



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Bimetalinio Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas RB5 dažų pašalinimui iš nuotekų

Baigiamasis magistro projektas

Agnė Keselytė

Projekto autorė

prof. Gintaras Denafas

Vadovas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Bimetalinio Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas RB5 dažų pašalinimui iš nuotekų

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Agnė Keselytė

Projekto autorė

prof. Gintaras Denafas

Vadovas

m. d. Darius Čiužas

Recenzentas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Agnė Keselytė

Bimetalinio Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas RB5 dažų pašalinimui iš nuotekų

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Agnė Keselytė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Keselytė Agnė „Bimetalinio Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas RB5 dažų pašalinimui iš nuotekų“ Magistro baigiamasis projektas vadovas prof. Gintaras Denafas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: bimetalinis katalizatorius, verdančio sluoksnio kristalizacija, heterogeninė Fentono tipo sistema, azo dažiklis, Reaktyvioji Juoda 5 (RB5).

Kaunas, 2024. 66 p.

Santrauka

Šiame darbe pateikiamas naujas būdas organinių teršalų šalinimui iš tekstilės pramonės nuotekų. Pasitelkiant tvarumo ir žiedinės ekonomikos principus, tyrime siekiama panaudoti Ni-Fe bimetalinį katalizatorių, susintetintą naudojant verdančio sluoksnio kristalizacijos (VSK) reaktorių iš puslaidininkų pramonės nuotekų. Bimetalinis katalizatorius naudojamas heterogeniniame Fentono tipo procese seikiant padaryti procesą kuo efektyvesnį bei skirtą reaktyviosios juodosios 5 (RB5) dažiklio pašalinimui iš nuotekų. Atliekant išsamų tyrimą, įskaitant katalizatorių sintezę, charakterizavimą ir teršalų pašalinimo efektyvumo vertinimą, buvo nustatyti pagrindiniai katalizatoriaus veikimo mechanizmai.

Rezultatai rodo, kad Ni-Fe katalizatorius su specifiniu 3:1 moliniu santykiu yra veiksmingas, o jo efektyvumas yra optimalus, kai pradinis reakcijos pH_i yra 6,5. Charakterizavimo metodai, tokie kaip SEM, XRD, FTIR ir XPS, atskleidžia unikalią porėtą struktūrą, atitinkančią Ni-Fe sluoksnuotą dvigubą hidroksidą, o tai patvirtina jog katalizatorius gali būti pritaikytas heterogeninėje Fentono tipo reakcijoje. Be to, nustatyta, kad tokie parametrai kaip H₂O₂ koncentracija ir katalizatoriaus kiekis yra esminiai veiksniai, turintys įtakos RB5 pašalinimo efektyvumui. Naudojant 1 g/l Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus ir 1 mM H₂O₂ ir 100 mg/L RB5 per 90 min. buvo dekolorizuota 86,4 % RB5 ir pašalinta 82,6 % BOA.

Tyrime toliau nagrinėjamas UVC spinduliuotės potencialas katalizei pagerinti, rodantis jos reikšmingą poveikį dekolORIZacijai, kuri pagerėjo 12,4 %, ir neigiamą poveikį BOA pašalinimui. Struktūriniai katalizatoriaus pokyčiai, pradėjus reakciją skirtingomis pH_i sąlygomis, rodo jo nevienodą stabilumą. Taip pat, pagrindiniai RB5 pašalinimo mechanizmai rodo, jog adsorbcijos efektas galimai užgožia oksidacijos procesą, kai pH_i 6,5. Geriausiai adsorbcijos procesą apibūdina Lengmiūro adsorbcijos izoterma su K_L verte - 0,91 mg/l.

Apskaičiavus pirmojo ir antrojo laipsnio kinetines konstantas įvairiomis sąlygomis, apimančiomis skirtingas pH reikšmes, H₂O₂ koncentracijas ir skirtingas katalizatoriaus dozes, nustatyta, kad antrojo laipsnio kinetinės konstantos geriausiai atitinka reakcijų modelius. Pirmojo laipsnio kinetika geriausiai tiko tik vienu atveju, kai Ni-Fe katalizatorius, H₂O₂ ir UVC buvo naudojami vienu metu.

Taigi, šis tyrimas prisideda prie tvarių nuotekų valymo technologijų pažangos ir siūlo perspektyvų tekstilės ir puslaidininkų pramonės nuotekų keliamų problemų sprendimą. Naudojant pramonines atliekas ir taikant naujausius metodus, siekiama tausoti išteklius ir pašalinti aplinkai kenksmingus teršalus.

Keselytė Agnė “Bimetallic Ni-Fe catalyst application for RB5 removal of wastewater”. Master's Final Degree Project prof. Gintaras Denafas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: bimetallic catalyst, fluidized bed crystallization, heterogenous Fenton-like system, azodye, Reactive Black 5 (RB5).

Kaunas, 2024. 66 p.

Summary

This study presents a novel approach to addressing the persistent challenge of organic pollutant removal from textile industry wastewater. Leveraging the principles of sustainability and circular economy, the study focuses on utilizing Ni-Fe bimetallic catalysts recovered from semiconductor industry wastewater to enhance the heterogenous Fenton-like process for Reactive Black 5 (RB5) dye degradation. Through a comprehensive investigation, including catalyst synthesis by using fluidized bed crystallization (FBC) reactor, characterization of the catalyst structure, and performance evaluation, key insights are garnered.

Results demonstrate the efficacy of a Ni-Fe catalyst with a specific 3:1 molar ratio, exhibiting optimal performance at initial reaction pH_i of 6,5. Characterization techniques such as SEM, XRD, FTIR and XPS reveal a unique porous structure consistent with Ni-Fe layered double hydroxide, confirming the catalyst's suitability for the intended application. Moreover, operational parameters such as hydrogen peroxide concentration and catalyst dosage are identified as crucial factors influencing RB5 removal efficiency. Using 1 g/L of Ni-Fe bimetallic catalyst, 1 mM of H₂O₂ and 100 mg/L of RB5 in 90 min. 86,4 % of it was decolorized and 82,6 % of TOC was removed.

The study further explores the potential of UVC radiation to enhance catalysis, highlighting its significant impact on decolorization by improving it 12,4 % and negative effect on TOC removal. Structural changes in the catalyst under varying pH conditions underscore its adaptability to different wastewater compositions. Mechanistic insights elucidate the dominance of adsorption over oxidation at pH_i 6,5, offering valuable guidance for process optimization. Langmuir adsorption isotherm with a K_L value of 0,91 mg/L was observed which fit to the model best.

Following the comprehensive determination of first and second-order kinetic constants across diverse conditions encompassing varying pH_i levels, H₂O₂ concentrations, and catalyst dosages, it was ascertained that second-order kinetics consistently provides the most robust model fit. First-order kinetics exhibited the most favorable agreement solely in a specific scenario where the catalyst, H₂O₂, and UVC were applied.

