota anglis, titano dioksidas, fotokatalizė, pažangioji oksidacija*

Kaunas, 2016. 75 p.

SANTRAUKA

Hibridinių sinerginių pažangiųjų oksidacijos sistemų taikymas prioritetinių, sunkiai skaidomų teršalų valymui tiek vandenyje, tiek aplinkos ore – vis didesnę susidomėjimą kelianti ir tobulėjanti tendencija aplinkos inžinerijos moksle. Šio aplinkos inžinerijos magistro baigiamojo projekto hipotezė: modifikuotas aktyviosios anglies ir katalizatoriaus sorbentas gali efektyviai šalinti organinius teršalus vandens ir oro terpėse, kartu taikant kitus pažangiosios oksidacijos metodus. Šiai hipotezei patikrinti zolių gelių metodu buvo paruoštas aktyviosios anglies sorbentas, padengtas titano dioksido katalizatoriumi, ištirtos jo savybės ir atliktas pasirinktų organinių teršalų skaidymo efektyvumo įvertinimas skirtingose pažangiosios oksidacijos skaidymo sistemose.

Charakterizuojant paruošus sorbentus rentgeno spindulių difrakcine analize, nustatyta, kad vienintelė aptinkama titano dioksido kristalinė fazė suformuotose dangose yra anatazas. Tiriant padengtų aktyviosios anglies sorbentų paviršiaus dangų mikroskopines – morfologines savybes, paaiškėjo, kad pasirinkta zolių gelių metodo modifikacija padengtas sorbentas pasidengė itin kokybiškomis katalizatoriaus dangomis, pasižyminčiomis maža dalelių aglomeracija.

Taikant katalizatoriumi padengto aktyviosios anglies sorbento ir pasirinktų pažangiosios oksidacijos skaidymo sistemų derinį sintetinių tekstilės dažų nuotekų valymui, pastebėta, kad sistemoje UV/AA katalizatoriumi padengtas sorbentas veikia 12 % efektyviau už katalizatoriumi nepadengtą sorbentą; sistemoje O₃/AA - 14 % efektyviau už nepadengtą sorbentą. Taikant sistemą UV/O₃/AA pastebėta katalizatoriaus inaktyvacija. Tiriant lakiųjų organinių junginių išvalymo efektyvumą oro srovėje, taikant katalizatoriumi padengto aktyviosios anglies oro filtro ir ozonavimo derinį, pastebėta, kad padengtas oro filtras veikia 10 % efektyviau už nepadengtą oro filtrą.

Varneckas, J. Characterization of the Catalyst Coated Activated Carbon Sorbent for the Decomposition of the Pollutants: *Master's thesis in Environmental Engineering* / supervisor dr. Edvinas Krugly. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area: Technological Sciences

Research field: General Engineering

Key words: *activated carbon, titanium dioxide, photocatalysis, advanced oxidation*

Kaunas, 2016. 75 p.

SUMMARY

Application of hybrid advanced oxidation systems for decomposition of the priority pollutants in environmental water and air is a rapidly improving tendency, which attracts intense interest in environmental engineering science field. The hypothesis of this environmental engineering master thesis: modified, catalyst coated activated carbon sorbent combined with other advanced oxidation processes can effectively decompose organic pollutants in water and air. To test this hypothesis, titanium dioxide catalyst coated activated carbon sorbent was prepared by sol gel method, its features were investigated and the evaluation of efficiency of decomposition of chosen organic pollutants in different advanced oxidation systems was performed.

The only crystalline phase of titanium dioxide that was discovered in prepared coatings by X-ray diffraction analysis was anatase. After investigation of microscopic-morphologic features of catalyst coated activated carbon sorbents, which were prepared by the chosen sol gel method modification, it was found out that the coatings of these sorbents were distinguished by small agglomeration of catalyst particles.

Application of the catalyst coated activated carbon sorbent, combined with the chosen advanced oxidation systems, to the synthetic textile dyes wastewater treatment showed that the catalyst coated sorbent works 12 % more efficiently than the plain sorbent in the UV/AA system, and 14 % more efficiently in the O₃/AA system. After application of the UV/O₃/AA system inactivation of the catalyst was noticed. The analysis of the efficiency of methylbenzene removal from air flow by catalyst coated activated carbon filter combined with ozonation, showed that the coated air filter works 10 % more efficiently than the plain one.

TURINYS

IVADAS	13
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	15
1.1. Sintetiniai tekstilės dažai, jų poveikis aplinkai	15
1.2. Vandens valymas naudojant pažangiosios oksidacijos metodus.....	15
1.3. Lakieji organiniai junginiai	16
1.4. Technologijos skirtos lakiųjų organinių junginių šalinimui aplinkos ore.....	17
1.5. Adsorbcijos procesas	19
1 pav. Adsorbcijos izotermų tipai	19
1.6. Aktyvuota anglis	20
2 pav. Aktyvuotos anglies porinė struktūra	21
1.7. Titano dioksidas, jo savybės, charakteristikos ir panaudojimas.....	21
3 pav. Kai kurių katalizatorių katalitinės gebos.....	22
4 pav. Katalitiniu atžvilgiu svarbiausios TiO₂ kristalinės atmainos	23
1.8. Fotokatalitinių reakcijų mechanizmai.....	24
1.9. Veiksniai darantys įtaką fotokatalitinės teršalų degradacijos efektyvumui	25
1.10. Katalizatoriaus palaikymas ant substrato.....	26
1.11. Aktyvioji anglis, kaip TiO ₂ substratas	27
1.12. TiO ₂ padengimo ant substrato būdai ir ypatumai	28
1.13. Cheminių garų nusodinimas.....	29
1.14. Zolių – gelių technologija	31
1.15. Paruoštų sorbentų tyrimo metodai ir įranga	32
2. METODINĖ DALIS	36
2.1. Aktyviosios anglies sorbentų padengimas titano dioksido katalizatoriumi	36
2.2. Paruoštų aktyviosios anglies sorbentų charakterizavimas analitiniais metodais.	39
2.3. Organinių teršalų skaidymo kinetinis tyrimas naudojant paruoštą sorbentą vandeninėje terpėje	39

2.4. Organinių teršalų sulaikymo efektyvumo įvertinimas naudojant paruoštą sorbentą oro terpėje.....	41
3. REZULTATAI	44
3.1. Paruoštų sorbentų paviršiaus struktūrinis įvertinimas (SEM/ EDX)	44
15 pav. AA/TiO₂ sorbento, skirto vandens valymui, SEM nuotrauka	45
16 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto vandens valymui SEM/EDX nuotraukos	45
17 pav. AA/TiO₂ sorbento, skirto oro valymui, SEM nuotrauka	46
18 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto oro valymui SEM/EDX nuotraukos	47
3.2. Paruoštų sorbentų struktūrinis – kristalografinis įvertinimas (rentgeno spindulių difrakcinė analizė).....	47
3.3. Tekstilės dažų skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/TiO ₂ , O ₃ /AA/TiO ₂ ir UV/O ₃ /AA/TiO ₂ sistemose.....	49
3.3.1. AA ir AA/TiO ₂ sorbentų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas.....	49
3.3.2. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/TiO ₂ sistemoje.....	50
3.3.3. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo efektyvumo įvertinimas O ₃ /AA/TiO ₂ sistemoje.....	51
3.3.4. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/O ₃ /AA/TiO ₂ sistemoje.....	52
3.4.1. AA ir AA/TiO ₂ sorbentų – oro filtrų adsorbcinis efektyvumo įvertinimas	54
3.4.2. Metilbenzeno skaidymo - sulaikymo efektyvumo įvertinimas O ₃ /AA/TiO ₂ sistemoje.....	55
APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS	56
REKOMENDACIJOS	58
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	59
PADĖKA	62
PRIEDAI	63

LENTELĖS

1 lentelė. Fotokatalitinių reakcijų mechanizmai	24
2 lentelė. TiO_2 padengimui naudoto zolių gelių metodo charakteristikos	37
3 lentelė. Adsorbcijos izotermų tipai <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/ TiO_2 , O_3 /AA/ TiO_2 , UV/ O_3 /AA/ TiO_2 teršalų skaidymo sistemose	53

PAVEIKSLAI

1 pav. Adsorbcijos izotermų tipai	19
2 pav. Aktyvuotos anglies porinė struktūra	21
3 pav. Kai kurių katalizatorių katalitinės gebos	22
4 pav. Katalitiniu atžvilgiu svarbiausios TiO_2 kristalinės atmainos	23
5 pav. Cheminio garų nusodinimo reaktoriaus principinė schema	30
6 pav. Zolių – gelių proceso principinė schema	32
7 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema	33
8 pav. TiO_2 nanokristalų išsidėstymas	33
9 pav. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės įrenginio principinė schema	34
10 pav. Kaitinimo reaktoriaus principinė schema	38
11 pav. <i>Astrazon Basic Red</i> struktūrinė molekulinė formulė	40
12 pav. Fotecheminio reaktoriaus schema	40
13 pav. Teršalų sulaikymo efektyvumo tyrimo įrenginio principinė schema	42
14 pav. Metilbenzeno (tolueno) molekulinė struktūrinė formulė	42
15 pav. AA/ TiO_2 sorbento, skirto vandens valymui, SEM nuotrauka	45
16 pav. AA/ TiO_2 sorbento skirto vandens valymui SEM/atominės sudėties nuotraukos	45
17 pav. AA/ TiO_2 sorbento, skirto oro valymui, SEM nuotrauka	46
18 pav. AA/ TiO_2 sorbento skirto oro valymui SEM/atominės sudėties nuotraukos	47
19 pav. AA/ TiO_2 sorbento skirto vandens valymui rentgeno difrakcinė kreivė	48
20 pav. AA/ TiO_2 sorbento skirto oro valymui rentgeno difrakcinė kreivė	48
21 pav. AA ir AA/ TiO_2 sorbentų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas	49
22 pav. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo kinetinis grafikas UV/AA/ TiO_2 sistemoje	50
23 pav. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo kinetinis grafikas O_3 /AA/ TiO_2 sistemoje	51
24 pav. <i>Astrazon Basic Red</i> skaidymo kinetinis grafikas UV/ O_3 /AA/ TiO_2 sistemoje	52
25 pav. AA ir AA/ TiO_2 oro filtrų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas	54

26 pav. Metilbenzeno sulaikymo efektyvumas $O_3/AA/TiO_2$ sistemoje	55
---	----

PRIEDAI

1 PRIEDAS	63
2 PRIEDAS	63
3 PRIEDAS	64
4 PRIEDAS	65
5 PRIEDAS	66
6 PRIEDAS	67
7 PRIEDAS	68
8 PRIEDAS	69
9 PRIEDAS	70
10 PRIEDAS	71
11 PRIEDAS	72
12 PRIEDAS	73
13 PRIEDAS	74
14 PRIEDAS	75

SUTRUMPINIMAI

AA – aktyvioji anglis

ABS – absorbcija

C – koncentracija

C₀ – pradinė koncentracija

EDX – (angl. energy dispersive X – ray spectroscopy) – rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė

SEM – (angl. scanning electron microscopy) – skenuojanti elektroninė mikroskopija

UV – ultravioletinė spinduliuotė

XRD – (angl. X – ray diffraction) – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

IVADAS

Nuo industrinės revoliucijos pradžios prioritetinių teršalų srautai, patenkantys į aplinką augo tiek kokybiškai, tiek kiekybiškai ir augant žmonių poreikiams ir vartojimui, maža tikimybė, kad ši tendencija pasikeis priešinga linkme. Augant teršalų kiekiui ir jų srautams, bei griežtėjant aplinkosauginiams reikalavimams, kovoti su šia problema darosi vis sunkiau, todėl ieškoma naujų – alternatyvių teršalų skaidymo technologijų. Jų tikslas – ekonominis konkurencingumas, draugiškumas aplinkai ir efektyvumas. Viena iš tokių alternatyvių technologijų yra fotokatalizė – pažangiosios oksidacijos metodas padedantis greičiau ir efektyviau suskaidyti neorganinius ir organinius teršalus vandens ir oro terpėse, naudojant šviesos energiją.

Pati efektyviausia fotokatalitinė medžiaga – nanostruktūrinis titano dioksidas. Nors šio junginio savybės ištirtos dar 1972 metais, susidomėjimas titano dioksidu, jo pritaikymo galimybėmis aplinkos apsaugoje neslopsta iki šių dienų ir tikėtina, kad susidomėjimas tik augs. Dėl savo cheminės struktūros stabilumo, atsparumo fizikiniams – optiniams aplinkos veiksniams, mažo toksinio poveikio biologinėms sistemoms ir stiprių oksidacinių savybių, titano dioksidas yra viena tinkamiausių medžiagų fotokatalitinėms sistemoms kurti. Tačiau nors titano dioksidas gali pats savaime skaidyti organinius teršalus tiek vandenyje, tiek ore – toks skaidymo būdas nėra efektyvus tiek fotokatalitiniu, tiek ekonominiu aspektais, jei titano dioksido milteliai nėra imobilizuoti ant tinkamo substrato. Kitas reikšmingas trūkumas – pasitaikantis šalutinių, pavojingų junginių susidarymas skaidant sunkiai skaidomus, stambiamolekulinius junginius. Šis trūkumas taip pat būdingas taikant kitas pažangiosios oksidacijos priemones, tokias kaip neterminė plazma. Vienas iš būdų išvengti šių trūkumų - derinti tarpusavyje įvairius pažangiosios oksidacijos skaidymo procesus, tokiu būdu kuriant hibridines sistemas, kurios turėtų perimti sistemų teigiamąsias savybes ir išvengti neigiamų (sinerginė sąveika).

Šiame darbe buvo atliekamas ir tiriamas hibridinių skaidymo sistemų kūrimas, derinant ultravioletinę spinduliuotę ir ozonavimą kartu su aktyviosios anglies sorbentu, padengtu titano dioksido fotokatalizatoriumi.

Hipotezė: modifikuotas aktyviosios anglies ir katalizatoriaus sorbentas, gali efektyviai šalinti organinius teršalus vandens ir oro terpėse, kartu taikant kitus pažangiosios oksidacijos metodus.

Tyrimų objektas: katalizatoriumi padengtas aktyviosios anglies sorbentas

Darbo tikslas: paruošti aktyvuotos anglies sorbentą padengtą titano dioksido katalizatoriumi, ištirti jo savybes ir teršalų skaidymo efektyvumą.

Tiriamąojo projekto uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę aktyviosios anglies ir katalizatoriaus sorbentų paruošimo, jų savybių tyrimo bei pritaikymo teršalų skaidymui klausimais;
2. Parinkus tinkamiausią metodą titano dioksido dangoms ant aktyviosios anglies formuoti, paruošti aktyviosios anglies – katalizatoriaus sorbentus, skirtus vandens ir oro valymui;
3. Charakterizuoti paruoštus sorbentus atsižvelgiant į jų mikroskopines savybes bei katalizatoriaus kristalinę sudėtį;
4. Ištirti paruoštų sorbentų efektyvumą šalinant pasirinktus organinius teršalus vandens ir oro terpėse.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Sintetiniai tekstilės dažai, jų poveikis aplinkai

Sintetiniai dažai – cheminės medžiagos, kurios veikdamos tam tikrą kitą medžiagą – substratą, suteikia jam norimą spalvą. Tokios medžiagos labai plačiai naudojamos tekstilės, vaistų, maisto, kosmetikos, plastiko ir popieriaus pramonės srityse [1]. Pagal tai kaip dažai sąveikauja su norimo substrato paviršiumi, galima išskirti šias sąveikos grupes: dažų molekulių kovalentinė sąveika su substratu, fizikinės adsorbcijos su substratu sąveika ir mechaninis dažų užstrigimas substrato paviršiaus nelygumuose. Dažai taipogi klasifikuojami pagal tai, kokiose jų molekulių funkcinėse grupėse randami jiems būdingą spalvą suteikiantys atomai ar jų kompleksai – chromoforai. Chromoforai ir jų kompleksai randami azo, nitro, arilmetano, karbonilo, metino, antrakinono ir kitose funkcinėse cheminių junginių grupėse [1].

Tekstilės pramonės nuotekos – labai problemiškos ir aplinkai pavojingos nuotekos, dėl savo nepalankių aplinkosauginių rodiklių verčių, kai kalbama apie vandens kokybę (cheminis deguonies suvartojimas, biocheminis deguonies suvartojimas, pH), bei savo fizikinės savybės – spalvos. Tekstilės pramonėje per metus išleidžiama apie 200000 tonų sintetinių organinių dažų, atliekant dažymo operacijas [2]. Didžioji dalis šių dažų nesuskaidoma atliekant tradicines nuotekų valymo procedūras, dėl savo stabilumo šviesai, temperatūrai, cheminėms medžiagoms – muilams ir detergentams. Taipogi tekstilės gamyboje naudojami antimikrobiniai preparatai, bei dažų molekulėse esančios aromatinės funkcinės grupės labai apsunkina biologinį nuotekų valymą [1]. Todėl tekstilės dažų skaidymui pravartu taikyti pažangesnes, alternatyvias hibridines nuotekų valymo technologijas.

1.2. Vandens valymas naudojant pažangiosios oksidacijos metodus

Pažangiosios oksidacijos metodų taikymas vandens valyme – perspektyvi alternatyva valant nuotekas užterštas pavojingais, sunkiai skaidomais prioritetiniais teršalais. Šie metodai dažnai yra pranašesni už tradicinius vandens valymo metodus, tokius, kaip koaguliacija – flokuliacija, filtravimas, bei biologinis oksidavimas [3].

Pažangiosios oksidacijos metodų esmė – didelės energijos fotonų, ozono ir/ar vandenilio peroksido gebėjimas vandeninėje terpėje gaminti $\cdot\text{OH}$ radikalus, kurie naikina organinius junginius. Pažangiosios oksidacijos metodus galima išskirti į **nefotocheminius** ir **fotocheminius**. **Nefotocheminių pažangiųjų oksidacijos metodų** ypatybė yra ta, kad juos naudojant, reaktyvus ir destruktivius savybėmis organinėms medžiagoms pasižymintys $\cdot\text{OH}$ radikalai, sukuriama nedalyvaujant fotonams – elektromagnetinės sąveikos nešikliams. Tai ozonavimas kai $\text{pH} > 8,5$, ozono ir vandenilio peroksido sistema ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), ozono ir katalizatoriaus sistema ($\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlO}_3/\text{MnO}_2/\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$), Fentono sistema ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$). Dažnai naudojant nefotocheminius pažangiuosius oksidacijos metodus, nepavyksta teršalų suskaidyti iki CO_2 ir H_2O . Susidaro tarpiniai skilimo produktai, kurie gali būti net pavojingesni nei pirminiai [4]. Tokiems atvejams, kai organiniai teršalai yra sunkiai skaidomi naudojami fotocheminiai pažangieji oksidacijos metodai. **Fotocheminių pažangiųjų oksidacijos metodų** ypatybė – $\cdot\text{OH}$ radikalų sukūrimas dalyvaujant fotonams. Iš fotocheminių metodų verta paminėti šiuos: ozonavimo ir ultravioletinės spinduliuotės derinys ($\text{O}_3 + \text{UV}$), vandenilio peroksido – UV sistema ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$), ozonavimo, vandenilio peroksido ir UV derinys ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$), foto – Fentono sistemos ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$) ir fotokatalitinės oksidacijos sistemos ($\text{UV} + \text{TiO}_2$).

1.3. Lakieji organiniai junginiai

Viena iš svarbiausių atmosferos taršos problemų yra aplinkos oro tarša lakiaisiais organiniais junginiais. Tai labai didelė cheminių junginių grupė ir baigtinio šių junginių skaičiaus nėra, todėl jiems taikomi abstraktesnio pobūdžio apibrėžimai [5]. Lakiaisiais organiniais junginiais gali būti alkanai, alkenai, aromatiniai angliavandeniliai, chlorinti aromatiniai angliavandeniliai, aldehydai, ketonai, esteriai ir alkoholiai [6]. Tačiau ne visi junginiai, kurie yra anksčiau išvardintose organinių junginių klasėse, yra lakieji. Pasak Europos direktyvos 2004/42/EB, lakieji organiniai - medžiagos susidedančios iš anglies, vandenilio, deguonies, halogenų ir kt. atomų (išskyrus anglies oksidus ir neorganinius metalų karbidus), kurių virimo temperatūra yra mažesnė nei 250 laipsnių pagal Celsijų esant normaliam atmosferos slėgiui. Jungtinių Amerikos Valstijų aplinkos apsaugos agentūra (EPA) dar patikslina apibrėžimą, teigdama, kad lakieji organiniai junginiai – tai poliniai ir nepoliniai $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ junginiai, kurių garų slėgis 25 temperatūroje pagal Celsijų viršija 13,33 Pa. Lakieji organiniai junginiai aplinkoje gali egzistuoti natūraliai, išsiveržiant ugnikalniams, degant miškams ir kitai biomasei, taip pat, lakiuosius organinius junginius išskiria augalai, nes kai kurie jų yra augalų metabolizmo pašaliniai produktai arba hormonai, reguliuojantys augalų augimą.