Overall, this research contributes to the advancement of sustainable wastewater treatment technologies, offering a promising solution to the challenges posed by textile and semiconductors industries effluents. Through the utilization of industrial waste materials and the implementation of inventive approaches, the research embodies a shift in perspective towards resource conservation and environmental responsibility in managing wastewater.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	15
1.1. Vandens užterštumas	15
1.1.1. Vandens užterštumas tekstilės pramonėje	15
1.1.2. Vandens užterštumas puslaidininkų ir galvanizavimo pramonėje	16
1.1.3. Užterštumas nikelio ir jo atgavimas	17
1.2. Įprasti vandens valymo būdai	17
1.3. Pažangiosios oksidacijos procesai (POP).....	18
1.4. Fentono procesas	21
1.4.1. Fentono tipo procesai	22
1.4.2. Svarbiausi Fentono ir Fentono tipo reakcijų parametrai	24
1.4.3. Fentono tipo procesų modifikacijos	25
1.5. Bimetalinė sistema.....	27
1.5.1. Bimetalinių sistemų tipai.....	28
1.5.2. Bimetalinių katalizatorių sintezės būdai.....	29
1.5.3. Bimetalinių katalizatorių pritaikymas organinių teršalų šalinimui	31
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	32
2. Tyrimo metodai	33
2.1. Tyrimo planas.....	33
2.2. Reagentai	34
2.2.1. Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus sintezei reikalingos medžiagos	34
2.2.2. Fentono tipo ir foto-Fentono tipo procesams reikalingos medžiagos.....	34
2.3. Fe/Ni bimetalinio katalizatoriaus sintezė	35
2.4. Katalizatoriaus paruošimas naudojimui	36
2.5. Įprastinė Fentono tipo sistema.....	36
2.6. Foto-Fentono tipo sistema	37
2.7. Analizės metodai	37
2.7.1. Skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM).....	37
2.7.2. Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDS).....	38
2.7.3. Induktyviai susietos plazmos spektroskopija (ICP)	38
2.7.4. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD)	38
2.7.5. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS).....	38
2.7.6. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija	39
2.7.7. UV-VIS spektrofotometrinė analizė	39
2.7.8. Bendro organinės anglies (BOA) analizė.....	39
2.7.9. Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija (EPR).....	39
3. Rezultatai.....	40
3.1. Katalizatoriaus sintezė naudojant VSK reaktorių.....	40
3.2. Metalų santykio įtaką	40
3.2.1. pH įtaka skirtingo metalų santykio junginiams	41
3.3. Pasirinkto katalizatoriaus charakterizavimas	43

3.4. Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas heterogeninėje Fentono tipo sistemoje RB5 dažų pašalinimui	46
3.4.1. RB5 koncentracijos įtaka pašalinimo efektyvumui	47
3.4.2. Pradinio pH įtaka reakcijos efektyvumui	48
3.4.3. H ₂ O ₂ koncentracijos įtaka RB5 pašalinimo efektyvumui.....	50
3.4.4. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka RB5 pašalinimo efektyvumui.....	51
3.5. UVC efektas RB5 pašalinimui	53
3.6. Aktyviųjų deguonies formų susidarymas	54
3.7. Adsorbcijos efektas	55
3.8. Tyrimo vystymas	58
Išvados	59
Literatūros sąrašas	60

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Bendros RB5 dažiklio savybės [10].....	15
2 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekis galvanikos pramonės nuotekose mg/L, sunkiųjų metalų toksiškumas bei jų maksimalus leistinas koncentracijos lygis pagal WHO [11].....	16
3 lentelė. POP metodai, jų veikimo principai, privalumai bei trūkumai.	19
4 lentelė. POP metodai, jų veikimo principai, privalumai bei trūkumai (3 lentelės tęsinys)	20
5 lentelė. Bimetalinių katalizatorių sintezės būdai ir jų palyginimas	29
6 lentelė. Bimetalinių katalizatorių sintezės būdai ir jų palyginimas (5 lentelės tęsinys).....	30
7 lentelė. Nikelio ir geležies koncentracija pradinuose tirpaluose ir reali jų koncentracija esanti dalelėje, bei apskaičiuotas molinis metalų santykis esantis dalelėje.....	40
8 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k) ir determinacijos koeficientai (R^2) bei pusės gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) reikšmės apskaičiuotos skirtingoms H_2O_2 koncentracijoms.	51
9 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k) ir determinacijos koeficientai (R^2) bei pusės gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) reikšmės apskaičiuotos skirtingoms katalizatoriaus koncentracijoms.	52
10 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k), determinacijos koeficientai (R^2) bei pusės gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) RB5 dekontaminacijos ir BOA pašalinimo efektyvumui įvertinti naudojant UVC spinduliuotę ir be jos.	54
11 lentelė. EDS analizės metu gauta tiksli katalizatoriaus elementinė sudėtis prieš ir po reakcijos, kai pH: 6,5.....	56

Paveikslų sąrašas

1 pav. RB5 dažiklio struktūra [10]	16
2 pav. Skirtingų geležies junginių panaudojimas į Fentoną panašiam procese [18][20].....	22
3 pav. Bimetalinių junginių struktūros: A – lydiniai; B – intermetalinė struktūra; C – subklasteriai; D – šerdies apvalkalo struktūra; E ir F – kelių šerdžių struktūros, padengtos viena apvalkalo medžiaga. Geltona ir raudona spalvos vaizduoja du skirtingus metalus [29].....	28
4 pav. Tyrimo planas	33
5 pav. Verdančio sluoksnio kristalizacijos (VSK) reaktoriaus sandara. 1 – reaktoriaus cilindras; 2 – peristaltinis siurblys; 3 – nuotekų vandens bakas; 4 - nusodinimo reagento bakas; 5 – stikliniai rutuliukai; 6 – pH-metras.....	35
6 pav. Įprastinė Fentono tipo proceso reaktoriaus sandara: 1 – 500 ml stiklinė; 2 – magnetas; 3 – magnetinė maišyklė, 4 – pH-metras; 5 – katalizatoriaus dalelė	36
7 pav. Foto–Fentono reaktoriaus sandara: 1 – pH-metras; 2 – mėginių paėmimo vamzdelis; 3 – UV lempa, 4 – Pyrex stiklo cilindras, 5 – porėta membrana, 6 – oro burbuliukai; 7 – katalizatorius; 8 – suspausto oro pompa; 9 – suspausto oro padavimo matuoklis,.....	37
8 pav. Pradinio pH _i įtaka skirtingo nikelio ir geležies molinio santykio katalizatoriams. A – Ni ₃₂ Fe ₁ , B – Ni ₁₅ Fe ₁ , C – Ni ₄ Fe ₁ , D – Ni ₃ Fe ₁	41
9 pav. Skirtingų Ni:Fe molinio santykio bimetalinių junginių kinetikos konstantų priklausomybė nuo pradinio reakcijos pH. A – pirmo laipsnio kinetikos reakcija, B – antro laipsnio kinetikos reakcija.	42
10 pav. Ni ₃ Fe ₁ struktūros nuotraukos gautos naudojant SEM. A – padidinta 5000 kartų; B – padidinta 20000 kartų	43
11 pav. Ni-Fe katalizatoriaus XRD analizė, bei palyginimas su galimais junginiais.....	44
12 pav. FTIR analizės rezultatai Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus struktūrai nustatyti	45
13 pav. XPS analizės rezultatai Ni-Fe junginio pradiniai struktūrai nustatyti. A – nikelio jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje, B – geležies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje, C – deguonies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje; D – anglies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje	46
14 pav. RB5 dažų dekolizavimo efektyvumas esant skirtingoms dažų koncentracijoms.....	47
15 pav. Pradinio pH efektas reakcijoms. A – RB5 dekolizavimo efektyvumas; B – BOA pašalinimo efektyvumas; C – pH pokytis katalizės metu; D – H ₂ O ₂ koncentracijos pokytis katalizės metu.....	48
16 pav. Ni-Fe katalizatoriaus paviršiaus jungčių kitimo palyginimas prieš katalizę ir po katalizės pradėjus procesą prie skirtingo pH _i	49
17 pav. H ₂ O ₂ koncentracijos poveikis RB5 dekolizacijai	51
18 pav. Ni-Fe katalizatoriaus koncentracijos poveikis RB5 dekolizacijai	52
19 pav. UVC spinduliuotės poveikis RB5 dekolizacijos ir BOA pašalinimo efektyvumui.....	53
20 pav. EPR analizės rezultatai rodantys ADF susidarymą. A – •OH susidarymas be papildomos spinduliuotės; B – •OH susidarymas naudojant UVC spinduliuotę; C – •O ₂ ⁻ susidarymas be papildomos spinduliuotės; D – •O ₂ ⁻ susidarymas naudojant UVC spinduliuotę.....	55
21 pav. EDS analizės spektrai rodantys katalizatoriaus elementinę sudėtį rezultatai, kai pH _i 6,5. A – prieš reakciją; B – po reakcijos.....	56
22 pav. RB5 dažų adsorbciją ant katalizatoriaus paviršiaus rodantys izotermos modeliai. A – Lengmiūro nelinejinė izoterma; B – Freundlichio nelinejinė izoterma.	57

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

ADF – aktyviosios deguonies formos

BDS – biologinis deguonies sunaudojimas

BOA – bendroji organinė anglis

ChDS – cheminis deguonies sunaudojimas

DBG – Tiesioginė Juoda G (ang. *Direct Black G*)

DMPO – 5,5–dimetil–1–pirolino n–oksidai

DTT – 1,1,1–trichloro–2,2–bis(4–chlorfenil)etanas

EDS – energijos dispersinė rentgeno spektroskopija

EF – elektro–Fentono procesas

EDTA – etilendiamino tetraacto rūgštis

EDDS – etilendiamino disucino rūgštis

EPR – elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija

FTIR – Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių analizė

In situ - susidarymas pirmykštėje vietoje; pirmykštėje padėtyje.