Augalai augdami išskiria izoprenus, pentanolius, pentanalius, pentanonus, heksanalius ir heksanolius. Tačiau kalbant apie šių junginių kiekius, natūraliųjų šaltinių emisijos palyginant jas su žmogaus veiklos sukeltomis emisijomis kiekybiniu atžvilgiu tėra tik simbolinės. Nenatūraliai, esant žmogaus veiklai, lakieji organiniai junginiai į aplinką išmetami kai deginamas iškastinis kuras šiluminėse elektrinėse. Taip pat svarbus šaltinis yra įvairių cheminių reagentų, naudojamų cheminėje pramonėje utilizavimas (anglies tetrachloridas, dichlormetanas, chloroformas, BTEX junginiai). Gaminant įvairias sintetines medžiagas kaip nailoną, dervas, dažus, tirpiklius ir pesticidus, į aplinką patenka gan dideli lakiųjų organinių junginių kiekiai. Prie mobiliųjų taršos šaltinių, sąlygojančių lakiųjų organinių junginių išlakas aplinkos ore, būtina paminėti transportą. Lakiųjų organinių junginių kiekiai ir kokybinė sudėtis labai priklauso nuo transporto kuro rūšies, nuo variklių galingumo ir aplinkos veiksnių, pavyzdžiui oro temperatūros.

Žinoma, ne visi lakieji organiniai junginiai kelia rimtą pavojų žmogui ir aplinkai, tačiau tų kurie pavojingi yra gana daug ir jų keliamas pavojus yra nevienareikšmis. Svarbiausias pavojus - dalyvavimas fotocheminėse reakcijose (saulės radiacijos poveikyje), sukeliančiose ozono susidarymą troposferoje (apatiniuose atmosferos sluoksniuose). Skirtingai nuo stratosferinio ozono, apsaugančio žemę nuo kenksmingų ultravioletinių spindulių, troposferoje susidarantis ozonas sukelia kvėpavimo ligas ir kenkia aplinkai. Kitas reikšmingas pavojus aplinkai – klimato šiltėjimas (kai kurių lakiųjų organinių junginių klimato šiltėjimo potencialas svyruoja nuo 10 iki 1800, lyginant su CO₂ potencialu) [7]. Paskutinė lakiųjų organinių junginių pavojaus kategorija – tiesioginis neigiamas poveikis žmogaus sveikatai sukeliant kraujotakos, imuninius ir neurologinius sutrikimus esant didelėms koncentracijoms, bei sukeliant vėžinius susirgimus esant mažesnėms koncentracijoms, bet veikiant jomis žmogaus kūną ilgesnį laiko tarpą.

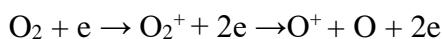
1.4. Technologijos skirtos lakiųjų organinių junginių šalinimui aplinkos ore

Su lakiaisiais organiniais junginiais kovojama įvairiai. Pats pažangiausias ir geriausias būdas – gamybos vietose diegti modernesnius įrenginius ir technologijas, kurios užkirstų lakiųjų organinių junginių susidarymą pačiame šaltinyje. Tai taršos prevencijos koncepcija, kurią įdiegti ne visada paprasta. Tačiau, kai lakieji organiniai junginiai jau susidarė, jie šalinami dažniausiai šiais būdais: regeneratyvine sorbcija, biologine oksidacija panaudojant biofiltrus [8]. Tai tradicinės lakiųjų organinių junginių šalinimo technologijos. Iš alternatyvių technologijų vertėtų paminėti neterminės plazmos ir katalitines skaidymo sistemas.

Regeneratyvinė adsorbicija - ko gero seniausias ir labiausiai „tradicinis“ metodas kai kalbama apie lakiųjų organinių junginių šalinimą iš aplinkos oro. Metodo pagrindas – adsorbicijos procesas, kuris gali vykti ant skirtingų adsorbentų (aktyvuotos anglies, zeolitų, polimerų ir visų pastarųjų sorbentų kombinacijų). Adsorbentai pasižymi stipria sorbcine geba, jie yra lengvai pagaminami, juos paprasta eksploatuoti, jų neigiamas poveikis ekosistemoms, lyginant su kitomis valymo technologijomis yra mažesnis, taip pat, jie mechanškai patvarūs. Vis dėl to adsorbentai turi ir trūkumų, kurių pagrindinis – baigtinė sorbcinė talpa. Pasiekus tam tikrą prisotinimo laipsnį, adsorbentas nebegali efektyviai atlikti savo funkcijos ir privalo būti regeneruotas terminiu arba cheminiu būdu, antraip jis taptų kietąją atlieką. Šalinant lakiuosius organinius junginius, ypač kai kalba eina apie didelius dujų debitus, adsorbentai dažnai būna sukonstruoti tam tikromis besisukančiomis sekcijomis (*rotating drum*). Kai vienas adsorbentas pasiekia prisotinimo laipsnį, ši besisukanti sistema pakeičia prisotintą adsorbentą kitu, dar neprisotintu adsorbentu, o prisotintas adsorbentas tuo metu yra regeneruojamas karštomis inertinėmis dujomis.

Kitas metodas šalinant LOJ iš oro srovių yra **biologinė oksidacija**. Tai metodas, kurio pagrindas – mikroorganizmai, naudojantys lakiuosius organinius junginius kaip maisto šaltinį. Biologinė oksidacija buvo dažniausiai naudojama vandens valymui, tačiau per pastaruosius dešimtmečius šis valymo metodas buvo intensyviai taikomas ir tiriamas oro teršalų skaidymui. Biofiltrai gali būti naudojami valant orą nuo lakiųjų organinių junginių esant dideliame oro srovės debitui, tačiau sąlyginai mažoms lakiųjų organinių junginių koncentracijoms. Biofiltras susideda iš porėtos medžiagos, kuri turi būti palanki terpė mikroorganizmams daugintis. Dažniausiai tai kompostas arba jo mišinys su pjuvenomis. Esant palankioms sąlygoms, o tai yra pakankama valomo oro srovės drėgmė bei temperatūra, mikroorganizmai gali efektyviai oksiduoti lakiuosius organinius junginius iki CO₂ ir H₂O be šalutinių skaidymo produktų. Lokieji organiniai junginiai, kurie savo sudėtyje turi sieros, chloro ir azoto šiuo atveju gali būti skaidomi sunkiau, nes biofiltrai tokiu būdu užteršiami sulfatais, chloridais ir nitratais, o pastarieji junginiai sunkiau pašalinami iš biofiltro įkrovos. Tokiu atveju dažniausiai kietieji biofiltrai kaičiami purškiamaisiais biofiltrais (*biotrickling filters*) [8].

Neterminės plazmos technologija pagrįsta laisvųjų radikalų generavimu be didelio šiluminio spinduliavimo, todėl ją patogiau naudoti, jos mažesni eksploatavimo kaštai. Dielektrinio išlydžio zonoje, deguonies molekulė skyla į du deguonies atomus, deguonies atomas tada jungiasi prie nesuskilusios deguonies molekulės. Tokiu būdu susidaro ozonas:





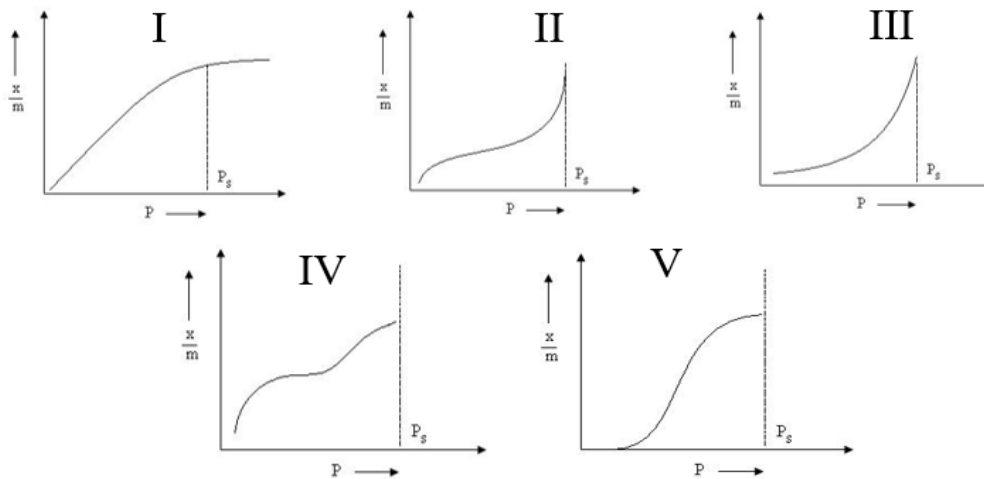
1.5. Adsorbcijos procesas

Adsorbcija – tai procesas, kurio metu medžiaga (adsorbatas), dujinėje arba skystoje terpėje, akumuliuojasi ant kietos medžiagos (adsorbento) jo adsorbcinių savybių dėka.

Adsorbcijos procesas susideda iš šių fazių [9]:

1. Adsorbato molekulės priartėja prie išorinių adsorbento sienelių;
2. Adsorbato molekulės difuzijos proceso metu migruoja prie aktyviųjų adsorbento vietų per adsorbento makroporas, mezoporas ir galiausiai – mikroporas;
3. Adsorbentas sorbuoja adsorbato molekules;
4. Adsorbuotos junginių molekulės migruoja adsorbento paviršiumi adsorbcinės difuzijos proceso metu.

Adsorbcinių izotermų tipų yra penki. Tai I, II, III, IV ir V tipų izotermos [10].



1 pav. Adsorbcijos izotermų tipai [10]

I tipo izoterma apibūdina vienamolekulių sluoksnių formavimąsi ant adsorbento paviršiaus. Šis adsorbcijos procesas vyksta mikroporose.

II tipo izoterma gerokai skiriasi nuo I tipo izotermos. Ši izoterma apibūdina vienamolekulinių sluoksnių formavimąsi adsorbcijos proceso pradžioje ir daugiamolekulinių sluoksnių formavimąsi praėjus tam tikram laiko tarpui.

III tipo izoterma skiriasi nuo II tipo izotermos tuo, kad daugiamolekulinio sluoksnio formavimasis aptinkamas jau pačioje adsorbcijos proceso pradžioje ir tęsiasi iki galo (be vienamolekulinio sluoksnio formavimosi).

IV ir V tipo izotermos esant mažam slėgiui yra labai panašios į II tipo izotermą, tačiau slėgiui padidėjus jos atspindi dujų kondensacijos procesus mezoporose.

1.6. Aktyvuota anglis

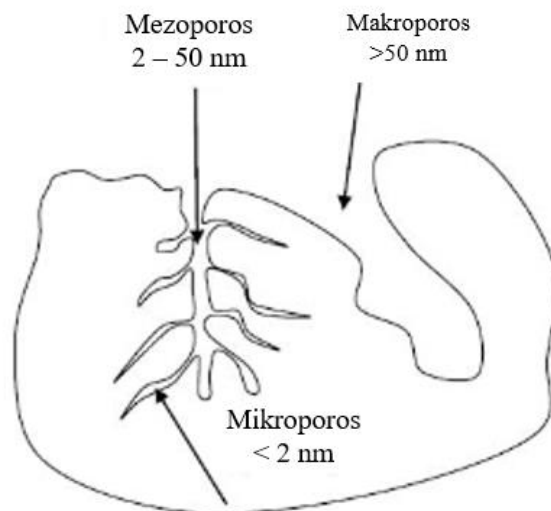
Aktyvuota anglis – kietas, poringas, amorfinis ir universalus adsorbentas turintis didelį paviršiaus plotą (nuo 1 iki $>2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ir turintis stiprią adsorbcinę gebą. Aktyvuota anglis gali būti gaminama iš įvairių anglies šaltinių, tokių kaip bitumas, lignitas, durpės, medis ar riešutų kevalai [11]. Aktyvioji anglis gaminama vykstant dviem procesams: karbonizacijai ir aktyvacijai.

Karbonizacija – procesas, kurio metu pirminis anglies šaltinis džiovinamas ir kaitinamas, tam, kad būtų pašalinti šalutiniai produktai, tokie kaip degutas ir kiti angliavandeniliai (įskaitant ir lakiuosius organinius junginius). Pirolizė vyksta $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, inertiškoje, kartais pusiau dirbtinėje atmosferoje esant deguonies trūkumui, tam, kad būtų išvengta pačios anglies užsidegimo.

Po karbonizacijos proceso seka **aktyvacijos** procesas, kurio metu anglis yra paveikiama aktyvacijos agentu, kuris dažniausiai yra vandens garai ir anglies dioksidas, o retesniais atvejais ir sudėtingesnė medžiaga, kaip fosforo rūgštis [12], cinko chloridas, kalio hidroksidas, kalcio oksidas, mangano oksidas, druskos rūgštis, azoto rūgštis, sieros rūgštis ir t.t., būtina pabrėžti, kad naudojant cheminę aktyvaciją dažnai susidaro įvairios funkcinės grupės (karboksi, fenolio, hidroksilo, karbonilo, karboksi, peroksidų ir kt.) [3]. Šis procesas vykdomas tokioje pačioje arba aukštesnėje temperatūroje negu pirmajame, karbonizacijos procese. Rezultate gaunama aktyvioji anglis, kurios 1 g turės paviršiaus plotą lygų $500 - 2500 \text{ m}^2$.

Aktyvuotos anglies adsorbcinės savybės ir geba labai priklauso nuo jos mikroskopinės struktūros, kurią sudaro sudėtingas porų tinklas [3]. Skiriamos mikroporos (skersmuo $< 2 \text{ nm}$), mezoporos (skersmuo $2 - 50 \text{ nm}$) ir makroporos (skersmuo $> 50 \text{ nm}$).

Pagrindiniai adsorbcijos procesai vyksta mikroporose, kurių savitasis paviršiaus plotas gali siekti 800 – 1000 m²/g. Antra pagal svarbą porų rūšis, kai kalbama apie adsorbcinę gebą yra mezoporos, kurių savitasis paviršiaus plotas gali siekti 100 – 200 m²/g. Mezoporose adsorbcijos procesai taipogi vyksta, tačiau ne taip efektyviai kaip mikroporose. Kalbant apie makroporas, kurių savitasis paviršiaus plotas dažnai neviršija 2 m²/g, tai jose adsorbcijos procesai lyginant su kitomis porų rūšimis tėra tik simboliniai. Makroporos pagrinde atlieka tik transportinių kanalų vaidmenį aktyviosios anglies sorbente [9].



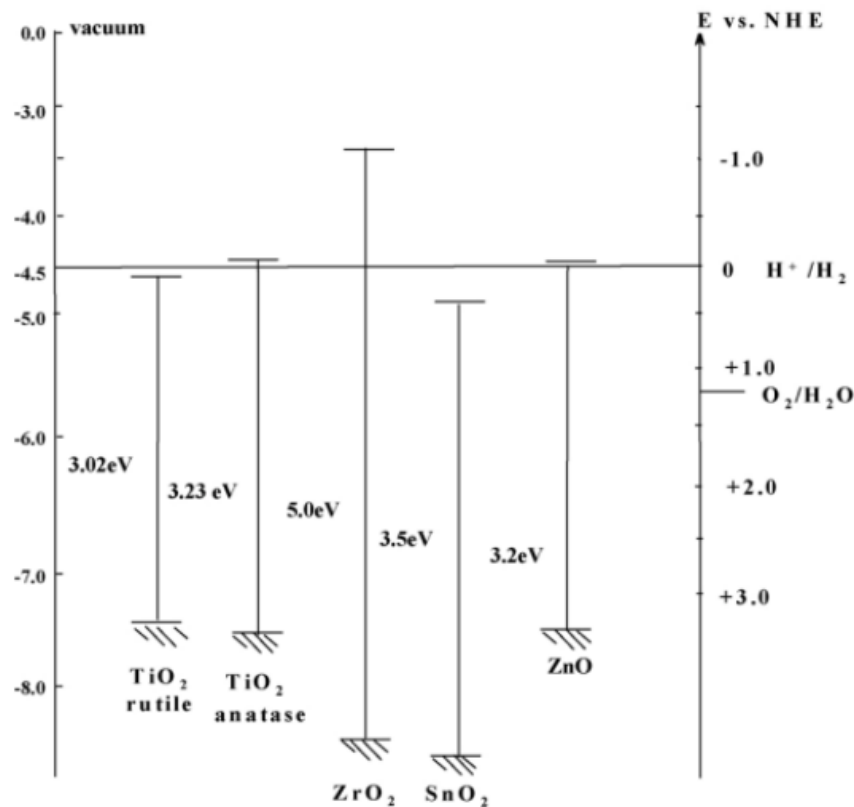
2 pav. Aktyvuotos anglies porinė struktūra

1.7. Titano dioksidas, jo savybės, charakteristikos ir panaudojimas

Idealus katalizatorius turėtų pasižymėti šiomis savybėmis:

1. Cheminiu ir fiziniu stabilumu, veikiant jį atitinkamu aktyvacijos agentu;
2. Chemiškai ir biologiškai inertine prigimtimi;
3. Išteklių prieinamumu ir žema kaina;
4. Sugebėjimu suskaidyti pageidaujamas medžiagas esant pakankamam aktyvacijos agento energijos kiekiui.

Paskutinė savybė yra pati svarbiausia renkantis katalizatorių, t. y. jei ji yra nepatenkinama, kitos savybės neturi reikšmės. Dažniausiai naudojami katalizatoriai, skaidant lakiuosius organinius junginius yra TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃ ir WO₃. 3 paveiksle pateikiamos rutilo (TiO₂), anatazo (TiO₂), cinko oksido ir skandžio dioksido katalitinės gebos:

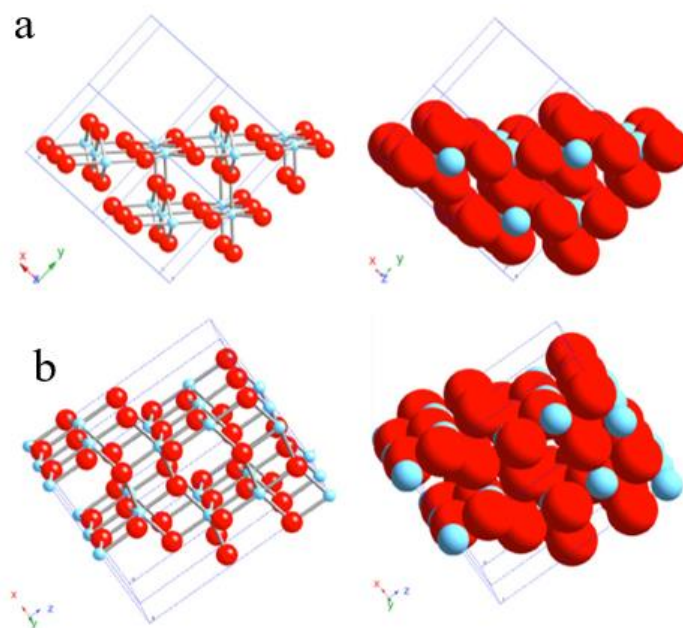


3 pav. Kai kurių katalizatorių katalitinės gebos. Kairėje diagramos pusėje pateikiamas pradinės energijos kiekis vakuume, reikalingas elektrono sužadanimui, dešinėje pusėje – katalizatorių redokso potencialas [13]

Per paskutinį dešimtmetį titano dioksido katalizatoriai buvo plačiai tyrinėjami, tobulinami ir naudojami aplinkos oro teršalų skaidymui [11].

Titano dioksidas (TiO_2) gamtoje egzistuoja amorfinė, anatazo, rutilo, brukito mineralų formomis. Tai praktiniu požiūriu labai universalus junginys. Pavyzdžiui rutilo tipo titano dioksidas plačiai naudojamas dažų gamyboje, kaip pigmentas, anatazas naudojamas kaip fotokatalizatorius [11]. Taip pat titano dioksidas, kaip puslaidininkis plačiai naudojamas elektrocheminiams elektrodams, kondensatoriams, saulės kolektoriams gaminti.

Jau buvo minėta, kad titano dioksidas gamtoje randamas amorfinės bei kristalinės formos. Kristalinės titano dioksido atmainos yra trys: rutilas, anatazas ir brukitas. Rutilo kristalinė forma stabiliausia yra kai titano dioksido nanodalelės yra > 35 nm skersmens, anatazo - < 11 nm, o brukito nuo 11 iki 35 nm. Rutilas – termodinamiškai pati stabiliausia titano dioksido kristalinė atmaina, brukitas – pati nestabiliausia, o anatazas užima tarpinę padėtį. Rutilo ir anatazo kristalines atmainas galima pamatyti 4 paveiksle.



4 pav. Katalitiniu atžvilgiu svarbiausios TiO_2 kristalinės atmainos [14]

a – rutilas, b – anatazas

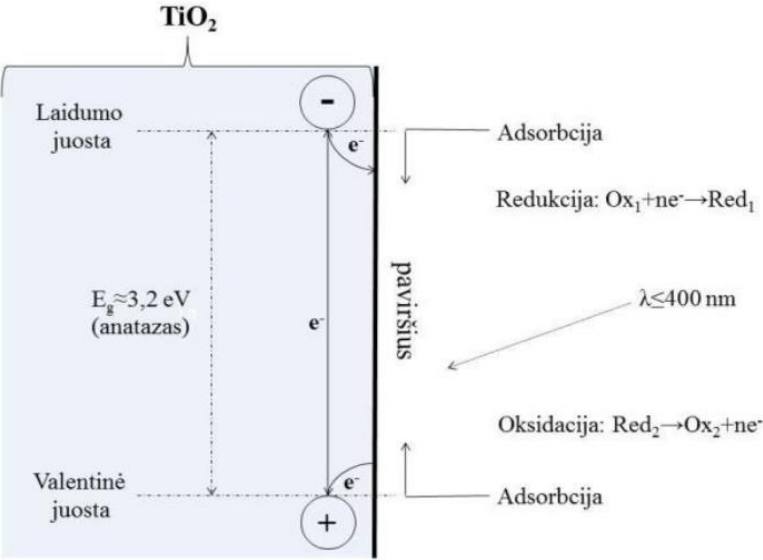
Kalbant apie titano dioksido, kaip katalizatoriaus taikymą vandeniui ir orui valyti, reikia pabrėžti, kad šis junginys gali:

1. Katalizuoti organinių junginių skaidymo reakcijas kambario temperatūroje;
2. Skaidymo reakcijos vyksta be šalutinių produktų susidarymo, organiniai teršalai dažniausiai iškart mineralizuojami iki CO_2 ir H_2O ;
3. Katalizatorius yra sąlyginai nebrangus ir gali būti padengtas ant įvairių substratų, pavyzdžiui stiklo, įvairių dirbtinių pluoštų, nerūdijančio plieno, neorganinių mineralų, smėlio, aktyvuotos anglies, taipogi jį galima perdirbti ir pakartotinai naudoti daugybę kartų.
4. Titano dioksidas yra aktyvus tik apšviečiant jį ultravioletine spinduliuote. Regimosios šviesos spektre jis nėra aktyvus. Rutilo tipo titano dioksidas gali absorbuoti elektromagnetines bangas, kurios yra artimos regimajai šviesai, tačiau jo fotokatalitinis aktyvumas yra mažesnis nei anatazo tipo titano dioksido [11].

1.8. Fotokatalitinių reakcijų mechanizmai

Fotokatalize vadinamas cheminės reakcijos greičio padidėjimas, veikiant fotokatalizatoriui – medžiagai, kuri absorbuoja šviesos kvantus ir tokiu būdu aktyvuojasi bei inicijuoja arba pagreitina chemines reakcijas [15]. Pagrindiniai fotokatalizės mechanizmai, apšviestame titano dioksido pateikiami 1 lentelėje:

1 lentelė. Fotokatalitinių reakcijų mechanizmai

<p>Mechanizmo schema [16]</p>	
<p>Elektronų (e⁻) ir skylių (h⁺) susidarymas: $\text{TiO}_2 + h\nu \Rightarrow \text{TiO}_2(h + + e^-)$</p>	<p>(1) TiO_2 atakuoja UV fotonas ($h\nu$), kurio energija didesnė už titano dioksido draustinės juostos plotį (3,2 eV), (2) Fotonas sužadina elektroną, kuris išsoka iš savo valentinės juostos į laidumo juostą, tuo pačiu metu sukurdamas teigiamą skylutę (h^+)</p>
<p>Hidroksilo radikalų susidarymas: $\text{H}_2\text{O ads} \Rightarrow \text{OH}^- \text{ ads} + \text{H}^+ \text{ ads}$ (oksidacijos reakcija) Superoksidų susidarymas: $e^- + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$ (redukcijos reakcija)</p>	<p>(3) Skylutės (h^+) migruodamos katalizatoriaus paviršiumi sukelia oksidacijos reakcijas (4) Elektronai (e^-) migruodami katalizatoriaus paviršiumi sukelia redukcijos reakcijas</p>
<p>Elektronų ir skylių rekombinacija: $e^- + h^+ \Rightarrow \text{TiO}_2 + \text{šiluma}$</p>	<p>Elektronų ir skylių rekombinacija gali būti ribojančiu veiksniu teršalų oksidacijos procesuose</p>
<p>Fotokatalitinė teršalų degradacija: Teršalas + $\text{OH}^{\bullet} \Rightarrow \text{POH}^{\bullet}$ $\text{POH}^{\bullet} + (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^{\bullet}) \Rightarrow \text{nCO}_2 + \text{mH}_2\text{O}$</p>	<p>Hidroksilo radikalai ir superoksidai, kurie pasigamina (3) ir (4) reakcijų stadijose atakuoja organinį junginį ir suskaido jį.</p>

Fotodegradacinis teršalų skaidymas, apšviestame TiO_2 , prasideda nuo fotokatalizatoriaus apšvietimo ultravioletine spinduliuote, kurios energija būtų didesnė arba lygi TiO_2 draustinės juostos pločiui. Anatazui tai būtų 3,2 eV, o rutilui 3,0 eV. Ultravioletinės spinduliuotės absorbcija sąlygoja elektronų sužadinimą ir persikėlimą į laidumo juostą. Tokiu būdu susidaro elektronų e^- ir skylių h^+ poros, kurios fotokatalizatoriaus paviršiuje dalyvauja oksidacijos – redukcijos reakcijose. Reikia paminėti, kad susidariusios elektronų ir skylių poros, gali tarpusavyje rekombinuotis ir absorbuotą energijos kiekį panaudoti ne tik oksidacinėms redukcinėms reakcijoms vykti, bet išspinduliuoti ją šilumos pavidalu. Susidariusios energijos turinčios elektronų ir skylių poros sudaro reaktyvius radikalus (dažniausiai OH^\bullet). Energijos turinti skylutė (h^+) reaguoja su vandens molekule. Taip susidaro hidroksilo radikalas, o elektronas gali redukuoti molekulinį deguonį, vandenilio peroksidą arba kitą oksidacinį agentą tirpale arba ant TiO_2 paviršiaus. Taip sukuriama reaktyvūs radikalai ir superoksidai, kurie gali dalyvauti organinių junginių skaidyme [11].

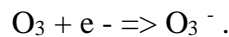
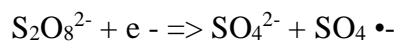
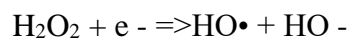
1.9. Veiksniai darantys įtaką fotokatalitinės teršalų degradacijos efektyvumui

Teršalų prigimtis ir koncentracija. Organinės molekulės, kurios gali efektyviai prisijungti prie fotokatalizatoriaus paviršiaus yra linkusios greičiau oksiduotis ir palikti mažiau tarpinių junginių. Skaidant aromatinius angliavandenilius, labai didelę reikšmę suskaidymo efektyvumui turės areno funkcinė grupė. Pavyzdžiui, pastebėta, kad nitrofenolis yra linkęs efektyviau adsorbuotis ant fotokatalizatoriaus paviršiaus nei fenolis ir dėl to suskaidomas žymiai greičiau. Taip pat skaidant chlorintus aromatinius angliavandenilius pastebėta, kad monochlorofenoliai linkę greičiau oksiduotis nei polichlorofenoliai. Apibendrintai kalbant, organiniai junginiai, kurie turi tas funkcinės grupes, kurios linkusios prisitraukti elektronus, suskaidomi daug greičiau nei tie, kurių funkcinės grupės linkusios atiduoti elektronus [13]. Kalbant apie teršalų koncentraciją, pastebėtina, kad ji turi neigiamos įtakos tik tuomet, kai trukdo spinduliuotei pasiekti katalizatorių

Katalizatoriaus prigimtis. Fotocheminis teršalų skaidymas vyksta tik ant fotokatalizatoriaus paviršiaus arba labai arti jo. Svarbiausi fotokatalizatoriaus veiksniai įtakojantys teršalų skaidymo efektyvumą yra katalizatoriaus paviršiaus morfologinė struktūra, katalizatoriaus dalelių dydis ir aglomeracija [13]. Siekiant patobulinti fotokatalizinius procesus, svarbus yra dalelių dydžio ir formos keitimas. Tokiu būdu gali būti stipriai padidintas fotokatalizatoriaus efektyvumas, bei atrastos naujos katalizatoriaus pritaikymo sritys. Iš nanodalelių (1 – 100 nm)

sudaryti katalizatoriai turi didelį paviršiaus plotą, kuriame gali vykti efektyvesnė medžiagų adsorbcija ir fotocheminio skilimo reakcijos. Tačiau dažnai didesniame savitojo paviršiaus plote yra ir daugiau struktūrinių medžiagos paviršiaus defektų, kurie gali lemti didesnę elektronų ir skylių rekombinaciją [16], ko padarinyje dalis šviesos energijos bus išspinduliuota šilumos pavidalu ir nebus panaudota oksidacinėms – redukciniams reakcijoms. Taip pat nonodalelės yra linkusios sudaryti aglomeratus, kurie gali paveikti absorbcijos gebą, krūvininkų judėjimą, spinduliuotės absorbciją ir išsisklaidymą katalizatoriaus paviršiuje [16].

Deguois ir neorganiniai oksidatoriai. Skaidymo terpėje ištirpęs deguois turi įtakos fotokataliziniam aktyvumui, tačiau neturi įtakos teršalų adsorbcijai katalizatoriaus paviršiuje, tačiau gali sumažinti fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos greičius [16]. Taip pat deguois gali stabilizuoti susidariusius tarpinius radikalus, dalyvauti mineralizacijos ir tiesioginės fotokatalizės reakcijose. Stiprūs neorganiniai oksidatoriai (O_3 , H_2O_2 , BrO_3^- , $S_2O_8^{2-}$, ClO_2^{3-} , IO_4^-) padidina fotokatalizinį efektyvumą [16], jie pagerina fotogeneruotų elektronų ir skylių atsiskyrimą, kompensuoja deguonies trūkumą vandeninėje terpėje ir dalyvauja laisvųjų hidroksilo radikalų susidaryme:



1.10. Katalizatoriaus palaikymas ant substrato

Titano dioksido fotokatalizatoriaus substratui galima taikyti įvairias medžiagas. Pavyzdžiui stiklinius tinklelius, stiklinius audinius, stiklo vatą bei stiklinius rutuliukus. Iš retesnių substratinių medžiagų vertėtų paminėti mikroporines celiuliozės membranas, aliuminio molį, keramikines membranas, monolitus, zeolitus ir netgi nerūdijantį plieną [11]. Titano dioksido katalizatoriui galima taikyti įvairius substratus, tačiau remiantis moksline literatūra, visi substratai turėtų pasižymėti šiomis savybėmis:

1. Naudojamas substratas turėtų būti laidus, ar bent iš dalies laidus ultravioletinei spinduliuote ir tuo pačiu metu turėtų būti chemiškai inertiškas skaidomų teršalų ir jų tarpinių produktų atžvilgiu;

2. Naudojamas substratas turėtų sėkmingai išlaikyti titano dioksido katalizatorių ir tuo pačiu metu nepakenkti jo reaktyvinėms savybėms;
3. Naudojamas substratas turi turėti sąlyginai didelį paviršiaus plotą ir pasižymėti stipriomis adsorbcinėmis savybėmis, kurios padėtų sukcentruoti organinius ir neorganinius teršalus prie katalizatoriaus.
4. Naudojamas substratas turi pasižymėti puikiomis regeneracinėmis savybėmis.

Remiantis šiais aukščiau išvardintais kriterijais, vienas geriausių substratų titano dioksido fotokatalizatorius galėtų būti aktyvioji anglis.

1.11. Aktyvioji anglis, kaip TiO_2 substratas

Aktyvioji anglis, kaip titano dioksido fotokatalizatoriaus substratas buvo gan plačiau tyrinėjama daugelio autorių [11]. Aktyvioji anglis buvo tirta ne vien tik kaip substratas titano dioksido katalizatoriui, bet ir kaip medžiaga – kompozitas, sudarant titano dioksido ir aktyviosios anglies mišinį.

Naudojant aktyviąją anglį, kaip titano dioksido substratą, labai svarbu išsiaiškinti reikiamą titano dioksido dalelių dydį ant substrato, norint užtikrinti, kad substratas bus stabilus ir sugebės išlaikyti katalizatorių. Taip pat, naudojant substratą labai svarbu užtikrinti, kad titano dioksidas padengtų kuo daugiau substrato paviršiaus ploto, nes nustatyta, kad oksiduojantys radikalai susidarantys prie fotokatalizatoriaus, nelinkę labai toli migruoti nuo titano dioksido paviršiaus ir teršalų skaidymas vyksta prie pat katalizatoriaus. Aktyvioji anglis yra neįkainojamas substratas titano dioksidui dėl labai didelio savo paviršiaus ploto, kuris yra pagrindinis sinerginis faktorius, užtikrinantis, kad bus adsorbuojama daugiau skaidytinų teršalų ir tuo pačiu metu bus adsorbuojama daugiau skaidančiosios medžiagos, t.y. titano dioksido [11].

Galima išskirti šiuos aktyviosios anglies, kaip titano dioksido fotokatalizatoriaus substrato, privalumus ir savybes:

1. Didelis aktyviosios anglies paviršiaus plotas daro sinerginį poveikį teršalų fotodegradacijos procesuose, nes tokiu būdu viename erdvės tūrio vienetą gali būti didesnis kiekis fotokatalizatoriaus ir didesnis kiekis teršalų, kurie turi būti suskaidyti;
2. Didesnis aktyviosios anglies porų kiekio buvimas erdvės tūrio vienetą ir mažesnis porų tūris, daro tiesioginę įtaką fotodegradacijos procesų efektyvumui;

3. Jei aktyviosios anglies substrato masė, lyginant ją su titano dioksido mase, yra mažesnė nei 13 %, tada titano dioksidas homogeniškai ir tolygiai padengs aktyvuotą anglį. Jei aktyviosios anglies substrato masė, lyginant ją su titano dioksido mase, viršys 13 %, tuomet titano dioksidas padengs aktyvuotą anglį heterogeniškai, t.y. susidarys titano dioksidų dalelių konglomeratai. Tai gali ženkliai sumažinti fotodegradacijos proceso efektyvumą [17] ;
4. Aktyvioji anglis padeda teršalams labiau priartėti prie TiO_2 katalizatoriaus paviršiaus (kur susidaro radikalai), be to, susidarant antriniam teršalams, jie gali būti suskaidomi in situ, šitaip padidinant skaidymo efektyvumą [17] ;
5. Aktyvioji anglis ir ja padengtas fotokatalizatorius gali būti greitai ir nesunkiai regeneruojamas ir naudojamas daug kartų.

1.12. TiO_2 padengimo ant substrato būdai ir ypatumai

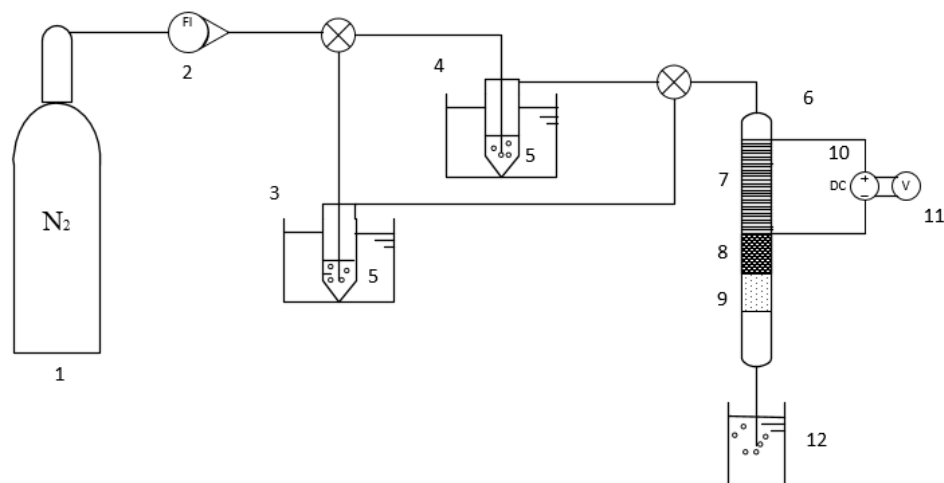
Tam, kad padengti titano dioksidą ant aktyvuotos anglies, buvo ištirta daugybė katalizatoriaus padengimo būdų. Iš jų vertėtų paminėti anodizaciją, elektrocheminį nusodinimą, sol – gel metodą, magnetinę dulkių padengimo technologiją, cheminių garų nusodinimo (CVD) technologiją, bei aerozolinę pirolizę. Norint parinkti tinkamą katalizatoriaus padengimo technologiją, reikia žinoti, koks bus katalizatoriaus substratas, nes titano dioksido dengimas ant pasirinkto substrato turės labai didelę ir negrįžtamą įtaką fotokatalitiniams procesams ir skaidymo efektyvumui. Taip pat svarbu žinoti, kokie teršalai bus skaidomi ir kokia bus teršalų skaidymo terpė (skystoji ar dujinė). Priklausomai nuo pasirinkto titano dioksido padengimo būdo, katalizatoriaus aktyvumą gali lemti skirtingi ir skirtingo stiprio aplinkos veiksniai. Titano dioksido cheminių ir fizikinių savybių pokytis, įskaitant ir jo kristalinės struktūros pokyčius (kurie atsiranda dėl temperatūros veiksnio, katalizatoriaus dengimo procese), bei cheminių jungčių susidarymas tarp titano dioksido dalelių ir pasirinktos substrato terpės, gali drastiškai pakeisti titano dioksido draustinės juostos plotį, o tai gali stipriai pakeisti katalizatoriaus gebėjimo generuoti hidroksilo radikalus vandeninėje terpėje, efektyvumą. Taipogi, titano dioksido ir substrato susijungimas gali sąlygoti ženklų katalizatoriaus paviršiaus ploto sumažėjimą, arba titano dioksido dalelių užstrigimą substrato porose (aktyvuotos anglies). Dėl šių priežasčių, dalis ultravioletinių spindulių negalės pasiekti titano dioksido, tačiau titano dioksido savybė užstrigti aktyvuotos anglies porose gali būti pašalinta naudojant ultragarsą [11].

1.13. Cheminių garų nusodinimas

Cheminių garų nusodinimas – dažnai naudojama cheminė technologija, kurios metu ant kietos medžiagos (substrato), naudojant lakų pirmtaką, padengiamos kitos medžiagos, dažniausiai tai būna pereinamieji metalai – puslaidininkiai. Cheminių garų nusodinimo metu palaikoma gan aukšta temperatūra ir slėgis, nusodinimo procesas turi būti atliekamas inertiškoje atmosferoje, o pirmtakai turi būti parinkti tokie, kad susidarytų kuo mažiau tarpinių lakiųjų junginių, kurie esant reikalui taip pat gali būti pašalinti naudojant inertines dujas, kurios praleidžiamos pro reaktorių. Ši cheminė technologija dažniausiai naudojama puslaidininkių pramonėje, gaminant SiO_2 , silikono (polikristalinio, amorfinio), silikono – germanio, silikono nitrido, titano nitrido ir anglies plonas plėveles – puslaidininkius arba superlaidžias medžiagas.

Cheminių garų nusodinimo cheminė technologija turi daug modifikacijų. Norint pasirinkti tinkamą cheminių garų nusodinimo techniką, reikia atsižvelgti į būsimą katalizatoriaus substratą, bei į pirmtako tipą (pvz.: skystas arba dujinis pirmtakas), kuris bus klojamas ant substrato. Metalo – organinis cheminių garų nusodinimas yra cheminio garų nusodinimo viena iš technikų, kuri labai dažnai pasirenkama ruošiant titano dioksido katalizatorius ant aktyviosios anglies. Metalo – organiniame (gali būti ir neorganiniame) garų nusodinimo metode naudojami šie pirmtakai: titano tetraizopropoksidas (TTIP), tetrabutiltitanatas (TBOT), titano tetrachloridas arba tetranitratotitanas, o kaip susbstratas naudojama aktyvioji anglis [11].