ICP – induktyviai susietos plazmos spektroskopija

IM – imbiero milteliai

NA – neorganinė anglis

pH_i – reakcijos iniciavimo pH

PMS – peroksimonosulfatas

POP – pažangieji oksidacijos procesai

PS – persulfatas

RB5 – Reaktyvioji Juoda 5 (ang. *Reactive Black 5*)

DSH – dvigubo sluoksnio hidroksidas (ang. *Layer Double Hydroxide*)

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija

UV – ultravioletinė spinduliuotė

VSK – verdancio sluoksnio kristalizacija (ang. *Fluidized Bed Crystalization*)

WHO – Pasaulio Sveikatos Organizacija (ang. *World Health Organization*)

XPS – rentgeno fotoelektronų spektroskopija

XRD – rentgeno spindulių difrakcijos analizė

Terminai:

Adsorbcija – vienos medžiagos, esančios skystyje ar dujose, kaupimasis kitos medžiagos – kietojo kūno ar skysčio – paviršiuje ar kietojo kūno mikroporose ir kapiliaruose;

Bimetaliniai junginiai – junginiai, sudaryti iš dviejų skirtingų metalų;

Chelatinės savybės – metalo jonų gebėjimas formuoti stabilius kompleksus su organiniais ligandais;

Chelatinis junginys – koordinacinis junginys, kuriame metalo atomas arba jonas yra prijungtas prie ligando dviejuose ar daugiau ligando taškų, kad susidarytų heterociklinis žiedas, turintis metalo atomą;

Chromofora – molekulė arba cheminė grupė, kuri absorbuoja spinduliuotę tam tikrame spektro ruože ir turi spalvą;

Dekolorizacija – procesas, kuriuo pašalinamas ar sumažinamas spalvos kiekis;

Desorbcija – procesas, kai molekulės ar jonai palieka paviršių, prie kurio buvo adsorbuoti;

Dipolio momentas – savybė, susijusi elektriniu krūviu pasiskirstymu molekulėje;

Ekstrahavimas – skystųjų mišinių (tirpalų) arba kietųjų medžiagų mišinių skirstymas į sudedamąsias dalis tirpikliu (ekstrahentu);

Fentono procesas – oksidacijos procesas, kuriame naudojamas vandenilio peroksidas ir Fe^{2+} katalizatorius;

Fentono tipo procesas – procesas, panašus į Fentono procesą, bet naudojant kitą katalizatorių arba oksidantų;

Fotokatalitinis procesas – cheminis procesas, kuriame reakcija skatinama naudojant šviesos energiją ir katalizatorių;

Fotolizė – cheminė reakcija, kurią skatina šviesos energija;

Fotonas – elementarioji dalelė, neturinti elektros krūvio ir rimties masės; elektromagnetinio lauko kvantas;

Galvanizacija – procesas, kuriuo metalo paviršius padengiamas plonu kitokio metalo sluoksniu;

Heterogeninė sistema – nevienalytė sistema, susidedanti iš kelių skirtingose fazėse esančių komponentų (pvz., aerosoliai, suspensijos);

Homogeninė sistema – vienalytė sistema, vienfazė sistema, susidedanti iš vieno ar kelių komponentų (pvz., vanduo, dujų mišinys, skystasis ar kietasis tirpalas);

Implozija – priešingas eksplozijai procesas, kai objektas susitraukia į save patį;

Izoelektrinis taškas – pH, kuriame molekulės (ar rečiau kitoks paviršius) neturi elektrinio krūvio;

Izoterma – diagrama, kuri rodo ryšį tarp temperatūros ir tam tikros fizikinės arba cheminės sistemos savybių.

Kavitacija – dujų, garų arba jų mišinio pulsuojančių burbuliukų susidarymas skystyje ir jų išnykimas;

Klasteris – vienetas, sudarytas iš kelių vieno tipo elementų, kuris veikia kaip vieninga sistema, turinti tam tikrų savybių;

Koaguliacija – procesas, kuomet dispersiniai skystis, dujų arba kietojo kūno dalelės susijungia į didesnes daleles;

Legiruotas – medžiaga, kurioje yra pridėta nedidelė dalis kitos medžiagos tam, kad pagerintų jos savybes;

Matrica – struktūra arba pagrindas, kurioje įterpiami ar įtvirtinami kiti objektai arba medžiagos;

Mezoporinis – su poromis, kurių dydis yra tarp mikro ir makro porų;

Puslaidininkiai – medžiagos, kurių laidumo savybės yra tarp gerųjų laidininkų ir izoliatorių;

Radikalas – molekulė arba jonas, turintis nesuporuotą elektroną ir būnantis ypač reaktyvus;

Sedimentacija – dalelių nusėdimas iš judančios arba ramybėje esančios suspensijos veikiant gravitacijos, išcentrinei arba elektromagnetinėms jėgoms dėl nevienodo dispersinės fazės ir terpės tankio;

Segreguotas – atskirtas, išskirtas;

Sinerginis poveikis – efektas, kuomet keli veiksniai veikia kartu su didesniu efektu nei kiekvienas veiksnys veikiantis atskirai;

Subklasteris – smulki sistema, esanti didesnėje klasterinėje sistemoje.

Įvadas

Pasaulio sveikatos organizacijos (WHO) (*ang. World Health Organization*) duomenimis, daugiau kaip 40 proc. pasaulio gyventojų kenčia dėl vandens trūkumo. Nepaisant to, dažnai nuotekos, kuriose yra įvairių teršalų, patenka į natūralius vandens telkinius, taip leidžiant kauptis patvariems teršalams, pavyzdžiui, sunkiesiems metalams, organiniams ir neorganiniams junginiams [1]. Tekstilės pramonės nuotekos yra vienos problematiškiausių, nes dažymo procesų metu naudojami dažikliai yra sunkiai biologiškai suyrantys ir dėl to kaupiasi aplinkoje [2]. Reaktyvieji azodažikliai, tarp jų ir reaktyvioji juoda 5 (RB5), dėl savo privalumų yra vieni iš plačiausiai naudojamų, tačiau ir vieni sunkiausiai pašalinamų organinių teršalų [3]. Šiuo metu nuotekoms valyti naudojami įvairūs biologiniai, fizikiniai ir cheminiai procesai. Vis dėlto tradiciniai valymo būdai, skirti šalinti dažiklius iš tekstilės pramonės nuotekų, nėra pakankami veiksmingi [3]. Dėl šios priežasties, norint pašalinti šiuos junginius, reikia ieškoti naujų technologijų, galinčių įveikti dažų skaidymo sunkumus [2].

Vis sparčiau pritaikomi pažangiosios oksidacijos procesai (POP) parodė sėkmingus rezultatus apdorojant sunkiai pašalinamus organinius teršalus. Iš visų POP metodų tradicinis Fentono procesas yra vienas iš geriausių organinių medžiagų šalinimo būdų, tačiau, pritaikant jį praktiškai, jis turi tam tikrų trūkumų, susijusių su siauru pH veikimo intervalu bei didelio kiekio dumblo, susidaranciu po proceso. Nepaisant to, heterogeninės Fentono tipo (*ang. Fenton-like*) reakcijos, gali išspręsti šias problemas. Monometalinių katalizatorių pritaikymas Fentono tipo reakcijose yra jau gana gerai žinomas būdas, tačiau gana lėtas teršalų šalinimo efektyvumas, lengvas deaktyvavimas ir jautrumas pH apsunkina jų pritaikymą. Dėl šios priežasties, pastaraisiais metais bimetaliniai katalizatoriai pritraukė ypač daug dėmesio. Bimetaliniai junginiai dažniausiai sudaromi kombinuojant pereinamuosius metalus, tokius kaip geležis, nikelis, varis, kobaltas, manganas. Dviejų metalų elektrinės savybės gali sąveikauti taip, kad padidėtų aktyvaus metalo katalizinis aktyvumas, o sinerginis poveikis gali sukelti katalizines reakcijas, kurios nebūtų įmanomos naudojant vieną metalą [4].

Siekant priartėti prie žiedinės ekonomikos bei sumažinti proceso išlaidas, metalai, naudojami bimetalinių katalizatorių sintezei, gali būti atgauti iš nuotekų ir pakartotinai panaudoti organiniams teršalams šalinti. Puslaidininkų ir galvanizacijos pramoninės nuotekos yra vienos pavojingiausių, nes be visų organinių ir neorganinių teršalų, jose yra ir didelis sunkiųjų metalų kiekis [5]. Ni dėl savo ypatingų savybių yra dažnai naudojamas šiose pramonės šakose, todėl nuotekose aptinkamos didelis jo kiekis, ir dėl šios priežasties jo pašalinimas yra ypač svarbus [6]. Šiuo metu, yra atlikta nemažai tyrimų, kurių metu nustatyta, jog nikelio ir geležies junginiai gali būti veiksmingai panaudoti šalinant įvairius organinius teršalus, tarp jų ir dažus [4]. Panaudojant naują verdančio sluoksnio kristalizacijos (VSK) (*ang. fluidized bed crystalization*) reaktoriaus technologiją, kuri yra vienas veiksmingiausių būdų sunkiesiems metalams pašalinti iš nuotekų, kartu galima susintetinti ir bimetalinius junginius [7]. Būtent taip pasitelkus šią technologiją nikelis gali būti pašalintas iš juo užterštų pramoninių nuotekų bei pakartotinai panaudotas, jį kombinuojant su geležimi bimetaliniuose junginiuose, kaip katalizatorius heterogeninio Fentono-tipo procese, sunkiai suyrančių RB5 azo dažų pašalinimui iš tekstilės pramonės nuotekų [7][8].

Taigi, pagrindinis tyrimo objektas yra Ni-Fe bimetalinis katalizatorius atgautas iš nuotekų vandenyje esančio metalų naudojant VSK reaktorių, o darbo hipotezė - Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus panaudojimas Fentono tipo procese yra veiksmingas POP metodas, galintis efektyviai pašalinti RB5

dažiklį iš nuotekų. Šis tyrimas prisideda prie tvarių nuotekų valymo technologijų pažangos ir siūlo perspektyvų tekstilės ir puslaidininkių pramonės nuotekų keliamų problemų sprendimą.

Darbo tikslas – panaudoti iš puslaidininkių pramonės nuotekų atgauto nikelio ir geležies bimetalį katalizatorių, pritaikant jį Fentono tipo sistemoje, esant, kuo neutralėsniai pradinio pH_i vertei, kaip tvarų būdą RB5 dažų pašalinimui iš tekstilės pramonės nuotekų.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti geriausią molinį nikelio ir geležies santykį katalizatoriuje, veikiantį artimai neutraliai terpėje;
2. charakterizuoti pasirinktą bimetalinio katalizatoriaus dalelę;
3. nustatyti optimalias katalizatoriaus veikimo sąlygas, remiantis svarbiausiais parametrais, tokiais kaip pradinio pH_i vertė, oksidanto bei katalizatoriaus koncentracijos;
4. įvertinti UVC šviesos fotokatalitinį efektyvumą, kaip potencialų reakcijos paspartinimo būdą;
5. įvertinti reakcijos įtaką katalizatoriaus struktūriniais pokyčiams;
6. nustatyti pagrindinius mechanizmus, kuriais pašalinami RB5 dažiklis.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Vandens užterštumas

1.1.1. Vandens užterštumas tekstilės pramonėje

Spartėjanti pramoninė veikla sukelia vis daugiau naujų sunkumų susijusių su vandens valymu. Tekstilės pramonės metu susidaranti nuotekos, taip pat tapo didele problema. Tekstilės dažymo metu sunaudojamas ir į aplinką pašalinamas didelis, kenksmingomis organinėmis medžiagomis užterštas vandens kiekis. Tokios nuotekos kelia didelį pavojų vandens saugumui, gyviems organizmams, žmonių gyvybei bei sveikatai, kadangi tekstilės paruošimo procesų metu naudojamos pavojingos medžiagos, tokios kaip rūgštys, šarmai, toksiškos organinės, neorganinės ir ištirpusios kietosios medžiagos bei dažikliai. Iš visų šių teršalų labiausiai nepageidaujami yra dažikliai [9][10]. Šiuo metu, jau gerai žinoma, kad nuotekų spalvai didžiausią įtaką daro dažikliai, kurie paprastai yra sunkiai surantys ir toksiški net esant mažai jų koncentracijai. Taip pat jie išlieka stabilūs net veikiami šviesos ar oksiduojančių medžiagų, todėl kyla daug problemų juos pašalinant [10].

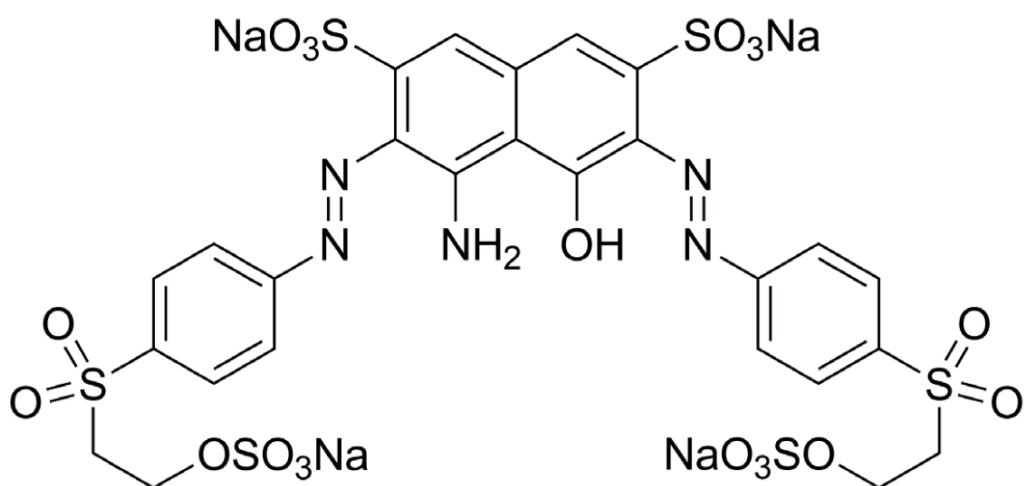
Šiuo metu rinkoje galima įsigyti daugybę skirtingų rūšių dažų. Pagal cheminę struktūrą arba chromoforą galima išskirti 20 – 30 skirtingų dažų grupių. Antrachinonai, ftalocianinai, triarilmetanai ir azodažikliai yra kiekybiškai svarbiausios grupės. Azodažikliai, kuriems būdinga azogrupė, sudaryta iš dviejų azoto atomų (-N=N-), yra dažniausiai tekstilės pramonėje naudojamų dažiklių klasė [3]. Azodažikliais yra plačiai naudojami dėl tokių savybių kaip didelis spalvos intensyvumas, tirpumas, nedulkėtumas ir kitų privalumų. Per metus jie sudaro apie 70 % visų tekstilės pramonėje naudojamų dažiklių [9]. Išskiriamos ir kelios azodažų grupės, t. y. rūgštiniai, reaktyvieji, dispersiniai, vatiniai, metalų kompleksiniai, mordantiniai, tiesioginiai, baziniai ir sieros dažikliai. Iš jų dažniausiai naudojami reaktyvieji azodažikliai, nors ši dažų rūšis ir yra problemiškesnė. Taip yra todėl, kad baigus reaktyviojo dažymo procesą daugiau kaip 15 % tekstilės dažų prarandama nuotekų sraute dažymo metu [3]. Dažymo nuotekose esantys organiniai teršalai dažniausiai yra benzeno dariniai, kurie paprastai turi palyginti stabilias chromoforas, o didelis šių nuotekų chromatiškumas daro neigiamą įtaką vandens pralaidumui, taip sumažindamas jų biologinį skaidomumą [9].