Nešančiosios dujos (dažniausiai azotas) naudojamos pernešti garais paverstą pirmtaką ant aktyviosios anglies, tuo pačiu metu užtikrinant inertinę aplinkos atmosferą ir reikiamą sistemos slėgį. Inertinės nešančiosios dujos taip pat reikalingos pašalinti tarpinius padengimo reakcijos produktus (dugas) iš sistemos, kurios gali sąlygoti netolygų aktyviosios anglies padengimą katalizatoriumi. Silikagelis reikalingas tam, kad nešančios dujos būtų visiškai sausos, o tai yra labai svarbu, nes kai kurie pirmtakai, pavyzdžiui titano tetraizopropoksidas (TTIP), tampa nestabilūs, jei paveikiami vandeniu [18]. Vertikaliosios vamzdinės krosnys užtikrina reikiamą sistemos temperatūrą, reikalingą išgarinti pirmtakams ir padengti juos ant aktyviosios anglies. Išsiskyrusios dujos, bei nepanaudoti pirmtakai yra sulaikomi atšaldymo įrenginiu, kuris yra šalto vandens menzūra. Nepanaudoti pirmtakai tiesiog ištirpsta šaltame vandenyje. Metalo – organinio garų nusodinimo metodo principinę schemą galima pamatyti 5 paveiksle:



5 pav. Cheminio garų nusodinimo reaktoriaus principinė schema. Adaptuota pagal [19].

1 – azoto dujų balionas, 2 – rotametas, 3 – impinžeris su distiliuotu vandeniu, 4 – impinžeris su titano (IV) izopropoksidu, 5 – kaitinimo vonelė, 6 – kvarcinis vamzdelis, 7 – nichromo viela, 8 – substratas – aktyvioji anglis, 9 – stiklo vata, 10 – nuolatinės elektros srovės generatorius, 11 – voltmestas, 12 – atliekų surinkimo vonelė

Pagrindinė metalo – organinio cheminio garų nusodinimo metodo naudojimo priežastis, dengiant titano dioksidą ant aktyviosios anglies, yra tam tikrų nusodinimo fazių (džiovinimo, kalcinacijos) išvengimas, kurios naudojamos kituose katalizatoriaus padengimo ant substrato methoduose. Šių fazių stengiamasi išvengti dėl jų savybės stipriai įtakoti paruošto katalizatoriaus efektyvumą. Metalo – organinė cheminių garų nusodinimo sistema pasižymi kai kuriais privalumais, iš kurių vertėtų paminėti tai, kad naudojant šią sistemą, galima kontroliuoti titano dioksido kristalinę struktūrą, bei kristalų augimą ant aktyvuotos anglies. Taip pat naudojant šią sistemą gan lengva kontroliuoti reakcijos slėgį ir temperatūrą, taip pat šiam metodui nereikia sudėtingos ir brangios įrangos. Naudojant metalo – organinį cheminių garų nusodinimo metodą, pagaminami katalizatoriai, kurie pasižymi didesniu katalitiniu efektyvumu, pavyzdžiui skaidant fenolį vandeninėje terpėje [20], šis metodas pasirodė žymiai efektyvesnis, nei „dviejų fazių“ metodas, kuriame titano dioksidas paruošiamas atskirai ir tik po to padengiamas ant substrato (nenaudojami pirmtakai). Iš kitų technologinių privalumų ir savybių, naudojant metalo – organinį cheminių garų nusodinimo metodą, galima paminėti šiuos:

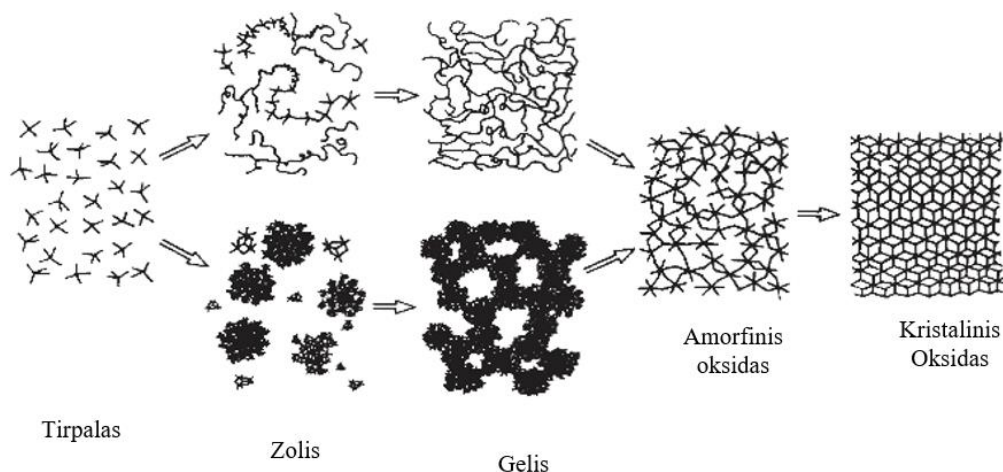
1. Metalo – organiniai junginiai, naudojami kaip pirmtakai, turi sąlyginai žemas nusodinimo temperatūras ir aukštą lakumo laipsnį, tai sąlygoja žemą reakcijos temperatūros ir slėgio poreikį.

2. Nešančiųjų dujų debitas, bei temperatūra gali būti lengvai kontroliuojami. Tai yra labai svarbi savybė ir privalumas, nes didinant nešančiųjų dujų debitą ir keliant temperatūrą iki 900 K, didėja nusodinimo efektyvumas. Tiesa, pasiekus šią temperatūrą ir ją viršijus, pastebima nusodinimo efektyvumo mažėjimo tendencija, taip pat nešančiųjų dujų temperatūrą pakėlus virš 1073 K, pradės keistis titano dioksido kristalinės – struktūrinės savybės (dangose padidės rutilo kiekis, o anatazo – sumažės). Kiti mokslininkai, naudodami rentgeno difrakcinę analizę (XRD), skirtą titano dioksido fazinei sudėčiai tirti, nustatė, kad titano dioksido dangose rutilo kiekio padidėjimas susijęs ne su nešančiųjų dujų temperatūra, o su pirmtako ir substrato savybėmis (šaltinio fenomenas). Vis dėlto, aukšta nešančiųjų dujų temperatūra (apie 448 K) sąlygoja tolygesnį titano dioksido pasiskirstymą ant aktyvuotos anglies.
3. Metalų – organinis cheminių garų padengimo metodas neturi įtakos substrato struktūrai ir tekstūrai.

1.14. Zolių – gelių technologija

Tokie metodai, kaip anksčiau aptartas cheminių garų nusodinimo metodas dažnai yra komplikuoti dėl sudėtingos įrangos poreikio. Jei šiam procesui taikoma įranga būna pernelyg primitivi, nesulaukiama tokio rezultato, kurio tikimasi. Viena iš geriausių alternatyvų sudėtingoms, brangios įrangos ir medžiagų reikalaujančioms technologijoms būtų zolių – gelių technologija. Katalizatorių sintezė zolių-gelių metodu dažniausiai atliekama nesudėtingomis sąlygomis ir jai nereikia brangios ir sudėtingos įrangos. Procedūros atliekamos kambario temperatūros ir normalaus atmosferos slėgio sąlygomis.

Zolių – gelių proceso esmė yra sistemos skystosios (zolis) koloidinės fazės perėjimas prie kietosios (gelis) fazės. Pirmiausiai turime tam tikrą tirpalą, kurį sudaro dispersinė aplinka – tirpiklis ir dispersinė fazė – ištirpęs organinis arba neorganinis katalizatoriaus pirmtakas (metalalkooksidas). Kitas žingsnis – priversti metalo – organinį pirmtaką polimerizuotis. Šiam tikslui naudojamas H_2O , kuris reaguoja su pirmtako etilo funkcinėmis grupėmis, pakeisdamas jas vandeniliu. Sekantis žingsnis – šarminio junginio idėjimas į sistemą. Šarminis junginys privers anksčiau vandens hidrolizuotus metalo – organinius junginius kondensuoti ir sudaryti polimerus. Galiausiai polimerai sudaro gelinės fazės sistemą. Principinę zolių – gelių proceso schemą galima matyti 6 paveiksle:



6 pav. Zolių – gelių proceso principinė schema. Adaptuota pagal [21]

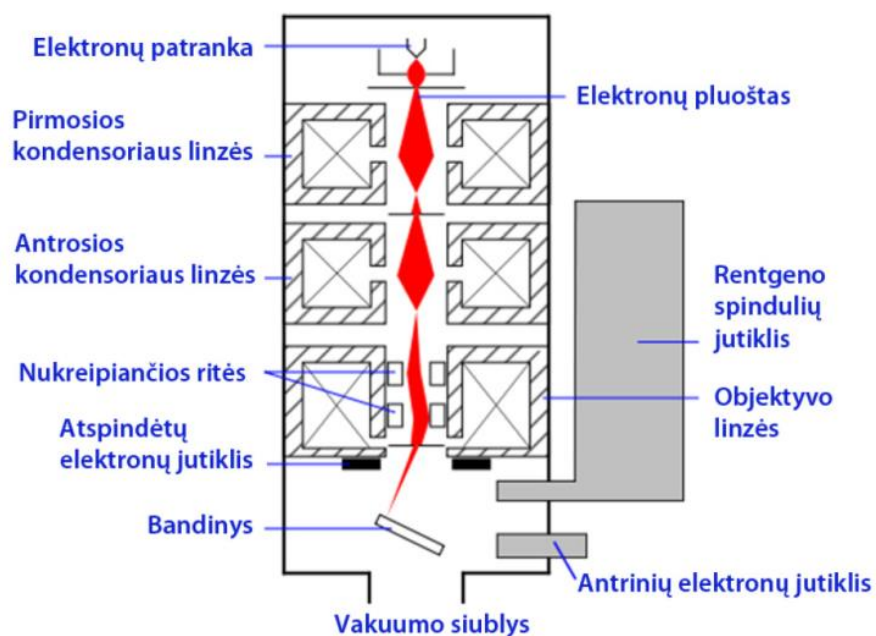
Nagrinėjant mokslinę literatūrą, buvo pastebėta, kad dengiant aktyviają anglį titano dioksidu, šis metodas tampa vis populiaresnis. Kaip titano dioksido pirmtakas dažniausiai naudojamas titano (IV) butoksidas dėl savo mažesnio reaktyvumo su vandeniu (titano izopropoksidas labai reaktyvus ir naudojant jį zolių – gelių metode susidaro daug kristalinių nuosėdų).

Šis metodas reikalauja kalcinacijos proceso fazės, kas apsunkina titano dioksido padengimo procesą ant aktyviosios anglies dėl anglies užsidegimo rizikos ir titano dioksido mikropilvelių neigiamų morfologinės struktūros pokyčių. Nepaisant to, šis metodas sugeba suformuoti polimerines titano dioksido struktūras (kurias išardyti galima $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje) kambario temperatūroje.

1.15. Paruoštų sorbentų tyrimo metodai ir įranga

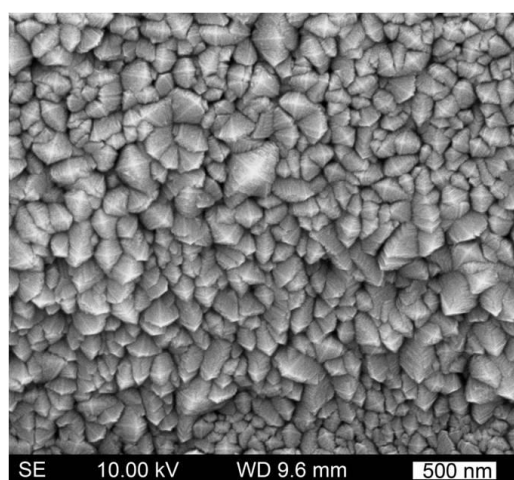
Vienas iš sorbentų tyrimo metodų, skirtas paviršiaus morfologinėms charakteristikoms tirti yra **skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM)**. Šis mikroskopas vietoje šviesos, bandinį paveikia sufokusuotu elektronų srautu. Vykstant bandinio ir elektronų srauto sąveikai, sukuriama antriniai elektromagnetinių dalelių – fotonų ir elektronų srautai, kurie formuoja mikroskopinį vaizdą. Antriniai elektronai (*secondary electrons*), išblaškytieji elektronai (*backscattered electrons*) bei difrakciniai išblaškytieji elektronai (*diffracted backscattered electrons*) formuoja bandinio morfologinį ir topografinį mikroskopinį vaizdą, paryškina bandinio kontrastus, jei tas

bandinys yra nevienalytis. Susidarę antriniai elektromagnetinės sąveikos elementai – rentgeno spinduliai ir regimosios šviesos fotonai padeda identifikuoti bandinio atominę sudėtį [22]. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema pavaizduota 7 paveiksle:



7 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema [23]

Skenuojantis elektroninis mikroskopas labai dažnai naudojamas titano dioksido dangoms ant skirtingų substratų tirti. Naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą, įvertinama ar susidarė nanokristalinės titano dioksido dalelės, bei įvertinama dangų kokybė, pavyzdžiui ar nesusidarė titano dioksido aglomeratai ant substrato. 8 paveiksle – titano dioksido kristalų SEM nuotrauka:



8 pav. TiO₂ nanokristalų išsidėstymas [24]

Kitas būdas tirti dangas – **rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)**. Rentgeno spinduliai – tai viena iš elektromagnetinių spindulių, kurios bangos ilgis yra nuo 0,01 iki 100 nm [25]. Taikant rentgeno spindulių difrakcinę analizę galima apibūdinti kristalinę medžiagos struktūrą, identifikuoti cheminius junginius bei jų atmainas, defektus, apskaičiuoti kristalų dydžius. Ši analizės rūšis remiasi antrinių bangų interferencija. Antrinės bangos susidaro, kai analizuojamos medžiagos bandinys veikiamas pirminėmis bangoms (rentgeno spinduliams) [26]. Rentgenų spindulių difrakcinės kreivės yra tiesiogiai susijusios su atominiais nuotoliais medžiagoje. Rentgeno spindulys sąveikauja su periodiškai išsidėsčiusiais atomais [3]. Vyksmui aprašyti naudojama Brego lygtis:

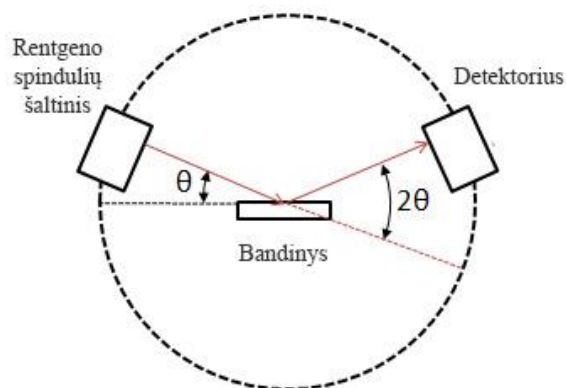
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

čia: λ – rentgeno bangos ilgis

θ – sklaidos kampas

n – skaičius nurodantis difrakcijos laipsnį

Rentgenostruktūrinei analizei daugiausia naudojami 0,5÷2,5 Å ilgių rentgeno spinduliai. Nustatant tiriamos medžiagos kristalines fazes, pirmiausia gaunama rentgeno – difrakcinė kreivė. Po to apskaičiuojami difrakcijos kampai, panaudojant difrakcinių kreivių maksimalias reikšmes. Galiausiai naudojant Brego lygtį, nustatomi nuotoliai tarp medžiagoje esančių atomų. Duomenys lyginami su duomenų bazėse esančiais duomenimis ir tokiu būdu nustatoma kurioms kristalinėms fazėms priklauso tiriamoji medžiaga [27]. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės principinė schema pateikta 9 paveiksle:



9 pav. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės įrenginio principinė schema [28]

Brunauer, Emmett ir Teller (BET) savitojo paviršiaus plotui tirti technologija tiria sorbento mikroporas, porų dydžio pasiskirstymą, vidutinį porų tūrį, plotą, dydį, bei bendrą porų tūrį [3].

BET analizėje savitojo paviršiaus plotui tirti dažniausiai naudojamas azotas, dėl savo inertiškumo ir sąveikos su daugeliu kietų adsorbentų. Kadangi tarp dujinės ir kietos fazių adsorbcijos sąveika dažniausiai yra silpna, adsorbento paviršius atšaldomas naudojant skystą azotą. Pirmiausia į tam tikrą mėginio celę palaipsniui leidžiamas žinomas skysto azoto kiekis. Sukuriamos vakuuminės sąlygos, o labai tikslūs slėgio jutikliai fiksuoja slėgio pokyčius, kad būtų užtikrintas taisyklingas adsorbcijos procesas. Po adsorbcijos proceso, susiformavus adsorbuotos medžiagos (azoto) sluoksniams ant adsorbento, mėginys kaitinamas ir azotas pasišalina nuo adsorbento paviršiaus. Jutikliai fiksuoja išsiskyrusio azoto kiekį ir braižo azoto dujų kiekio priklausomybės nuo santykinio atmosferos slėgio grafiką, kuris dar vadinamas, BET izoterma [29].

2. METODINĖ DALIS

Tiriamąo projekto metodinę dalį galima suskirstyti į šias eksperimentines dalis:

1. Aktyviosios anglies sorbentų padengimas titano dioksido katalizatoriumi;
2. Paruoštų aktyviosios anglies sorbentų charakterizavimas specialiais analitiniais metodais;
3. Pasirinktų organinių teršalų skaidymo kinetinis tyrimas naudojant paruoštus sorbentus vandeninėje ir oro terpėje.

2.1. Aktyviosios anglies sorbentų padengimas titano dioksido katalizatoriumi

Kadangi šis tyrimas buvo atliekamas vandens ir oro terpėms, tai aktyviosios anglis savaime suprantama buvo parinktos dviejų rūšių. Vandens terpei buvo pasirinkta grūdėta aktyvioji anglis (Norit NRS carbon), o oro terpei atracitinės kilmės aktyvioji anglis .

Kadangi aktyvioji anglis, skirta vandens valymui buvo visiškai nauja, papildomos išvalymo procedūros prieš atliekant padengimą katalizatoriumi nebuvo taikomos. Aktyvioji anglis, skirta oro valymui prieš padengimą buvo paruošta atliekant šias procedūras:

1. Iš pradžių aktyvioji anglis buvo plaunama distiliuotu vandeniu. Po plovimo aktyvioji anglis buvo pamerkta į ultragarsinę vonelę su distiliuotu vandeniu ir veikama ultragarsu 1 valandą;
2. Po to, buvo paruoštas HCl ir distiliuoto vandens tirpalas santykiu 1 : 1. Aktyvioji anglis buvo pamerkta į šį tirpalą 24 valandoms.
3. Atlikus pastarąją procedūrą, aktyvioji anglis buvo plaunama distiliuotu vandeniu;
4. Galiausiai aktyvioji anglis buvo išdžiovinta iš pradžių 100 ° C temperatūroje 24 valandas, po to 250 ° C temperatūroje 24 valandas.

Išvalymo procedūros buvo parinktos vadovaujantis *Wilfred L.F. Amarego and Christina Li Lin Chai* „*Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)*“ [30].

Titano dioksido katalizatoriaus ant aktyviosios anglies padengimui buvo pasirinktas zolių gelių metodas. Zolių gelių metodo privalumas – paprasta aparatūra, reakcijos vyksta kambario

temperatūroje ir atmosferos slėgio sąlygomis. Titano dioksido geliui susintetinti naudotas titano izopropoksido (TTIP; $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, 98 %) bevandenio etanolio tirpalas. Hidrolizės iniciatoriumi pasirinkta azoto rūgštis.