1.1.1.1. Užterštumas RB5 dažikliu

Reaktyvioji juoda 5 (RB5) yra vienas dažniausiai naudojamų reaktyviųjų dažiklių tekstilės dažymo procese [3]. Tai yra disocijuotas anijoninis sulfonatas vandeniniame tirpale, turintis molekulinę struktūrą pavaizduotą 1 pav.. Jis turi dvi sulfonato grupes ir dvi sulfatoetilsulfono grupes, kurios vandeniniame tirpale turi neigiamą krūvį [10]. Šie dažikliai pasižymi cheminiu stabilumu ir dideliu biologiniu toksiškumu. RB5 lengvai kaupiasi vandens organizmuose per mitybos grandinę, taip sutrikdydami jų medžiagų apykaitą ir kartais net sukeldami mirtį. Kartu tekstilės nuotekose yra druskų, sieros turinčių organinių medžiagų, chloridų ir sunkiųjų metalų jonų, kuriuos sunku išvalyti įprastais biologiniais metodais. Todėl labai svarbu rasti patobulintą ir veiksmingą RB5 dažymo nuotekų valymo metodą [9].

1 lentelė. Bendros RB5 dažiklio savybės [10]

Cheminė formulė	Molinė masė	Spalvos indeksas	λ_{\max}
$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	991,82 g/mol	20505	597 nm



1 pav. RB5 dažiklio struktūra [10]

1.1.2. Vandens užterštumas puslaidininkių ir galvanizavimo pramonėje

Galvanizacija, tai procesas, kai metalas yra dengiamas plonu kito metalo sluoksniu, taikant galvaninį nusodinimą [11]. Šis procesas yra vienas iš puslaidininkių gamybos etapų [12]. Pusalaidininkių gamybos ir galvanizacijos proceso metu susidaranti nuotekos yra vienos pavojingiausių, nes jos užterštos sunkiaisiais metalais ir kitomis patvariomis bei toksiškomis medžiagomis [5][11]. Jose gausu anijonų, organinių teršalų, pavyzdžiui, amoniako azoto, fosfatų ir fluoridų. Nuotekose taip pat yra sunkiųjų metalų jonų, rūgščių ir šarmų, kurie yra toksiški ir kenksmingi aplinkai [5].

2 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekis galvanikos pramonės nuotekose mg/L, sunkiųjų metalų toksiškumas bei jų maksimalus leistinas koncentracijos lygis pagal WHO [11]

Metalas	Toksiškumas	Maksimali vertė	Maksimali koncentracija pagal WHO standartus (mg/L)
Arsenas (As)	Kraujagyslių ligos, vidaus organų vėžys	0,1	0,05
Kadmis (Cd)	Inkstų pažeidimai ir veiklos sutrikimai	0,1	0,005
Chromas (VI)	Kancerogeniškumas, viduriavimas	0,1	-
Varis (Cu)	Kepenų pažeidimai, nemiga	0,5	1,0
Švinas (Pb)	Inkstų, nervų sistemos ligos	0,2	0,05
Gyvsidabris (Hg)	Reumatinis artritas, nervų sistemos pažeidimai	0,01	-
Nikelis (Ni)	Pykinimas, kosėjimas	0,5	-
Cinkas (Zn)	Padidėjęs troškulys, depresija	2	-
Bendras metalų kiekis	Inkstų pažeidimai, vidaus organų vėžys	10	-

Galvanizacijos proceso metu apie 2–20 % naudojamų cheminių medžiagų, tarp jų vertingi metalai ir cianidas, patenka į nuotekas. Dauguma pavojingų metalų jonų, tokių kaip varis (Cu), nikelis (Ni), chromas (Cr) ir švinas (Pb), patekę į nuotekas gali užteršti paviršinius ir geriamojo vandens šaltinius ir taip pasiekti gyvus organizmus. Patekusios į žmogaus organizmą šios pavojingos medžiagos gali

sukelti rimtus sveikatos sutrikimus. Didžiausios leistino užterštumo sunkiaisiais metalais lygio normos, patvirtintos WHO, yra pateiktos 2 lentelėje [11].

Siekiant užkirsti kelią žalingam šių cheminių medžiagų poveikiui, puslaidininkių ir galvanizacijos nuotekoms valyti tiesiogiai taikomi įprastiniai cheminiai, fizikiniai ir biologiniai metodai, tokie kaip cheminis nusodinimas, kristalizacija, jonų mainai, membraninis filtravimas, adsorbicija, biologinė adsorbicija ir t.t. [11][12]. Vis dėlto, dėl didelių kapitalo ir eksploataavimo sąnaudų, dumblo susidarymo ir arba šalinimo problemų šie įprastiniai metodai ne visada yra efektyvūs. Išvalius nuotekas, daugumos cheminių medžiagų atgavimas taip pat kelia problemų, kurias svarbu spręsti. Be to, pastebėta, kad įprastiniai valymo metodai yra neveiksmingi, kadangi kai kurie vandenyje esantys teršalai yra atsparūs skaidymui [11].

1.1.3. Užterštumas nikelio ir jo atgavimas

Nikelis (Ni), blizgus, sidabriškai baltas su auksinio blizgesio atspalviu, metalas, pasižymintis ir kietumu, ir lankstumu bei priskiriamas pereinamųjų metalų grupei. Jis yra gana plačiai gamtoje paplitęs elementas, pasižymintis feromagnetinėmis savybėmis ir laipsnišku korozijos greičiu, nepaisant jo polinkio į oksidaciją. Biologinė jo svarba yra didelė, todėl jis priskiriamas ir būtiniams mikroelementams, tačiau tuo pačiu ir vandens ekosistemai ypač kenksmingoms medžiagoms [13]. Nikelis, jo junginiai ir lydiniai naudojami daugelyje pramonės ir prekybos sričių. Daugiausia Ni naudojama nerūdijančiam plienui, spalvotųjų metalų lydiniams ir aukšto atsparumo korozijai bei temperatūrai pasižymintiems superlydiniams, kurie gaminami pagrindu nikelio lydiniai plačiai naudojami įvairiose srityse – nuo pramoninių mašinų iki tiksliosios elektronikos. Kai kurie nikelio junginiai ir kompleksai naudojami kaip veiksmingi katalizatoriai įvairiose sintezėse. Nikelio oksido hidroksidas plačiai naudojamas įkraunamose baterijose [14]. Nikelis ir jo junginiai tokie kaip nikelio oksidas (NiO), nikelio silicidai (NiSi) taip pat naudojami puslaidininkių pramonėje dėl savo ypatingų savybių [15][16]. Dėl plataus nikelio turinčių produktų naudojimo kartais nikelio ir jo šalutiniais produktais teršiama aplinka, o Ni^{2+} yra vienas dažniausiai randamų sunkiųjų metalų jonų užterštose nuotekose [6]. Jose esant didelėms jo koncentracijoms šis metalas yra labai toksiškas ir kancerogeniškas. Per didelis jo kiekis gali pažeisti žmogaus galvos ir nugaros smegenis bei vidaus organus, sukelti įvairius patologinius padarinius - nuo kontaktinio dermatito iki plaučių fibrozės, širdies, kraujagyslių bei inkstų ligų [6][14]. Taip pat nikelis kenkia dirvožemio organizmams, naikina ekosistemą ir tiesiogiai lemia pasėlių ir vandens produktų sumažėjimą [6]. Rinkoje nikelio kaina lyginant su kitais metalais yra gana didelė, o nikelio atliekų poveikis aplinkai yra labai kenksmingas. Atsižvelgiant į tai, nikelio perdirbimas yra patraukli galimybė, nes tai suteikia šansų atgauti ir pakartotinai panaudoti metalą kartu išvengiant rizikos aplinkai [6].

1.2. Įprasti vandens valymo būdai

Standartiniai vandens valymo metodai apima biologines, fizikines ir chemines technologijas. Deja, kai kurių iš šių būdų neįmanoma pritaikyti dideliems nuotekų kiekiams išvalyti arba jie nėra efektyvūs visais atvejais. Būtent todėl valymo metodų pasirinkimas priklauso nuo konkrečių esamų teršalų bei turimų išteklių, o norint pasiekti geriausią rezultatą dažniausiai naudojami kombinuoti metodai [2]. Tekstilės nuotekų valymo metodai dažniausiai apima adsorbiciją, koaguliaciją, membraninį atskyrimą, biologinį valymą ir POP metodus [9].

Biologinis vandens valymas panaudojant mikroorganizmus yra veiksmingas ir todėl plačiai paplitęs. Tačiau, kadangi mikroorganizmai yra gana jautrūs aplinkos poveikiui, jis turi keletą trūkumų. Jo

efektyvumas gali sumažėti, jeigu teršalai ar jų tarpiniai produktai yra toksiški juos skaidantiems mikroorganizmams. Taip pat šis būdas yra selektyvus, kadangi mikroorganizmai gali skaidyti tik tam tikrus teršalus. Biologinio valymo metu neįmanoma pašalinti biologiškai neskaidžių medžiagų, tokių kaip dažikliai. Be to, biologinis valymas reikalauja gana ilgo išlaikymo laiko, kol mikroorganizmai suskaido teršalus [4].

Fizikiniai metodai yra paremti teršalų fizikinėmis savybėmis, tokiomis kaip lakumas, tirpumas, ir medžiagos tankis. Pirmiausia, prie pradinių teršalų skaidymo iki antrinių, prisideda adsorbcijos, koaguliacijos ir fermentinės oksidacijos procesai. Vėliau teršalai pašalinami naudojant tokius metodus kaip sedimentacija, desorbcija dujomis, adsorbcija, garinimas, ekstrahavimas ir membraninis atskyrimas, o jų panaudojimas vandens valyme yra nuolat tiriamas [17]. Nors adsorbcijos metodas pasižymi geru adsorbcijos poveikiu mažos koncentracijos tirpiems dažikliams, sunku regeneruoti ir visiškai suardyti organinius dažiklius. Pagrindinis koaguliacijos metodo privalumas yra tas, kad procesas ir veikimo eiga yra paprasti, o jo efektyvumas daugiausia priklauso nuo pH ir skirtingų dažymo nuotekų savybių. Tačiau koaguliacija negali pašalinti tirpių dažiklių ir sunkiai suardo nuotekose esančius dažus, o tai riboja tolesnį jos taikymą. Membraninio atskyrimo metodo privalumai – tai paprastas veikimas, nevykstanti fazių kaita, veikimas kambario temperatūroje ir mažos energijos sąnaudos. Vis dėlto membraninio atskyrimo metodas turi ir trūkumų, tokių kaip didelės eksploataavimo išlaidos ir membranos užsiteršimas [9].

Cheminiai valymo būdai apima pažangiosios oksidacijos procesus (POP), tokius kaip Fentono procesas, ozonavimas, fotokatalitinė oksidacija ir t.t. Oksidacijos procesų metu organiniai junginiai paverčiami anglies dioksidu, vandeniu ir vandenilio chloridu [4]. Cheminiai metodai, ypač POP, užtikrina greitą ir efektyvų organinių teršalų skaidymą, todėl kol kas jie yra geriausias organinių nuotekų valymo pasirinkimas [18]. Vis dėlto, nors cheminiai nuotekų valymų būdai yra efektyvūs, dažnai gali būti brangūs bei reikalauti specifinės įrangos ir žinių juos naudojant [4].

1.3. Pažangiosios oksidacijos procesai (POP)

POP – tai organinių teršalų oksidacijos ir mineralizacijos procesai, vykstantys teršalams reaguojant su aktyviosiomis deguonies formomis (ADF), kaip, pavyzdžiui, hidroksilo radikalams ($\bullet\text{OH}$), superoksido radikalams ($\bullet\text{O}_2^-$) ir sulfato radikalams. POP apima tokius metodus kaip fotokatalitinę oksidaciją, Fentono ir į Fentoną panašią oksidaciją, ozonavimą, elektrocheminę oksidaciją, sulfato radikalais pagrįstus POP ir t. t. (3 lentelė ir 4 lentelė). POP efektyvumą nusako ADF susidarymo greitis ir kiekis. POP procesai vienaip ar kitaip gali priklausyti nuo tam tikrų parametrų, kurie svarbūs efektyviam procesui. Iš įvairių cheminių metodų POP dėl tokių privalumų kaip didelis mineralizacijos efektyvumas, greitos oksidacijos reakcijos ir antrinės taršos nebuvimo, laikomi geriausiu organinių nuotekų valymo metodu. [18].

3 lentelė. POP metodai, jų veikimo principai, privalumai bei trūkumai.