2 lentelė. TiO_2 padengimui naudoto zolių gelių metodo charakteristikos

Tirpalas	Reagentas	Koncentracija, %	Kiekis, ml
Nr. 1	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$	98	19,00
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,85	50
Nr. 2	HNO_3	99,85	2,5
	H_2O		0,90
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,85	15

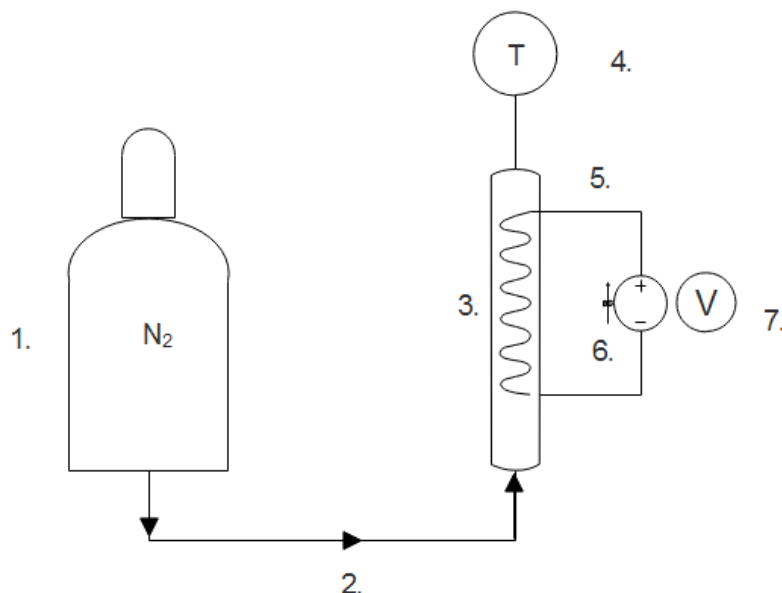
Vykdamas zolių gelių metodą, iš pradžių buvo paruošti tirpalai nr. 1 ir nr. 2. Tirpalas nr. 2 buvo maišomas elektromagnetine maišykle 15 min. Po to į šį tirpalą buvo įdėta 15 g aktyviosios anglies ir toliau maišoma, kol aktyvioji anglis pilnai adsorbavo dalį tirpalo. Toliau vykdyta hidrolizės reakcija lašinant tirpalą nr. 1 į tirpalą nr. 2 su aktyviąja anglimi. Lašinimo intensyvumas – 1 lašas per sekundę. Maišymas – vidutinio intensyvumo. Per staigus TTIP bevandenio alkoholio tirpalo lašinimas ir per intensyvus maišymas gali pagreitinti hidrolizės procesą ir gelio susidarymą tirpale. Tai vengtinas dalykas, nes tokiu būdu gali susidaryti TiO_2 kristalinės nuosėdos ne tik tirpale, bet ir ant aktyviosios anglies paviršiaus. Taip bus užkemšamos aktyviosios anglies poros ir susidarys TiO_2 mikroskopiniai aglomeratai, kurie gan stipriai sumažins aktyviosios anglies paviršiaus plotą ir vėliau turės neigiamos įtakos adsorbcijos procesui.

Atlikus tirpalų maišymo procedūras buvo atliekama tirpalo įterpimo į aktyviąją anglį procedūra panaudojant ultragarsą. Cheminė stiklinė, su paruoštu tirpalu buvo panardinta į ultragarsinę vonelę ir veikiama ultragarsu 30 min. Ši procedūra buvo atliekama traukos sąlygomis, tam, kad būtų pagreitinamas alkoholio garavimas iš tirpalo ir gelio susidarymas.

Paveikus aktyviąją anglį ultragarsu 30 min. ir susiformavus skaidriam ir labai nedidelės klampos geliui, aktyvioji anglis buvo išimta ir paskleista ant nerūdijančio plieno lakšto džiovinimui. Džiovinimas buvo atliekamas kambario temperatūroje ir traukos sąlygomis 1 valandą, kad toliau vyktų stangresnio gelio ir galiausiai kserogelio formavimasis jau ant pačios aktyviosios anglies paviršiaus.

Susiformavus kserogeliui ant aktyviosios anglies paviršiaus padengta aktyvioji anglis buvo džiovinama parą laiko 100°C temperatūroje, oro aplinkoje, kad būtų pašalinta bet kokia drėgmė.

Atlikus padengtos aktyviosios anglies džiovinimą ir pašalinus drėgmę, buvo vykdytas aukštos temperatūros aktyviosios anglies padengtos TiO_2 apdorojimas – kalcinavimas. Jis reikalingas, kad amorfinis TiO_2 pereitų į tam tikrą kristalinę fazę. Kaip jau buvo minėta literatūrinėje apžvalgoje, titano dioksidas turi dvi katalitiniu atžvilgiu reikšmingas kristalines struktūras – anatazo ir rutilo. Anatazas – labiausiai pageidautina kristalinė titano dioksido struktūrinė fazė, rutilas – lengviau gaunama, stabilesnė, galinti atlikti katalizines funkcijas kristalinė fazė, tačiau mažiau pageidautina, nes katalizines funkcijas atlieka prasčiau. Remiantis literatūriniais duomenimis, anatazo kristalinė fazė susiformuoja nuo 300°C iki 600°C temperatūrų intervale. Kaitinimo procedūrai buvo sukonstruotas specialus reaktorius, kurio paskirtis – kaitinant apsaugoti aktyviąją anglį nuo savaiminio užsidegimo. Reaktoriaus principinę schemą galima matyti 10 paveiksle:



10 pav. Kaitinimo reaktoriaus principinė schema

1. – Azoto dujų balionas; 2 – azoto dujų tekėjimo kryptis, 3 – kvarcinis vamzdelis, 4 – termometras, 5 – nikelio – chromo viela, 6 – nuolatinės elektros srovės generatorius, 7 – voltmetras

Padengta ir išdžiovinta aktyvioji anglis pirmiausia patalpinama į kvarcinį vamzdelį, kuris iš išorės apvyniotas nikelio – chromo viela, sujungta su nuolatinės elektros srovės generatoriumi. Į kvarcinį vamzdelį pro jo apačią pradedamas leisti 350 ml/min. azoto dujų srautas. Po to įjungiamas

nuolatinės elektros srovės generatorius ir įtampa keliama tol, kol temperatūra kvarcinio vamzdelio viduje pasiekia 350 °C. Kaitinimo procedūra atliekama 3 valandas.

2.2. Paruoštų aktyviosios anglies sorbentų charakterizavimas analitiniais metodais

Titano dioksido dangoms, jų savybėms tirti buvo naudojama skenuojanti elektroninė mikroskopija kartu su rentgeno spindulių energijos dispersijos galimybe ir rentgeno spindulių difrakcinė analizė.

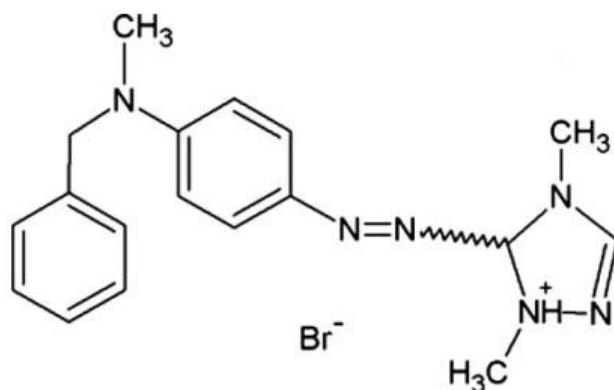
Naudota analitinė įranga:

- Skenuojanti elektroninė mikroskopija - ZEISS EVO MA10 skenuojantis elektroninis mikroskopas.
- Rentgeno spindulių energijos dispersijos analizė – Bruker XFlash 6/10 rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras.
- Rentgeno spindulių difrakcinė analizė – ADVANCE D 8 difraktometras.

2.3. Organinių teršalų skaidymo kinetinis tyrimas naudojant paruoštą sorbentą vandeninėje terpėje

Paruošto AA/TiO₂ sorbento, organinių teršalų šalinimo iš vandens efektyvumui tirti buvo naudojamos šios skaidymo sistemos: UV/AA/TiO₂, O₃/AA/TiO₂ ir UV/O₃/AA/TiO₂. Taipogi paruošto sorbento vandens valymo efektyvumas buvo lyginamas su katalizatoriumi nepadegtu sorbentu.

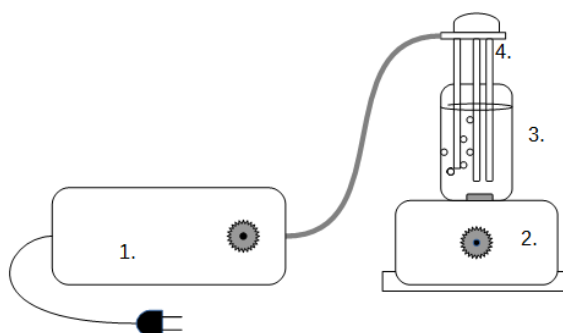
Eksperimentams atlikti buvo pasirinktas tekstilės dažo – *Astrazon Basic Red* 20 mg/L vandeninis tirpalas. *Astrazon Basic Red* struktūrinė molekulinė formulė pateikta 11 paveiksle:



11 pav. Astrazon Basic Red struktūrinė molekulinė formulė [31]

Nepadengti aktyviosios anglies sorbentai prieš eksperimentus buvo užmerkiami distiliuotame vandenyje parai laiko. Titano dioksidu padengti aktyviosios anglies sorbentai prieš eksperimentą buvo veikiami vandens garais 3 valandas, nes staigus padengtų sorbentų užmerkimas į distiliuotą vandenį paskatintų staigų oro išsiveržimą iš aktyviosios anglies porų, o pastarasis procesas pažeistų titano dioksido dangas ant aktyviosios anglies paviršiaus.

UV/AA/TiO₂, O₃/AA/TiO₂ ir UV/O₃/AA/TiO₂ sistemoms sukurti buvo naudojamas fotocheminis reaktorius. Jį sudaro 600 ml. cheminė stiklinė, elektromagnetinė maišyklė, ozonatorius su ozono perdavimo sistema (ozono – oro mišinio debitas 1 l/min. ; ozono koncentracija 1 mg/l.), Philips HPV 40 W galingumo ultravioletinių spindulių lempa. Reaktoriaus schemą galima matyti 12 paveiksle:



12 pav. Fotocheminio reaktoriaus schema

1 – ozonatorius, 2 – elektromagnetinė maišyklė, 3 – cheminė stiklinė, 4 – ultravioletinių spindulių lempa

Šiame reaktoriuje buvo atliekami *Astrazon Basic Red* tirpalo valymo eksperimentai numatytose sistemose. Reaktoriuje taipogi buvo atliekami tirpalo valymo eksperimentai nenaudojant AA ir AA/TiO₂ sorbentų ir tirpalo valymo eksperimentai naudojant AA ir AA/TiO₂, tačiau nenaudojant UV ir O₃. Kiekvienas bandymas buvo atliktas 3 kartus. Iš viso atlikti 33 bandymai.

Valomo tirpalo kiekybiniam kitimui laike tirti buvo naudojama elektroninė spektroskopija regimoje UV srityje. Naudota įranga - Spectronic Genesys 8 UV/ regimosios šviesos spektrofotometras. Mėginiai analizuoti esant $\lambda = 530$ nm bangos ilgiui.

Analizuojami mėginiai buvo imami šiais laiko intervalais: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min. Naudojamas paruošto sorbento kiekis vienam tyrimui – 2 g.

Gauti spektriniai duomenys perskaičiuoti į koncentracijas esant tokiai santykinų absorbcijos vienetų ir koncentracijos (mg/L) priklausomybei (žr. (1) formulę):

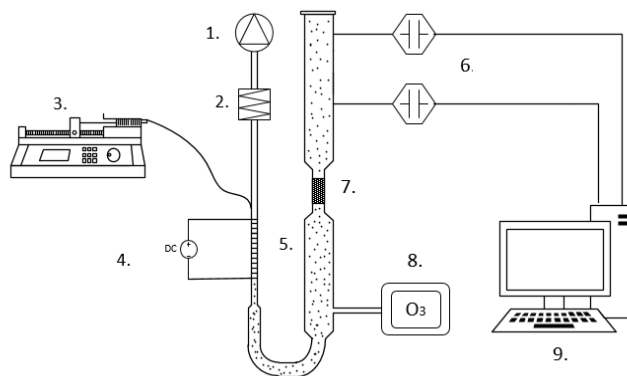
$$C \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{ABS}{0,0906}; \quad (1)$$

Čia: C – *Astrazon Basic Red* koncentracija (mg/L);

ABS – santykinis absorbcijos vienetas

2.4. Organinių teršalų sulaikymo efektyvumo įvertinimas naudojant paruoštą sorbentą oro terpėje

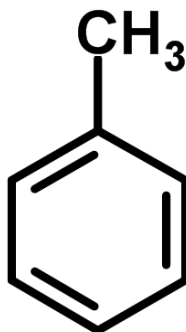
Paruošto AA/TiO₂ sorbento, organinių teršalų sulaikymo iš oro terpės efektyvumui tirti buvo sukonstruotas tyrimo įrenginys ir naudojama O₃/AA/TiO₂ valymo sistema. Reaktoriaus principinę schemą galima matyti 13 paveiksle:



13 pav. Teršalų sulaikymo efektyvumo tyrimo įrenginio principinė schema

1 – oro siurblys, 2 – AA filtras, 3 – švirkštinės infuzijos siurblys, 4 – nuolatinės elektros srovės generatorius, 5 – nikelio - chromo viela, 6 – LOJ sensoriai, 7 – sorbento įkrova, 8 – ozonatorius, 9 – kompiuteris

Eksperimentui pasirinktas lakusis organinis junginys – metilbenzenas. Metilbenzeno struktūrinę molekulinę formulę galima matyti 14 paveiksle:



14 pav. Metilbenzeno (tolueno) molekulinė struktūrinė formulė [32]

Proceso eiga. Į sistemą oro debitas buvo tiekiamas oro siurbliu (debitas – 2200 ml/min). Tiekiamas oras išvalomas aktyvuotos anglies filtru. Po to į oro tiekimo sistemą, panaudojant švirkštinį infuzinį siurblį buvo tiekiamas lakusis organinis junginys - metilbenzenas (1 ml/h), o nikelio - chromo viela, sujungta su nuolatinės elektros srovės generatoriumi jį išgarino. Po to, oras su lakiuoju organiniu junginiu veržėsi pro paruoštos katalizatoriumi padengtos aktyviosios anglies įkrovą. Esant reikalui į sistemą buvo paduodamos ozono – oro mišinio dujos (ozono – oro mišinio debitas 1 l/min. ; ozono koncentracija 0,4 mg/l).

Gauti santykinai sensorių duomenys buvo perskaičiuoti į metilbenzeno koncentracijas (mg/L) naudojant šią priklausomybę (žr. (2) formulę):

$$C \left(\frac{mg}{L} \right) = \exp \frac{V+4.5563}{0.9043}; \quad (2)$$

čia: C – metilbenzeno koncentracija (mg/L);

V – sensorių įtampa (V)

3. REZULTATAI

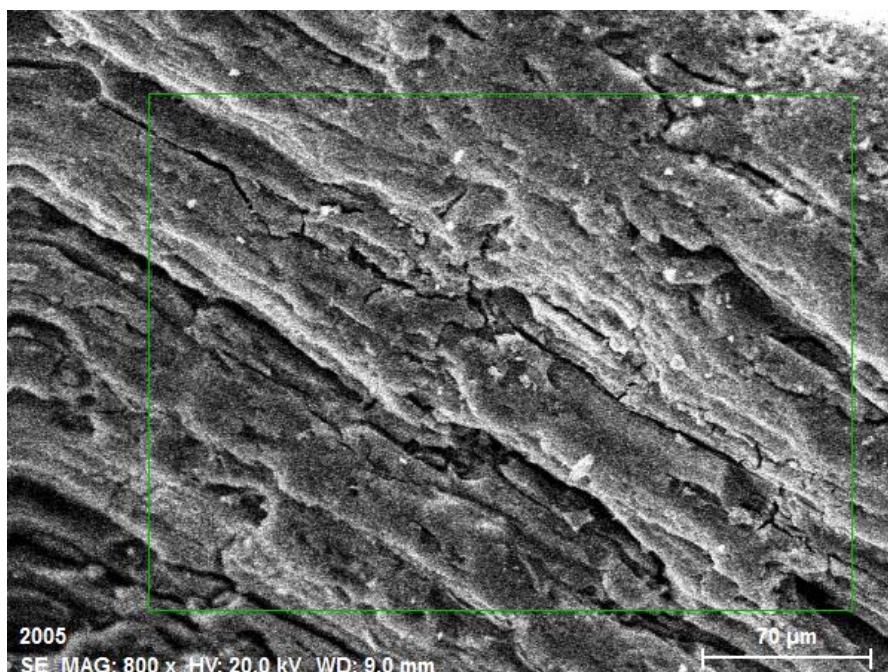
Šiame tiriamajame projekte, pirmiausia buvo vykdoma titano dioksido dangų sintezė ant aktyviosios anglies, zolių gelių metodu. Zolių gelių nusodinimo technologija daugeliu atžvilgiu yra pranašesnė už kitas technologines alternatyvas nanostruktūrinėms dangoms formuoti. Ši technologija pasižymi naudojamos įrangos ir technologiniu paprastumu. Dengimo procedūros atliekamos kambario temperatūroje, tačiau suformuotos katalizatoriaus dangos gali būti suardytos tik 1000 °C temperatūroje. Zolių gelių dengimo procesą lengvą kontroliuoti. Kokybiškoms dangoms suformuoti dažniausiai pakanka, kad dengimo proceso metu būtų naudojami analitiškai grynai reagentai ir užtikrintas optimalus reaguojančių medžiagų molinis santykis.

Projekto rezultatus galima išskirti į dvi dalis: pirmoji – tai paruoštų aktyviosios anglies/titano dioksido sorbentų charakterizavimas, antroji – pasirinktų organinių junginių skaidymo kinetinis – efektyvumo tyrimas naudojant paruoštus sorbentus.

3.1. Paruoštų sorbentų paviršiaus struktūrinis įvertinimas (SEM/ EDX)

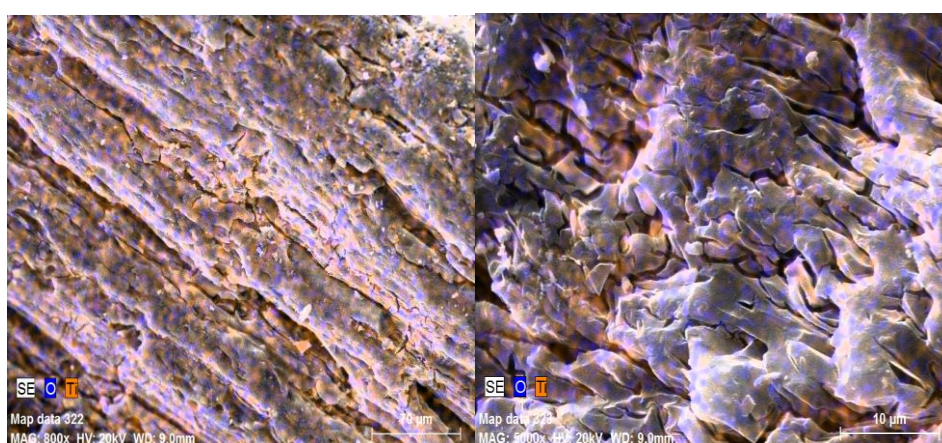
Zolių gelių metodu suformuotų titano dioksido ant aktyviosios anglies dangų struktūriniam įvertimui buvo atliekama skenuojanti elektroninė mikroskopija kartu su atominė sudėties analize (EDX). Iš gautų duomenų galime teigti, kad abiejų tipų sorbentai, skirti vandens ir oro valymui sėkmingai pasidengė titano dioksido danga.

15 paveiksle galima matyti aktyviosios anglies skirtos vandens valymui SEM nuotrauką:



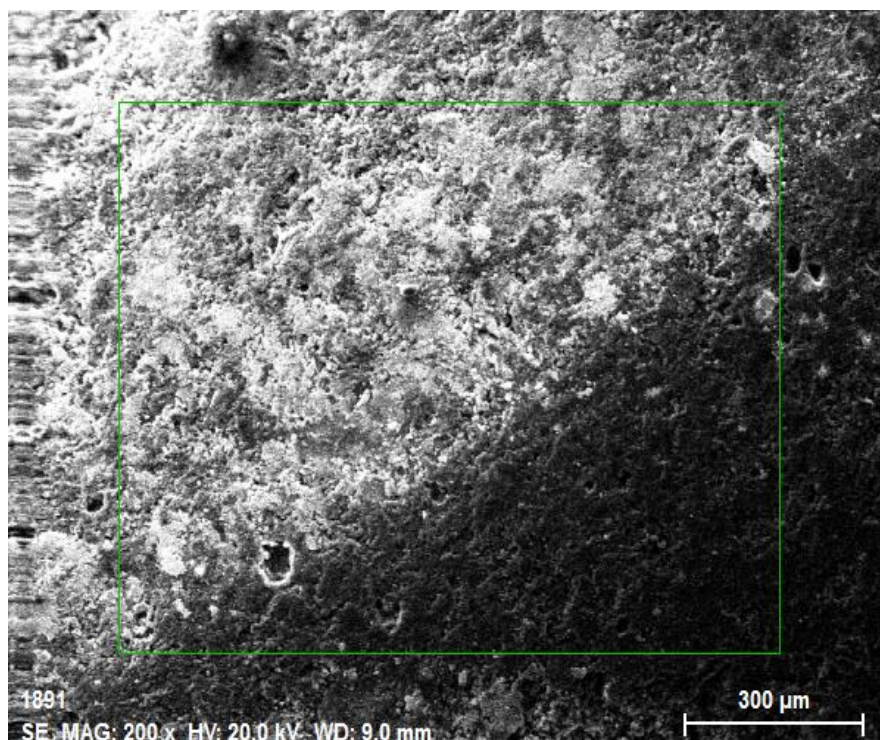
15 pav. AA/TiO₂ sorbento, skirto vandens valymui, SEM nuotrauka

Titano dioksido dangos – baltos spalvos, danga susiformavusi tolygiai, plonu sluoksniu, kai kur matomi nedideli aglomeraciniai židiniai. Atlikus sorbento paviršiaus rentgeno spindulių energijos dispersijos analizę, rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras parodė titano dioksido egzistavimą ant sorbento paviršiaus. SEM nuotraukas su atomine paviršiaus sudėtimi galima matyti 16 paveiksle:



16 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto vandens valymui SEM/EDX nuotraukos

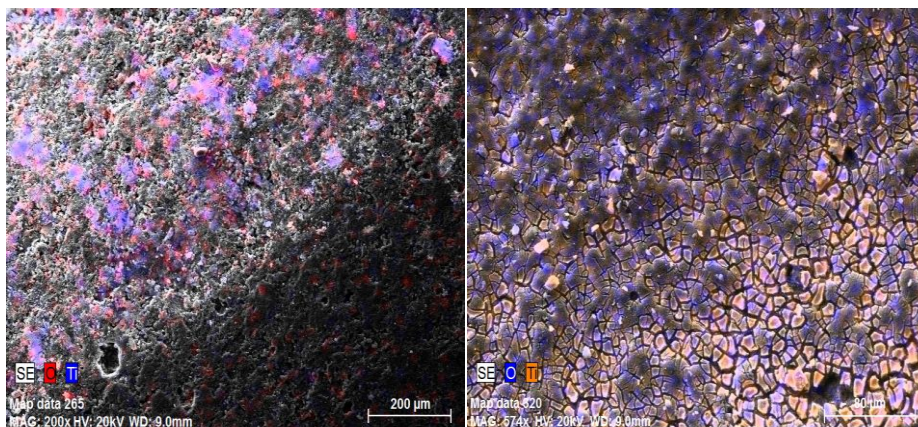
17 paveiksle galima matyti aktyviosios anglies skirtos vandens valymui SEM nuotrauką:



17 pav. AA/TiO₂ sorbento, skirto oro valymui, SEM nuotrauka

Titano dioksido dangos – ryškiai baltos spalvos, danga susiformavusi tankiai, netolygiai (apačioje matoma mažiau pasidengusi sritis), pasidengusioje srityje vietose matomi aglomeraciniai židiniai. Tokia padengimo struktūra galėjo susiformuoti dėl šios aktyviosios anglies sąlyginai didelio frakcinio dydžio. Lašinant katalizatoriaus pirmtako bevandenio etanolio tirpalą nr. 1 į aktyviosios anglies – azoto rūgšties – etanolio tirpalą nr 2. (žiūrėti 2.1. poskyryje), esant sąlyginai mažiems tirpalų tūriams ir sąlyginai dideliu aktyviosios anglies frakciniam dydžiui, aktyvioji anglis gali trukdyti tolygiam tirpalų maišymuisi ir pagreitinti hidrolizės procesą. To padarinyje gelinės struktūros susidaro per greitai ir formuojasi mikroskopinės katalizatoriaus nuosėdos, kurios lemia dangų netolygų pasiskirstymą paviršiuje ir aglomeracijos židinių susidarymą.

Atlikus sorbento paviršiaus rentgeno spindulių energijos dispersijos analizę, rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras parodė titano dioksido egzistavimą ant sorbento paviršiaus. SEM nuotraukas su atomine paviršiaus sudėtimi galima matyti 18 paveiksle:



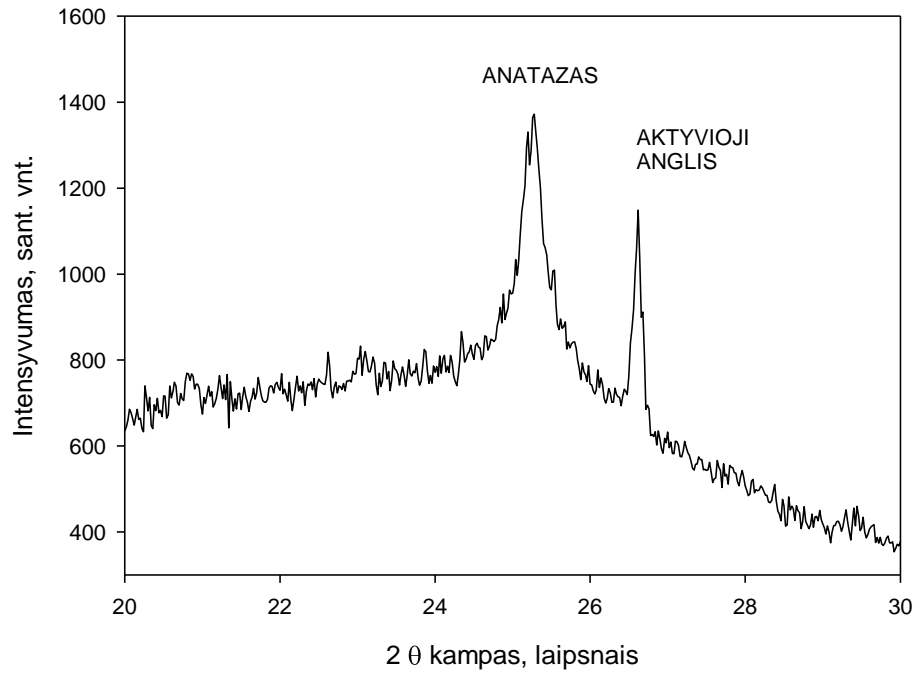
18 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto oro valymui SEM/EDX nuotraukos

3.2. Paruoštų sorbentų struktūrinis – kristalografinis įvertinimas (rentgeno spindulių difrakcinė analizė)

Norint pilnai įvertinti paruoštus sorbentus, skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir rentgeno spindulių energijos dispersijos analizės nepakanka. Nors anksčiau minėta analizės technika leido įvertinti dangų morfologines savybes ir parodė, kad dangos – titano dioksidas, tačiau ji neparodo, kokios kristalinės fazės titano dioksidas yra (anatazo, rutilo, amorfinės), o būtent kristalinė titano dioksido fazė yra tas rodiklis, kuris lems katalitinę gebą ir efektyvumą skaidant organinius teršalus.

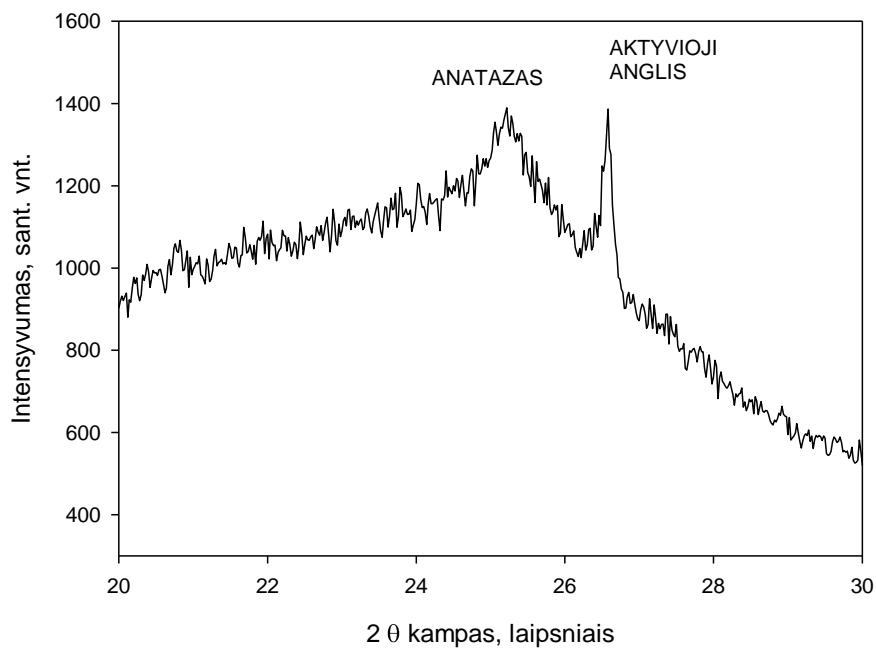
Atlikus rentgeno spindulių difrakcinę analizę, paaiškėjo, kad abiejuose AA/TiO₂ sorbentuose tiek skirtame oro valymui, tiek vandens valymui vyrauja anatazo kristalinė titano dioksido atmaina.

19 paveiksle galima matyti AA/TiO₂ sorbento skirto vandens valymui rentgeno spindulių difrakcinę kreivę. Pirmasis pikas iš kairės - 2 θ kampas 25,32 laipsnių (laikoma, kad anatazo kristalinės fazės pikas – kai 2 θ kampas yra lygus 25,3 laipsnių). Piko intensyvumas – 1368,11 santykinų intensyvumo vienetų. Antrasis pikas - 2 θ kampas lygus 26,55 laipsnių, tai yra pati aktyvioji anglis savaime [33]. Antrojo piko intensyvumas – 1150,00 santykinų vienetų.



19 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto vandens valymui rentgeno difrakcinė kreivė

20 paveiksle galima matyti AA/TiO₂ sorbento skirto oro valymui rentgeno spindulių difrakcinę kreivę:



20 pav. AA/ TiO₂ sorbento skirto oro valymui rentgeno difrakcinė kreivė

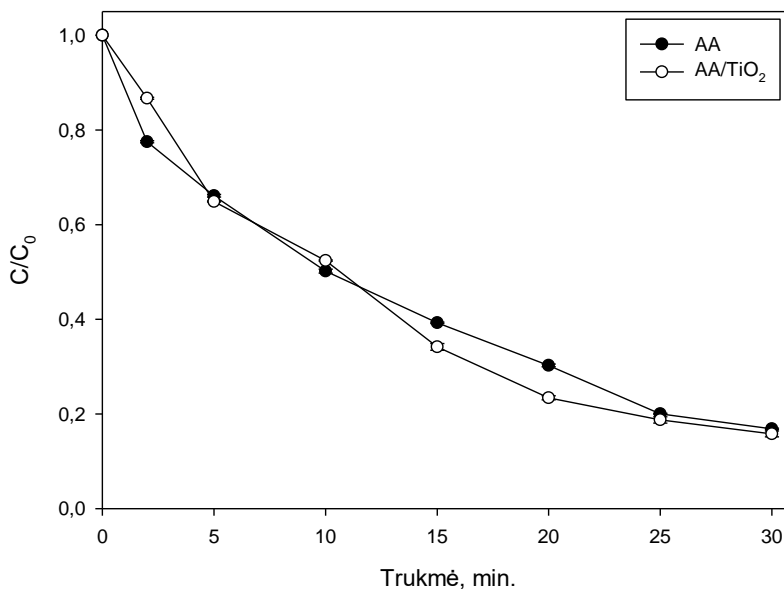
Antrojoje difrakcinėje kreivėje, pirmasis pikas yra ties 25,28 laipsniais (2θ kampas), intensyvumas – 1385, 35 santykinų intensyvumo vienetų. Galima teigti, kad susidariusi titano dioksido kristalinė fazė šiame sorbente - anatazo.

3.3. Tekstilės dažų skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/TiO₂, O₃/AA/TiO₂ ir UV/O₃/AA/TiO₂ sistemose

Kaip jau buvo minėta metodinėje dalyje, paruošto sorbento, skirto vandens valymui katalitinio aktyvumo tyrimai buvo atliekami skaidant tekstilės dažo *Astrazon Basic Red* 20 mg/L. vandeninį tirpalą.

3.3.1. AA ir AA/TiO₂ sorbentų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas

Prieš atliekant pagrindinius tyrimus numatytose skaidymo sistemose, buvo atliekamas nepadengto ir padegto aktyviosios anglies sorbentų adsorbcinis efektyvumo įvertinimas neveikiant jų ultravioletine spinduliuote ir ozonu. Rezultatus galima matyti 21 paveiksle:

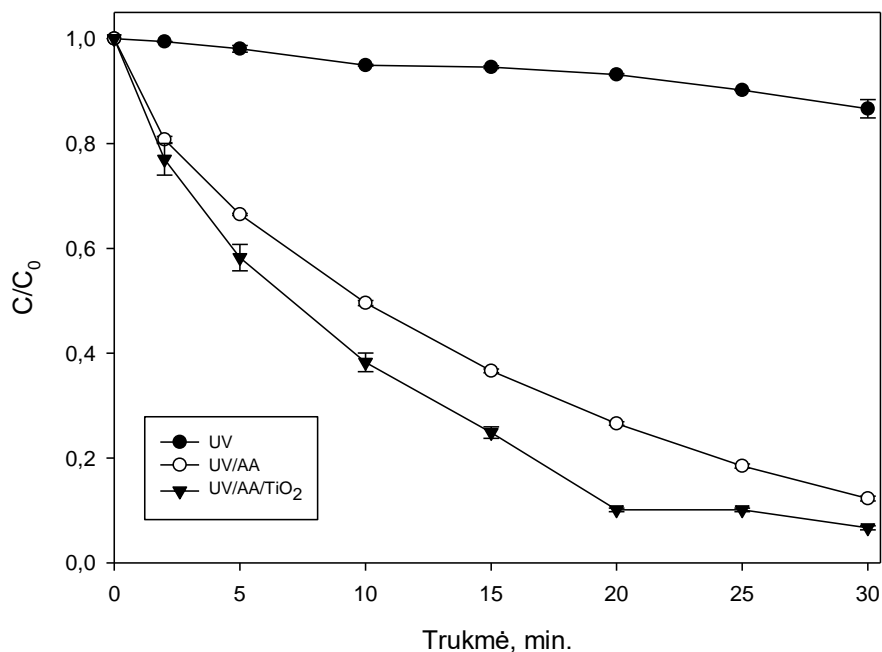


21 pav. AA ir AA/TiO₂ sorbentų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas

Pateiktame grafike matyti, kad abiejų sorbentų teršalo šalinimo efektyvumas praėjus 10 min. nuo proceso pradžios siekia 48 %, o praėjus 30 min. – 83 %. Reikšmingo skirtumo tarp nepadengto ir padengto aktyviosios anglies sorbento nėra. Tai labai svarbi ir teigiama padengto sorbento savybė, parodanti, kad sorbento katalizatoriaus dangos susiformavo kokybiškai. Dažnai padengti sorbentai pasižymi mažesne adsorbcine geba lyginant su nepadengtais sorbentais, nes katalizatoriaus dangos sudarydamos aglomeracinius židinius sumažina sorbento paviršiaus plotą.

3.3.2. *Astrazon Basic Red* skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/TiO₂ sistemoje

Šioje tyrimo dalyje buvo atliekamas nepadengto ir padengto aktyviosios anglies sorbento, teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant sorbentus ultravioletine spinduliuote. Palyginimui buvo atliktas teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant tirpalą tik ultravioletine spinduliuote, nenaudojant sorbentų. Rezultatus galima matyti 22 paveiksle esančiame skaidymo kinetiniame grafike:

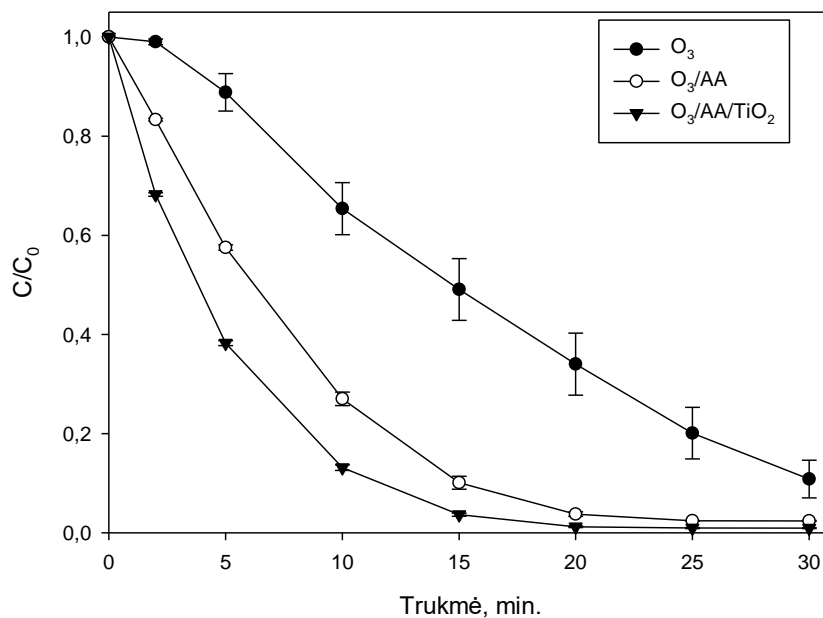


22 pav. *Astrazon Basic Red* skaidymo kinetinis grafikas UV/AA/TiO₂ sistemoje

Iš pateikto grafiko matyti, kad paveikus tirpalą vien ultravioletine spinduliuote, praėjus 10 min. nuo skaidymo pradžios, skaidymo efektyvumas siekia 5 %. Praėjus 30 min. – 13,4 %. Taikant ultravioletinės spinduliuotės ir katalizatoriumi nepadengto aktyviosios anglies sorbento derinį, praėjus 10 min. nuo proceso pradžios, skaidymo efektyvumas išauga iki 50 %, o pasibaigus skaidymui – 88 %. Taikant ultravioletinės spinduliuotės ir katalizatoriumi padengto aktyviosios anglies sorbento derinį, praėjus 10 min. nuo skaidymo proceso pradžios, skaidymo efektyvumas siekia 62 %, o pasibaigus skaidymui, išvalymo efektyvumas siekia 93 %. Nuo skaidymo proceso pradžios praėjus 10 min. katalizatoriumi padengtos aktyviosios sorbentas veikiamas ultravioletine spinduliuote, veikia 12 % efektyviau.

3.3.3. *Astrazon Basic Red* skaidymo efektyvumo įvertinimas $O_3/AA/TiO_2$ sistemoje

Šioje tyrimo dalyje buvo atliekamas nepadengto ir padegto aktyviosios anglies sorbento, teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant sorbentus ozono – oro mišiniu. Palyginimui buvo atliktas teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant tirpalą tik ozono – oro mišiniu. 23 paveiksle pateiktas skaidymo kinetinis grafikas:



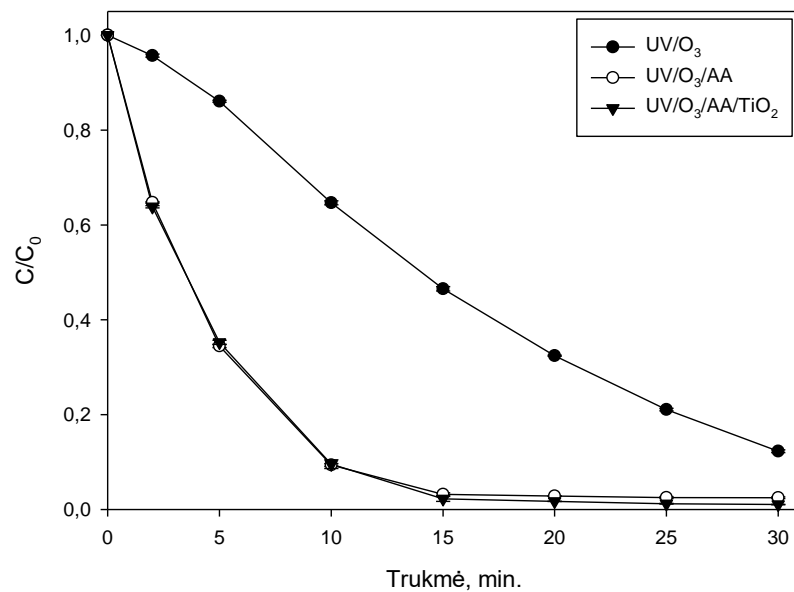
23 pav. *Astrazon Basic Red* skaidymo kinetinis grafikas $O_3/AA/TiO_2$ sistemoje

Veikiant tirpalą vien ozono – oro mišiniu, praėjus 10 min., buvo pasiektas 34,5 % išvalymo efektyvumas, praėjus 30 min., tirpalo koncentracija sumažėjo 89 %. Veikiant tirpalą ozono – oro

mišiniu ir kartu taikant nepadengtos aktyviosios anglies sorbentą, teršalo koncentracija po 10 min. sumažėjo 73 %. (23 % daugiau nei taikant UV/AA), o praėjus visam skaidymo laikui – teršalo koncentracija sumažėjo 98 % (10 % daugiau nei UV/AA). Taikant ozono – oro mišinio ir katalizatoriumi padengto aktyviosios anglies sorbento derinį teršalo skaidymui, pastebėta, kad po 10 min. teršalo koncentracija sumažėjo 87 % (25 % daugiau nei UV/AA/TiO₂; 14 % daugiau nei O₃/AA). Praėjus 30 min. nuo skaidymo proceso pradžios naudojant padengtą sorbentą ir ozono – oro mišinį pasiektas 99 % išvalymo efektyvumas. Nuo skaidymo proceso pradžios praėjus 10 min. katalizatoriumi padengtos aktyviosios sorbentas veikiamas ozono – oro mišiniu, veikia 14 % efektyviau už nepadengtą aktyviosios anglies sorbentą.