POP metodas	Privalumai	Trūkumai	ADF generavimas
Fotokatalitinė oksidacija	Didelis efektyvumas; Mažos energijos sąnaudos; Gali būti naudojama pramoninėms, farmacijos, dažymo nuotekoms valyti [18]. Nenaudojami ilgo veikimo oksidantai, kurie sukelia neigiamą poveikį vėlesniuose apdorojimo etapuose [19].	Neveiksminga esant didelėms teršalų koncentracijoms; Palyginus didelės energijos sąnaudos; UV lempos turi būti periodiškai keičiamos; Sudėtingas UV gyvsidabrio lempų utilizavimas; Didelė UV LED lempų kaina [19].	Fotokatalizatoriaus dalelė sugeria fotonus, elektronai iš valentinės juostos pereina į laidumo juostą, sukurdami judriuosius elektronus (e^-) ir teigiamus krūvius (skylės, h^+). Skylės yra stiprūs oksidantai ir gali oksiduoti vandens molekules, sudarydamos hidroksilo radikalus $\bullet OH$ [19].
Fentono oksidacijos procesas	Platus mineralizuojamų teršalų spektras; Efektyvus būdas pavojingiems, patvariems organiniams teršalams oksiduoti [18]; Cheminės medžiagos yra lengvai gaunamos ir nebrangios; Nereikalinga speciali įranga [3]; Lengvai derinamas su kitais valymo metodais [20].	Reikalingas didelis kiekis geležies druskų ir H_2O_2 ; Geležies pašalinimui iš nuotekų reikalingi papildomi valymo įrenginiai; Susidaro daug geležies turinčio dumblo; Reikalingas žemas pH, todėl didėja eksploataavimo sudėtingumas [21].	Įprastiniame Fentono procese naudojant Fe^{2+} esant žemam pH inicijuojamas H_2O_2 skilimas, kurio metu susidaro $\bullet OH$. Aktyvūs radikalai oksiduoja nuotekose esančius teršalus, kol jie mineralizuojami iki galutinių produktų [3].
Oksidacija peroksimonosulfatu (PMS) ir persulfatu (PS)	Platus pH diapazonas nuo 2 iki 8; Greita mineralizacija; Didesnis stabilumas nei H_2O_2 ; Didesnis oksidacijos potencialas nei $\bullet OH$; Nedidelė PMS ir PS kaina [21].	Padidėjęs sulfatų kiekis valytame vandenyje; Reikalingos papildomos priemonės sulfatams pašalinti; Sulfato radikalo susidarymui reikia daug energijos [21].	PMS (HSO_5^-) arba PS ($S_2O_8^{2-}$) druskos naudojamos kaip prekursoriai, iš kurių susidaro labai reaktyvus $\bullet SO_4^-$ organiniams teršalams nuotekose skaidyti. Aktyvūs radikalai oksiduoja nuotekose esančius teršalus, kol jie mineralizuojami iki galutinių produktų [21].
Įprastinis ozonavimas	Greita plataus spektro teršalų mineralizacija; Mažesnis dumblo kiekis; Gali būti naudojamas sunkiai pašalinamiems teršalams mineralizuoti [22].	Mažai veiksmingas esant didelėms teršalų koncentracijoms; Didelės energijos sąnaudos; Lėtas O_3 perėjimas iš dujinės į vandeninę fazę; Mažas O_3 tirpumas aplinkos temperatūroje [21].	Ozonas pagal poreikį generuojamas naudojant specialią įrangą. Patekęs į vandenį O_3 reaguoja su ten esančiais teršalais [22].
Katalitinis ozonavimas	Mažesnės energijos sąnaudos lyginant su įprastiniu ozonavimu; Greitesnis O_3 sunaudojimo laikas, todėl sumažėja ozono liekanų tikimybė išvalytose nuotekose; Trumpas reakcijos laikas reikalingas teršalams mineralizuoti [21].	Sudėtingas katalizatoriaus pasirinkimas; Reikalingas katalizatoriaus regeneravimas; Detalių protokolų trūkumas; Katalizatoriaus išplovimo ir patekimo į nuotekas grėsmė; Toksiškų tarpinių produktų susidaro galimybė [21].	Homogeninio proceso metu ištirpę metalo jonai (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) naudojami O_3 skilimo reakcijoms katalizuoti ir gaminti $\bullet OH$ ir $\bullet HO_2$, o heterogeninio proceso metu O_3 aktyvavimui naudojami vieni metalų oksidai arba įtvirtinti matricoje [21].

4 lentelė. POP metodai, jų veikimo principai, privalumai bei trūkumai (3 lentelės tęsinys)

<p>Kavitacija paremti metodai</p>	<p>Paprastas ir lankstus valdymas; Minimalios techninės priežiūros išlaidos, nes naudojama standartinė įranga; Mažas pasipriešinimas masės pernašai dėl reaktoriuje susidariusių mikrocirkuliacijos ir turbulencijos zonų [21].</p>	<p>Netolygus kavitacinio poveikio pasiskirstymas; Papildomų oksidantų poreikis efektyvumui padidinti; Hidrodinaminės kavitacijos sistemose dideliame darbiniam slėgiui pasiekti reikalingi brangūs siurbliai; Ultragarsas veiksmingesnis rūgštiniame pH intervale, todėl reikalingos papildomos priemonės nuotekų neutralizavimui; Didelis nuotekų kiekis taip pat gali adsorbuoti garso bangas [21].</p>	<p>•OH susidarymas paremtas kavitacijos procesu, kuris skirstomas į: ultragarsą, hidrodinaminę kavitaciją; dalelių kavitaciją ir optinę kavitaciją [21].</p>
<p>Gama spinduliuote paremta oksidacija</p>	<p>Efektyvus gama spindulių prasiskverbimas į nuotekas (skirtingai nei UV ir akustinė sonifikacija); Dumblo nesusidarymas; Didelis reakcijos greitis, pasiekiamas dėl įvairių reaktyviųjų rūšių, susidarančių veikimo metu [21].</p>	<p>Reikalingas didelis energijos kiekis; Operacijoms atlikti reikalingi kvalifikuoti technikai ir papildomos apsauginės priemonės, kas padidina kaštus [21].</p>	<p>Gama spinduliai sukelia vandens radiolizę ir, nenaudojant išorinių cheminių medžiagų ar katalizatorių, susidaro labai reaktyvius oksidantus •OH ir stiprias redukuojančias rūšis, pavyzdžiui, hidratuoti elektronai ir vandenilio atomai H• [21].</p>
<p>Elektrocheminė oksidacija</p>	<p>ADF gauti naudojama mažiau cheminių medžiagų nei kitose POP; Efektyviai veikia plačiame pH diapazone, Trumpas reakcijos laikas; Nesusidaro dumblas; Elektrocheminis H₂O₂ generavimas katodiškai redukuojant O₂ sumažina išlaidas ir riziką [21].</p>	<p>Didelės eksploatacinės išlaidos, susijusios su elektros energijos suvartojimu; Elektrodams reikalingų medžiagų kapitalo sąnaudos; Techninės priežiūros problemos, kylančios dėl elektrodų užsiteršimo [21].</p>	<p>Elektrocheminės oksidacijos metu sistema apima elektrocheminę •OH pagaminamas nenaudojant išorinių cheminių medžiagų. Vandens molekulės oksiduojamos anodo paviršiuje, o H₂O₂ susidaro katodo paviršiuje [21].</p>
<p>Plazmos susidarymu paremta oksidacija</p>	<p>Nebrangios cheminės medžiagos; Didelis reaktyviųjų radikalų kiekis; Greita visiškos mineralizacijos reakcija [21].</p>	<p>Kelia pavojų sveikatai ir generuoja toksiškus šalutinius produktus; Didelės energijos sąnaudos; Operacijoms atlikti reikalingi kvalifikuoti technikai ir papildomos apsauginės priemonės, kas padidina kaštus [21].</p>	<p>Veikiant šiluminei plazmai į nuotekas tiesiogiai įleidžia didelės energijos plazmą sudarančių dujų srautą, naudojant elektros lanko išlydį, degiklius arba radioaktyvų dažnį. Taip vandenyje atsiranda daug skirtingų ADF [21].</p>

Praktiškai taikant vienas POP metodas dažnai nėra idealiai tinkamas organinių nuotekų valymui dėl ribotų veikimo parametrų ir sudėtingų organinių nuotekų sistemų. Organinio teršalų parametrų svyravimai taip pat gali turėti įtakos teršalo skaidymo efektyvumui. Be to, neorganiniai jonai (pvz., Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻) ir organinės medžiagos (pvz., huminė rūgštis, skruzdžių rūgštis, citrinos rūgštis) gali skatinti arba trukdyti katalizatoriaus veikimą organinėse nuotekose [18]. Siekiant padidinti

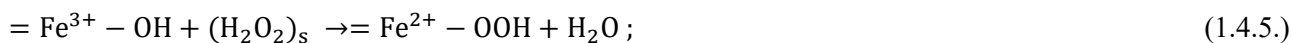
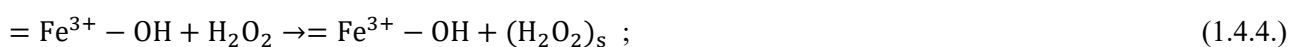
efektyvumą ir įveikti atskirų POP trūkumus, susijusius su deguonies reaktyviųjų rūšių susidarymu ir veikimo parametrais, buvo sukurti įvairūs POP deriniai, pavyzdžiui, UV/H₂O₂, ultragarsinė/fotokatalitinė oksidacija, UV/O₃, UV/Fe²⁺/H₂O₂ ir foto/sono/elektros pagalba paremti Fentono reakcijos procesai. Dėl skirtingų komponentų sinergetinio poveikio šie kombinuoti POP gali gerokai paspartinti teršalų oksidaciją, lyginant su atskiromis valymo technologijomis [23].