3.3.4. *Astrazon Basic Red* skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/O₃/AA/TiO₂ sistemoje

Šioje tyrimo dalyje buvo atliekamas nepadengto ir padengto aktyviosios anglies sorbento, teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant sorbentus ultravioletine spinduliuote ir ozono – oro mišiniu. Palyginimui buvo atliktas teršalo skaidymo efektyvumo įvertinimas veikiant tirpalą tik ultravioletine spinduliuote ir ozono – oro mišiniu, be sorbentų. 24 paveiksle pateiktas skaidymo kinetinis grafikas:



24 pav. *Astrazon Basic Red* skaidymo kinetinis grafikas UV/O₃/AA/TiO₂ sistemoje

Iš pateikto grafiko matyti, kad veikiant tirpalą vien ultravioletinės spinduliuotės ir ozono – oro mišinio deriniu, po 10 min. pasiekiamas 35,3 % skaidymo efektyvumas, o praėjus 30 min. – 87,7 % efektyvumas (nėra reikšmingo skirtumo lyginant su O₃ sistema). Derinant nepadengtos aktyvuotos anglies sorbentą ir UV/O₃, pastebėta, kad praėjus 10 min. nuo skaidymo proceso pradžios teršalo koncentracija sumažėjo 90,6 % (17,6 % didesnis efektyvumas nei sistemoje O₃/AA), o praėjus visam skaidymo laukui efektyvumas pasiekia 97,5 %. Taikant katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies sorbentą kartu su UV/O₃, praėjus 10 min. nuo skaidymo pradžios, teršalo koncentracija sumažėjo 90,4 %. Praėjus 30 min. skaidymo efektyvumas siekia 99 %.

Lyginant šią sistemą su O₃/AA/TiO₂ sistema, galima teigti, kad UV/O₃/AA/TiO₂ sistema veikia efektyviau, nes praėjus 10 min. nuo skaidymo proceso pradžios pasiektas didesnis nei 17 % efektyvumas už O₃/AA/TiO₂ sistemą. Tačiau lyginant katalizatoriaus aktyvavimo efektyvumą tarp šių sistemų, paaiškėjo, kad O₃/AA/TiO₂ sistema yra pranašesnė, nes UV/O₃/AA/TiO₂ sistemoje katalitinis aktyvumas neužfiksuotas. Tai neįprastas ir kol kas nepaaiškinamas pastebėjimas, žinant, kad panašiuose tyrimuose, kur hibridinėse pažangiosios oksidacijos sistemose skaidomi organiniai teršalai (fenolis [34], sulfosalicilo rūgštis [35]), sistema UV/O₃/AA/TiO₂ parodė sinerginę TiO₂ katalizatoriaus, ozonavimo ir ultravioletinės spinduliuotės įtaka teršalų skaidymo efektyvumui.

3 lentelėje galima matyti visų skaidymo sistemų efektyvumo suvestinę:

3 lentelė. *Astrazon Basic Red* skaidymo efektyvumo įvertinimas UV/AA/TiO₂, O₃/AA/TiO₂, UV/O₃/AA/TiO₂ teršalų skaidymo sistemose

	Bendras išvalymo efektyvumas po 10 min. (%)	TiO ₂ katalizatoriaus efektyvumas po 10 min. (%)	Bendras išvalymo efektyvumas po 30 min. (%)
Sistema UV/AA/TiO ₂	62	12	93
Sistema O ₃ /AA/TiO ₂	87	14	99
Sistema UV/O ₃ /AA/TiO ₂	90,4	0	99

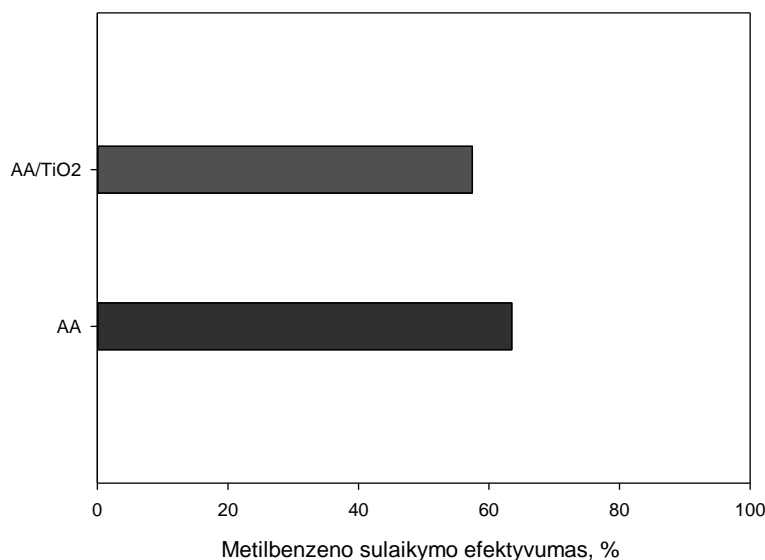
3.4. Lakiųjų organinių junginių sulaikymo efektyvumo įvertinimas naudojant katalizatoriumi padengtą aktyviosios anglies oro filtrą

Lakusis organinis junginys – metilbenzenas į metodinėje dalyje nurodytą lakiųjų organinių junginių skaidymo įrenginį (2.4. poskyris, 13 pav.) buvo tiekiamas švirkštiniu infuziniu siurbliu,

1 ml/ h debitu (tai atitinka $5156,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentraciją). Paruošto sorbento efektyvumas įvertintas sensorių įtampos skaitmeninius duomenis paverčiant į koncentracijos skaitmeninius duomenis naudojant metodinėje dalyje pateiktą matematinę sensorių įtampos ir koncentracijos priklausomybę. Tyrimas buvo atliekamas 10 min.

3.4.1. AA ir AA/TiO₂ sorbentų – oro filtrų adsorbcinis efektyvumo įvertinimas

Panašiai, kaip ir tiriant paruoštų sorbentų efektyvumą vandeninėje terpėje, paruošti oro valymo filtrai iš pradžių buvo įvertinti neveikiant jų pasirinktu aktyvacijos agentu (ozonu). Tokiu būdu buvo įvertinta ir palyginta katalizatoriumi padengto ir nepadengto aktyviosios anglies filtro adsorbcinė geba. Rezultatus galima matyti 25 paveiksle:

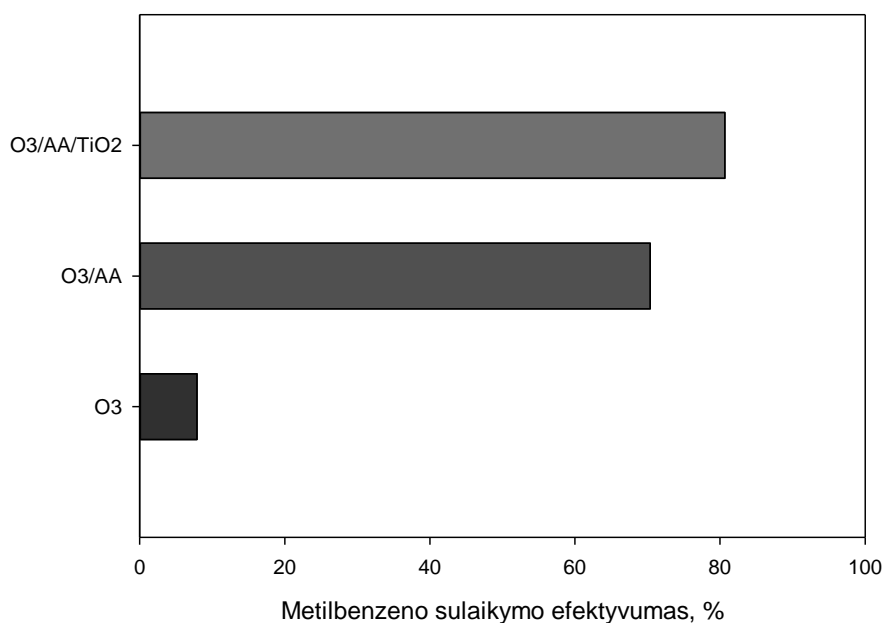


25 pav. AA ir AA/TiO₂ oro filtrų adsorbcinio efektyvumo įvertinimas

Iš pateikto grafiko matyti, kad nepadengtas aktyviosios anglies filtras sulaiko teršalus 63,4 % efektyvumu, o padengtas – 57,4 % efektyvumu (6 % prasčiau už nepadengtą). Šis adsorbcinio efektyvumo skirtumas yra nedidelis ir gali būti paaiškintas tuo, kad padengtas aktyviosios anglies oro filtras turi mažesnę paviršiaus plotą, sąlygota katalizatoriaus dangų netolygiu pasiskirstymu ant sorbento paviršiaus ir dalelių aglomeracijos.

3.4.2. Metilbenzeno skaidymo - sulaikymo efektyvumo įvertinimas $O_3/AA/TiO_2$ sistemoje

Šioje tyrimų dalyje, buvo atliekamas katalizatoriumi nepadengto aktyviosios anglies oro filtro ir katalizatoriumi padengto aktyviosios anglies oro filtro metilbenzeno sulaikymo efektyvumo įvertinimas, kartu taikant ozono – oro mišinį. Palyginimui buvo atliktas metilbenzeno skaidymo tyrimas naudojant vien ozono – oro mišinį. Rezultatus galima matyti 26 paveiksle esančiame grafike:



26 pav. Metilbenzeno sulaikymo efektyvumas $O_3/AA/TiO_2$ sistemoje

Pateiktame grafike matoma, kad ozono – oro mišinio taikymas sumažina metilbenzeno koncentraciją 7,9 %. Taikant ozono – oro mišinio ir katalizatoriumi nepadengtos aktyviosios anglies oro filtro derinį, sulaikymo efektyvumas išauga iki 70,4 %. Taikant katalizatoriumi padengtos aktyviosios anglies ir ozono – oro mišinio darinį, pasiekama, kad metilbenzeno koncentracija sumažėja 80,7 %, o tai 10,3 % efektyviau nei taikant paprastą aktyviosios anglies oro filtrą ozonu veikiamoje sistemoje.

APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę, susipažinta su modifikuotų aktyviosios anglies ir titano dioksido katalizatoriaus sorbentų paruošimo būdais bei pritaikymo galimybėmis skaidant organinius teršalus. Aktyvioji anglis – daug žadanti priemonė titano dioksido katalizatoriui imobilizuoti.
2. Dėl savo efektyvumo ir technologinio paprastumo, titano dioksido katalizatoriaus dangoms ant aktyviosios anglies formuoti buvo pasirinktas zolių gelių metodas. Naudojant titano izopropoksido baveno etanolio tirpalą, titano dioksido dangos buvo suformuotos ant *Norit NRS carbon* aktyviosios anglies, skirtos vandens valymui ir atracitinės kilmės aktyviosios anglies, skirtos oro valymui.
3. Atlikus paruoštų sorbentų mikroskopinių savybių vertinimą paaiškėjo, kad titano dioksido katalizatorius sėkmingai padengė aktyviosios anglies paviršių abiejų tipų sorbentuose. Vandens valymui skirtas sorbentas pasižymėjo itin kokybiškai susiformavusia katalizatoriaus danga, kurioje beveik nepastebėta aglomeracinių židinių, mažinančių sorbento paviršiaus plotą. Oro valymui skirtas sorbentas pasižymėjo šiek tiek prasčiau susiformavusia katalizatoriaus danga, pastebėta, kad kai kuriuose sorbento vietose susiformavo aglomeraciniai židiniai. Charakterizavus vandens valymui skirtą sorbentą, naudojant rentgeno spindulių difrakcinę analizę, paaiškėjo, kad ant šio sorbento susiformavusi titano dioksido kristalinė modifikacija – anatazas (2θ kampas – $25,32^\circ$ laipsniai). Atlikus analogišką rentgeno spindulių difrakcijos analizę su oro valymui skirtu sorbentu, paaiškėjo, kad ant šio sorbento paviršiaus titano dioksido kristalinė fazė – anatazas (2θ kampas – $25,28^\circ$ laipsniai);
4. Tiriant paruošto sorbento gebėjimą šalinti organinius teršalus vandens terpėje, kaip teršalas pasirinktas tekstilės dažas *Astrazon Basic Red*. Atlikus šio dažo vandeninio tirpalo šalinimo eksperimentą naudojant katalizatoriumi padengtą sorbentą paaiškėjo, kad paruoštas sorbentas savo adsorbcine geba nėra prastesnis už nepadengtą sorbentą. Skaidant dažą UV/AA/TiO₂ sistemoje, praėjus 10 min. nuo skaidymo pradžios, katalizatoriumi padengtas aktyviosios anglies sorbentas veikė 12 % efektyviau už nepadengtą sorbentą. O₃/AA/TiO₂ sistemoje po 10 min. skaidymo, katalizatoriumi padengtas sorbentas veikė 14 % efektyviau už nepadengtą sorbentą. Sistemoje UV/O₃/AA/TiO₂ pastebėta katalizatoriaus inaktyvacija (katalizatoriumi padengtas aktyviosios anglies sorbentas savo efektyvumu nesiskyrė nuo nepadengto sorbento).

Tiriant paruošto sorbento gebėjimą šalinti organinius teršalus oro terpėje, kaip teršalas pasirinktas lakusis organinis junginys – metilbenzenas. Atlikus šio junginio šalinimo eksperimentą naudojant katalizatoriumi padengtą aktyviosios anglies oro filtrą paaiškėjo, kad padengtas oro filtras 6 % prasčiau sulaiko metilbenzeną oro srovėje. Paveikus katalizatoriumi padengtą oro filtrą ozono – oro mišiniu pastebėta, kad šiomis sąlygomis padengtas oro filtras veikia 10 % efektyviau už nepadengtą oro filtrą.

REKOMENDACIJOS

1. Kadangi zolių gelių metodas leidžia kurti mišrių katalizatorių dangas, tolimesniems tyrimams rekomenduojama aktyviąją anglį padengti mišriais oksidiniais katalizatoriais $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ ir išbandyti skirtingus šių katalizatorių molinius santykius sintezės tirpale. Katalizatorių mišiniai padidintų fotodegradacinį teršalų skaidymo efektyvumą, nes padidėtų elektronų laidumo juostą. Be to, nors TiO_2 efektyviausias fotokatalizatorius, jis aktyvus tik ultravioletinės spinduliuotės poveikyje, o WO_3 aktyvus ir regimojoje šviesoje ir galėtų labai padidinti teršalų skaidymo efektyvumą taikant jį kartu su TiO_2 ;
2. Šiame tyrime taikant sinerginę $\text{UV/O}_3/\text{AA/TiO}_2$ pažangiosios oksidacijos sistemą, pastebėta titano dioksido katalizatoriaus inaktyvacija. Norint išsiaiškinti šio reiškinio priežastį, tolimesniems tyrimams rekomenduojama atlikti panašius eksperimentus su kitais *Astrazon* grupės tekstilės dažais ir taikyti dujinės chromatografijos kartu su masių spektroskopija analizę ir išsiaiškinti, kokie tarpiniai organinių junginių skilimo produktai susidaro taikant šią sistemą;
3. Lakiesiems organiniams junginiams šalinti oro srovėje, taip pat rekomenduojama taikyti mišrius oksidinius katalizatorius padengtus ant aktyviosios anglies. Vietoje ozono – oro mišinio taikymo rekomenduojama į oro valymo sistemą įmontuoti nedidelį neterminės plazmos reaktorių ir būtinai užtikrinti, kad jame nebūtų sudaromos viršslėginės sąlygos, o atvirkščiai – vakuuminės. Skaidymo – sulaikymo efektyvumui nustatyti rekomenduojama taikyti didesnio jautrumo lakiųjų organinių junginių jutiklius ir kokybinei išlakų analizei – realaus laiko masių spektroskopijos analizę.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] F. M. D. Chequer, G. A. R. De Oliveira, E. R. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. V. B. Zanoni, and D. P. De Oliveira, *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*. 2013.
- [2] C. J. Ogugbue and T. Sawidis, “Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent.,” *Biotechnol. Res. Int.*, vol. 2011, p. 967925, 2011.
- [3] K. Paliokaitė, “TiO₂ KATALIZATORIUMI PADENGTO AKTYVUOTOS ANGLIES PARUOŠIMAS IR JOS SAVYBIŲ TYRIMAS Baigiamasis magistro projektas,” Kauno technologijos universitetas, 2015.
- [4] R. Munter, “Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect,” *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, 2001.
- [5] “Lakūs organiniai junginiai - aplinka.lt.” [Online]. Available: <https://aplinka.lt/lakus-organiniai-junginiai>. [Accessed: 21-May-2016].
- [6] S. Król, B. Zabiegała, and J. Namieśnik, “Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 9, pp. 1101–1112, 2010.
- [7] S. Pitkääho, S. Ojala, T. Maunula, A. Savimäki, T. Kinnunen, and R. L. Keiski, “Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 3–4, pp. 395–403, 2011.
- [8] I. Stasiulaitienė, D. Martuzevicius, V. Abromaitis, M. Tichonovas, J. Baltrusaitis, R. Brandenburg, A. Pawelec, and A. Schwock, “Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies,” *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 1804–1812, 2015.
- [9] E. F. Mohamed, “Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation,” p. 208, 2011.
- [10] “Adsorption Isotherm and its Types | Chemistry Learning.” [Online]. Available: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>. [Accessed: 14-May-2016].
- [11] G. Li Puma, A. Bono, and J. G. Collin, “Preparation of titanium dioxide photocatalyst

- loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 209–219, 2008.
- [12] A. Perrard and C. Descorme, “Chemosphere Static and dynamic adsorption studies of PolyChloroBiphenyls (PCBs) over activated carbons,” *Chemosphere*, vol. 145, pp. 528–534, 2016.
- [13] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [14] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [15] B. Ohtani, “Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 4, pp. 157–178, 2010.
- [16] S. Ostachavičiūtė, “WO₃, Se-WO₃ IR TiO₂/WO₃ FOTOKATALIZATORIŲ SINTEZĖ, STRUKTŪRA IR AKTYVUMAS,” 2014.
- [17] J. Arana, J. M. Dona-Rodriguez, E. Tello Rendon, C. Garriga I Cabo, O. Gonzalez-Diaz, J. A. Herrera-Melian, J. Perez-Pena, G. Colon, and J. A. Navio, “TiO₂ activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 44, no. 2, pp. 161–172, 2003.
- [18] Y. Hu and C. Yuan, “Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols,” *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 3–4, pp. 563–568, 2005.
- [19] Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, “Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition,” *Catal. Today*, vol. 68, no. 1–3, pp. 173–182, 2001.
- [20] X. Zhang, M. Zhou, and L. Lei, “Enhancing the concentration of TiO₂ photocatalyst on the external surface of activated carbon by MOCVD,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 11, pp. 1899–1904, 2005.
- [21] A. Kareiva, *Neorganinės chemijos rinktiniai skyriai | KTU e-knygos internetu. Elektroninės knygos*. UAB TEV, 2012.
- [22] “Scanning Electron Microscopy (SEM).” [Online]. Available: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Accessed: 18-May-2016].

- [23] R. Makuška, *Polimerų tyrimo metodai | KTU e-knygos internetu. Elektroninės knygos*. UAB TEV, 2011.
- [24] “corrosionandsurfacetchnology.dk.” [Online]. Available: <http://www.corrosionandsurfacetchnology.dk/page12.html>. [Accessed: 18-May-2016].
- [25] Sigitas Tamulevičius ir Mindaugas Andrulevičius, *Medžiagų analizės metodai | KTU e-knygos internetu. Elektroninės knygos*. e.knyga, 2007.
- [26] A. Bulkšas, “Rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo kvarco kristalo struktūros defektų,” Šiaulių universitetas, 2007.
- [27] D. Girdzevičius, “Nestechiometrinio titano oksido, gauto vandens garų plazmoje, elektrinių savybių tyrimas,” Vytauto Didžiojo universitetas, 2012.
- [28] “Powder X-ray Diffraction - Chemwiki.” [Online]. Available: http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/Powder_X-ray_Diffraction. [Accessed: 18-May-2016].
- [29] A. R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. 2012.
- [30] W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Organic Chemicals*. 2009.
- [31] M. Tichonovas, E. Krugly, V. Racys, R. Hippler, V. Kauneliene, I. Stasiulaitiene, and D. Martuzevicius, “Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 9–19, 2013.
- [32] “Toluene | C7H8 | ChemSpider.” [Online]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1108.html>. [Accessed: 26-May-2016].
- [33] K. Abedi, F. Ghorbani-Shahna, B. Jaleh, A. Bahrami, R. Yarahmadi, R. Haddadi, and M. Gandomi, “Decomposition of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) using NTP coupled with TiO₂/GAC, ZnO/GAC, and TiO₂-ZnO/GAC in a plasma-assisted catalysis system,” *J. Electrostat.*, vol. 73, pp. 80–88, 2015.
- [34] H. Suzuki, S. Araki, and H. Yamamoto, “Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water,” *J. Water Process Eng.*, vol. 7, pp. 54–60, 2015.
- [35] S. Tong, D. Xie, H. Wei, and W. Liu, “Degradation of Sulfosalicylic Acid by O₃/UV O₃/TiO₂/UV, and O₃/V-O/TiO₂: A Comparative Study,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 27, no. 3, pp. 233–238, 2005.

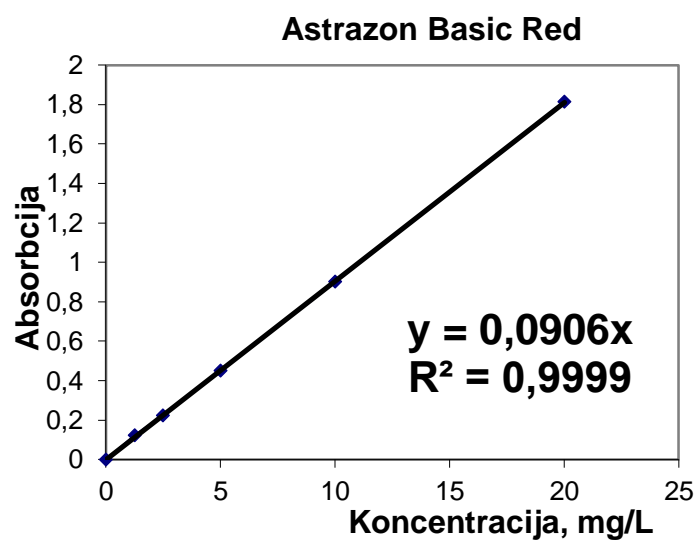
PADĖKA

Noriu padėkoti KTU Aplinkosaugos technologijos katedros dėstytojams ir kolegoms, kurie per magistrantūros studijų metus padėjo man mokytis ir rengti šį magistrinį projektą.

Taip pat dėkoju Aplinkosaugos technologijos katedros doktorantams Martynui Tichonovui, Rūtai Sidaravičiūtei, Daliai Buivydienei ir Dariui Čiužui už tiesioginę pagalbą ir išsakytus reikšmingus pasiūlymus.

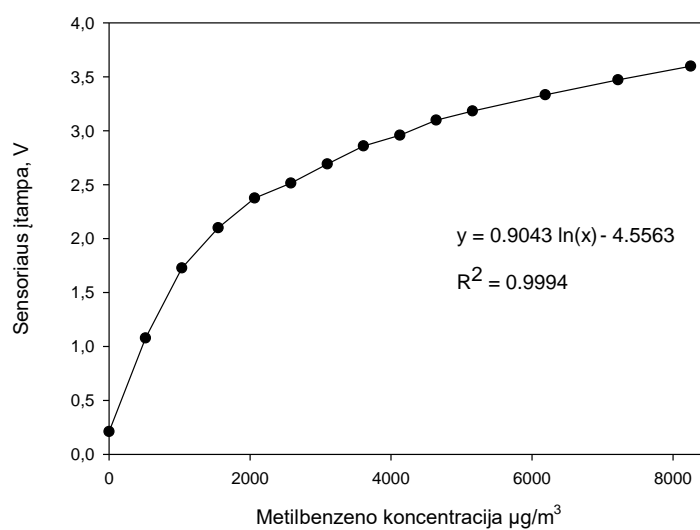
PRIEDAI

1 PRIEDAS



Astrazon Basic Red spektrofotometrinė kalibracinė kreivė

2 PRIEDAS



LOJ sensorių įtampos priklausomybė nuo metilbenzeno koncentracijos

3 PRIEDAS

Katalizatoriumi nepadengto sorbento adsorbcinio efektyvumo įvertinimas (*Astrazon Basic Red 20 mg/L*)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,591	1,590	1,588	1,590	0,002
2	1,232	1,230	1,235	1,232	0,003
5	1,048	1,050	1,055	1,051	0,004
10	0,791	0,800	0,802	0,798	0,006
15	0,622	0,625	0,625	0,624	0,002
20	0,477	0,481	0,485	0,481	0,004
25	0,317	0,318	0,320	0,318	0,002
30	0,266	0,270	0,268	0,268	0,002

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	17,56	17,55	17,53	17,55	0,017
2	13,60	13,58	13,63	13,60	0,028
5	11,57	11,59	11,64	11,60	0,040
10	8,73	8,83	8,85	8,80	0,065
15	6,87	6,90	6,90	6,89	0,019
20	5,26	5,31	5,35	5,31	0,044
25	3,50	3,51	3,53	3,51	0,017
30	2,94	2,98	2,96	2,96	0,022

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,774	0,774	0,778	0,775	0,002
5	0,659	0,660	0,664	0,661	0,003
10	0,497	0,503	0,505	0,502	0,004
15	0,391	0,393	0,394	0,393	0,001
20	0,300	0,303	0,305	0,303	0,003
25	0,199	0,200	0,202	0,200	0,001
30	0,167	0,170	0,169	0,169	0,001

Katalizatoriumi padengto sorbento (AA/TiO₂) adsorbcinio efektyvumo įvertinimas
(Astrazon Basic Red 20 mg/L)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,735	1,740	1,750	1,742	0,008
2	1,500	1,510	1,520	1,510	0,010
5	1,124	1,130	1,137	1,130	0,007
10	0,909	0,910	0,920	0,913	0,006
15	0,580	0,595	0,610	0,595	0,015
20	0,400	0,405	0,418	0,408	0,009
25	0,314	0,325	0,340	0,326	0,013
30	0,263	0,275	0,287	0,275	0,012

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	19,15	19,21	19,32	19,22	0,084
2	16,56	16,67	16,78	16,67	0,110
5	12,41	12,47	12,55	12,48	0,072
10	10,03	10,04	10,15	10,08	0,067
15	6,40	6,57	6,73	6,57	0,166
20	4,42	4,47	4,61	4,50	0,103
25	3,47	3,59	3,75	3,60	0,144
30	2,90	3,04	3,17	3,04	0,132

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,865	0,868	0,869	0,867	0,002
5	0,648	0,649	0,650	0,649	0,001
10	0,524	0,523	0,526	0,524	0,001
15	0,334	0,342	0,349	0,342	0,007
20	0,231	0,233	0,239	0,234	0,004
25	0,181	0,187	0,194	0,187	0,007
30	0,152	0,158	0,164	0,158	0,006

5 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,816	1,811	1,813	1,813	0,003
2	1,806	1,8	1,803	1,803	0,003
5	1,77	1,788	1,777	1,778	0,009
10	1,721	1,722	1,722	1,722	0,001
15	1,713	1,718	1,715	1,715	0,003
20	1,688	1,69	1,69	1,689	0,001
25	1,637	1,634	1,635	1,635	0,002
30	1,542	1,601	1,57	1,571	0,030

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	20,04	19,99	20,01	20,01	0,028
2	19,93	19,87	19,90	19,90	0,033
5	19,54	19,74	19,61	19,63	0,100
10	19,00	19,01	19,01	19,00	0,006
15	18,91	18,96	18,93	18,93	0,028
20	18,63	18,65	18,65	18,65	0,013
25	18,07	18,04	18,05	18,05	0,017
30	17,02	17,67	17,33	17,34	0,326

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,994	0,994	0,994	0,994	0,000
5	0,975	0,987	0,980	0,981	0,006
10	0,948	0,951	0,950	0,949	0,002
15	0,943	0,949	0,946	0,946	0,003
20	0,930	0,933	0,932	0,932	0,002
25	0,901	0,902	0,902	0,902	0,000
30	0,849	0,884	0,866	0,866	0,017

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote, kartu su nepadengtu aktyviosios anglies sorbentu (UV/AA)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,673	1,673	1,68	1,675	0,004
2	1,358	1,34	1,362	1,353	0,012
5	1,112	1,109	1,12	1,114	0,006
10	0,83	0,821	0,841	0,831	0,010
15	0,61	0,608	0,622	0,613	0,008
20	0,443	0,44	0,453	0,445	0,007
25	0,305	0,305	0,318	0,309	0,008
30	0,202	0,2	0,215	0,206	0,008

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	18,47	18,47	18,54	18,49	0,045
2	14,99	14,79	15,03	14,94	0,129
5	12,27	12,24	12,36	12,29	0,063
10	9,16	9,06	9,28	9,17	0,111
15	6,73	6,71	6,87	6,77	0,084
20	4,89	4,86	5,00	4,92	0,075
25	3,37	3,37	3,51	3,41	0,083
30	2,23	2,21	2,37	2,27	0,090

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,812	0,801	0,811	0,808	0,006
5	0,665	0,663	0,667	0,665	0,002
10	0,496	0,491	0,501	0,496	0,005
15	0,365	0,363	0,370	0,366	0,004
20	0,265	0,263	0,270	0,266	0,003
25	0,182	0,182	0,189	0,185	0,004
30	0,121	0,120	0,128	0,123	0,005

7 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote, kartu su katalizatoriumi padengtu aktyviosios anglies sorbentu (UV/AA/TiO₂)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,697	1,8	1,8	1,766	0,059
2	1,366	1,35	1,36	1,359	0,008
5	1,038	1,02	1,025	1,028	0,009
10	0,684	0,67	0,67	0,675	0,008
15	0,443	0,434	0,438	0,438	0,005
20	0,295	0,281	0,282	0,286	0,008
25	0,178	0,177	0,18	0,178	0,002
30	0,121	0,115	0,118	0,118	0,003

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	18,73	19,87	19,87	19,49	0,656
2	15,08	14,90	15,01	15,00	0,089
5	11,46	11,26	11,31	11,34	0,103
10	7,55	7,40	7,40	7,45	0,089
15	4,89	4,79	4,83	4,84	0,050
20	3,26	3,10	3,11	3,16	0,086
25	1,96	1,95	1,99	1,97	0,017
30	1,34	1,27	1,30	1,30	0,033

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,805	0,750	0,756	0,770	0,030
5	0,612	0,567	0,569	0,583	0,025
10	0,403	0,372	0,372	0,383	0,018
15	0,261	0,241	0,243	0,248	0,011
20	0,105	0,098	0,100	0,101	0,003
25	0,105	0,098	0,100	0,101	0,003
30	0,071	0,064	0,066	0,067	0,004

8 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ozonu

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,800	1,770	1,790	1,787	0,015
2	1,773	1,764	1,770	1,769	0,005
5	1,527	1,634	1,600	1,587	0,055
10	1,095	1,259	1,150	1,168	0,083
15	0,768	0,976	0,885	0,876	0,104
20	0,498	0,711	0,612	0,607	0,107
25	0,296	0,461	0,318	0,358	0,090
30	0,159	0,269	0,151	0,193	0,066

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	19,87	19,54	19,76	19,72	0,169
2	19,57	19,47	19,54	19,53	0,051
5	16,85	18,04	17,66	17,52	0,603
10	12,09	13,90	12,69	12,89	0,921
15	8,48	10,77	9,77	9,67	1,151
20	5,50	7,85	6,75	6,70	1,176
25	3,27	5,09	3,51	3,96	0,989
30	1,75	2,97	1,67	2,13	0,728

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,985	0,997	0,989	0,990	0,006
5	0,848	0,923	0,894	0,888	0,038
10	0,608	0,711	0,642	0,654	0,052
15	0,427	0,551	0,494	0,491	0,062
20	0,277	0,402	0,342	0,340	0,063
25	0,164	0,260	0,178	0,201	0,052
30	0,088	0,152	0,084	0,108	0,038

9 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ozonu, kartu su nepadengtu aktyviosios anglies sorbentu (O₃/AA)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,622	1,63	1,65	1,634	0,014
2	1,35	1,355	1,38	1,362	0,016
5	0,928	0,933	0,96	0,940	0,017
10	0,421	0,432	0,471	0,441	0,026
15	0,145	0,16	0,19	0,165	0,023
20	0,054	0,06	0,07	0,061	0,008
25	0,04	0,039	0,04	0,040	0,001
30	0,04	0,039	0,038	0,039	0,001

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	17,90	17,99	18,21	18,04	0,159
2	14,90	14,96	15,23	15,03	0,177
5	10,24	10,30	10,60	10,38	0,190
10	4,65	4,77	5,20	4,87	0,290
15	1,60	1,77	2,10	1,82	0,253
20	0,60	0,66	0,77	0,68	0,089
25	0,44	0,43	0,44	0,44	0,006
30	0,44	0,43	0,42	0,43	0,011

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,832	0,831	0,836	0,833	0,003
5	0,572	0,572	0,582	0,575	0,006
10	0,260	0,265	0,285	0,270	0,014
15	0,089	0,098	0,115	0,101	0,013
20	0,033	0,037	0,042	0,038	0,005
25	0,025	0,024	0,024	0,024	0,000
30	0,025	0,024	0,023	0,024	0,001

10 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ozonu, kartu su katalizatoriumi padengtu aktyviosios anglies sorbentu (O₃/AA/TiO₂)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,782	1,79	1,795	1,789	0,007
2	1,223	1,219	1,22	1,221	0,002
5	0,692	0,68	0,681	0,684	0,007
10	0,246	0,23	0,23	0,235	0,009
15	0,071	0,06	0,065	0,065	0,006
20	0,02	0,02	0,025	0,022	0,003
25	0,018	0,018	0,015	0,017	0,002
30	0,017	0,018	0,015	0,017	0,002

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	19,67	19,76	19,81	19,75	0,072
2	13,50	13,45	13,47	13,47	0,023
5	7,64	7,51	7,52	7,55	0,073
10	2,72	2,54	2,54	2,60	0,102
15	0,78	0,66	0,72	0,72	0,061
20	0,22	0,22	0,28	0,24	0,032
25	0,20	0,20	0,17	0,19	0,019
30	0,19	0,20	0,17	0,18	0,017

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,686	0,681	0,680	0,682	0,004
5	0,388	0,380	0,379	0,383	0,005
10	0,138	0,128	0,128	0,132	0,006
15	0,040	0,034	0,036	0,037	0,003
20	0,011	0,011	0,014	0,012	0,002
25	0,010	0,010	0,008	0,010	0,001
30	0,010	0,010	0,008	0,009	0,001

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote ir ozonu

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,713	1,700	1,720	1,711	0,010
2	1,633	1,630	1,650	1,638	0,011
5	1,478	1,460	1,480	1,473	0,011
10	1,100	1,105	1,115	1,107	0,008
15	0,791	0,788	0,809	0,796	0,011
20	0,554	0,550	0,560	0,555	0,005
25	0,366	0,355	0,360	0,360	0,006
30	0,212	0,203	0,215	0,210	0,006

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	18,91	18,76	18,98	18,89	0,112
2	18,02	17,99	18,21	18,08	0,119
5	16,31	16,11	16,34	16,25	0,122
10	12,14	12,20	12,31	12,21	0,084
15	8,73	8,70	8,93	8,79	0,125
20	6,11	6,07	6,18	6,12	0,056
25	4,04	3,92	3,97	3,98	0,061
30	2,34	2,24	2,37	2,32	0,069

C/C ₀					
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,953	0,959	0,959	0,957	0,003
5	0,863	0,859	0,860	0,861	0,002
10	0,642	0,650	0,648	0,647	0,004
15	0,462	0,464	0,470	0,465	0,005
20	0,323	0,324	0,326	0,324	0,001
25	0,214	0,209	0,209	0,211	0,003
30	0,124	0,119	0,125	0,123	0,003

12 PRIEDAS

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote ir ozonu, kartu su nepadengtu aktyviosios anglies sorbentu (UV/O₃/AA)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,76	1,76	1,765	1,762	0,003
2	1,137	1,14	1,145	1,141	0,004
5	0,6	0,61	0,611	0,607	0,006
10	0,165	0,17	0,16	0,165	0,005
15	0,059	0,06	0,05	0,056	0,006
20	0,05	0,05	0,049	0,050	0,001
25	0,046	0,046	0,04	0,044	0,003
30	0,045	0,046	0,04	0,044	0,003

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	19,43	19,43	19,48	19,44	0,032
2	12,55	12,58	12,64	12,59	0,045
5	6,62	6,73	6,74	6,70	0,067
10	1,82	1,88	1,77	1,82	0,055
15	0,65	0,66	0,55	0,62	0,061
20	0,55	0,55	0,54	0,55	0,006
25	0,51	0,51	0,44	0,49	0,038
30	0,50	0,51	0,44	0,48	0,035

C/C ₀					
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,646	0,648	0,649	0,647	0,001
5	0,341	0,347	0,346	0,345	0,003
10	0,094	0,097	0,091	0,094	0,003
15	0,034	0,034	0,028	0,032	0,003
20	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
25	0,026	0,026	0,023	0,025	0,002
30	0,026	0,026	0,023	0,025	0,002

Sintetinių nuotekų (*Astrazon Basic Red* 20 mg/L) skaidymas ultravioletine spinduliuote ir ozonu, kartu su katalizatoriumi padengtu aktyviosios anglies sorbentu (O₃/AA/TiO₂)

ABS	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,755	1,770	1,760	1,762	0,008
2	1,125	1,130	1,120	1,125	0,005
5	0,627	0,620	0,615	0,621	0,006
10	0,180	0,175	0,150	0,168	0,016
15	0,048	0,040	0,030	0,039	0,009
20	0,030	0,030	0,030	0,030	0,000
25	0,022	0,020	0,022	0,021	0,001
30	0,018	0,018	0,019	0,018	0,001

C, mg/L	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	19,37	19,54	19,43	19,44	0,084
2	12,42	12,47	12,36	12,42	0,055
5	6,92	6,84	6,79	6,85	0,067
10	1,99	1,93	1,66	1,86	0,177
15	0,53	0,44	0,33	0,43	0,100
20	0,33	0,33	0,33	0,33	0,000
25	0,24	0,22	0,24	0,24	0,013
30	0,20	0,20	0,21	0,20	0,006

C/C ₀	Bandymai				
Trukmė, min.	I	II	III	Vidurkis	Standartinis nuokrypis
0	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000
2	0,641	0,638	0,636	0,639	0,002
5	0,357	0,350	0,349	0,352	0,004
10	0,103	0,099	0,085	0,096	0,009
15	0,027	0,023	0,017	0,022	0,005
20	0,017	0,017	0,017	0,017	0,000
25	0,013	0,011	0,013	0,012	0,001
30	0,010	0,010	0,011	0,010	0,000

Metilbenzeno sulaikymo – skaidymo rezultatai

Įtampa, V		Koncentracija $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Efektyvumas, %
2,31	AA	2107,32	AA	59,13
3,13	O ₃	4921,89	O ₃	4,55
2,05	AA + O ₃	1527,41	AA + O ₃	70,38
2,22	AA/TiO ₂	1842,00	AA/TiO ₂	64,28
1,88	AA/TiO ₂ + O ₃	1250,35	AA/TiO ₂ + O ₃	75,75