1.4. Fentono procesas

Iš visų POP technologijų homogeniniai Fentono ir Fentono tipo procesai yra vienas iš veiksmingiausių organinių teršalų valymo metodų, kuriuose •OH gali susidaryti skylant H₂O₂, kurį katalizuoja Fe²⁺ (Fentono procese) arba Fe³⁺ arba kitų metalų jonai (Fentono tipo procese) [23]. Vėliau radikalas •OH, perduodamas elektronus, gali oksiduoti ir skaidyti organines medžiagas į mažas molekules. Įprastiniam Fentono procesui yra būdingos tam tikros reakcijos lygtys [18]. Homogeninio Fentono proceso metu ADF susiformuoja ištirpusiems geležies jonams reaguojant su H₂O₂[24]:



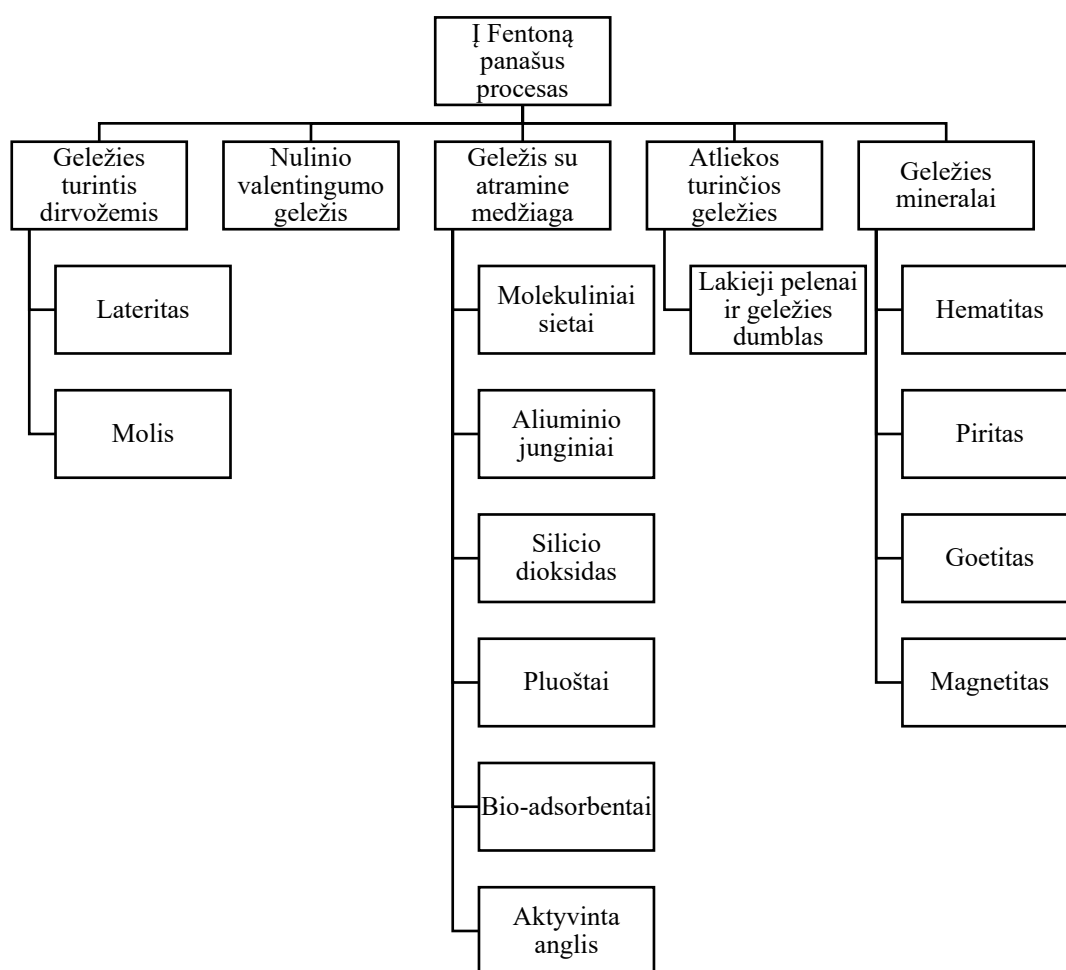
Heterogeninio Fentono tipo proceso metu ADF susiformuoja katalizatoriaus paviršiuje esantiems jonams reaguojant su H₂O₂ [24]:



Fentono oksidacija ypač tinka organinėms nuotekoms, kurias būtų sunku biologiškai skaidyti arba apdoroti įprastiniais cheminiais metodais [18]. Lengvas derinimas su turimais valymo įrenginiais, tokiais kaip biologinė oksidacija, filtracija ir koaguliacija, netoksiški, lengvai gaunami ir santykinai nebrangūs reagentai, greita geležies ir vandenilio peroksido reakcija, veikimas įprastomis aplinkos sąlygomis yra vieni iš pagrindinių Fentono metodo privalumų. Būtent dėl išvardintų savybių šis metodas naudojamas daugelio pramoninių nuotekų valymui [20]. Vis dėlto Fentono procesas turi tam tikrų trūkumų, apsunkinančių jo panaudojimą pramonėje. Fentono oksidaciją stipriai veikia tirpalo pH reikšmė, todėl ją reikia palaikyti rūgštiniame diapazone, žemiau pH 4 [25][20]. Kitu atveju, Fe³⁺ virsta geležies hidroksido nuosėdomis ir tampa neaktyvus. Poreikis nuolat kontroliuoti pH reišmę ir darbo rūgštinėje aplinkoje sudėtingumas komplikuoja Fentono proceso pritaikymą praktikoje. Dumblo susidarymas yra dar vienas įprastinės Fentono oksidacijos trūkumų. Didesnis pH sukelia geležies kompleksų susidarymo reakcijas ir jos oksidų nusėdimą, todėl susidaro perteklinis dumblas, kuris kelia antrinės taršos žalą bei turi būti apdorojamas ir pašalinamas tinkamu būdu. Papildomas dumblo apdorojimas padidina vandens valymo išlaidas, nes yra brangus procesas, o jo kaina gali sudaryti iki 35–50 % visų nuotekų eksploatacinių sąnaudų. Be viso to, kiti Fentono proceso trūkumai yra didelis cheminių medžiagų suvartojimas, paties Fentono reagento nestabilumas, šalutinės, nepageidaujamos reakcijos, dėl kurių prarandamas oksidantas bei sunkumai optimizuojant reagento koncentraciją ir būtinybė neutralizuoti išvalytas nuotekas prieš jas pašalinant [25].

1.4.1. Fentono tipo procesai

Siekiant išspręsti su įprastiniu Fentono metodu susijusias problemas, intensyvūs tyrimai buvo nukreipti į Fentono tipo procesus – perspektyvų ir praktišką metalinių katalizatorių panaudojimą įvairiems teršalams šalinti. Yra dvi į Fentoną panašių procesų rūšys: homogeninė ir heterogeninė katalizė. Pagrindinis jų skirtumas yra vieta, kur vyksta katalizės reakcijos. Homogeninio proceso metu reakcijos vyksta visoje skystoje fazėje, o heterogeninės reakcijos metu visada vyksta katalizatoriaus paviršiuje. Be to, heterogeninėje į Fentono reakcijoje vandenilio peroksidui skaidyti naudojamas ne geležies jonas, o perdirbamas kietasis katalizatorius [20]. Skirtingai nuo įprastų Fentono reakcijų, Fentono tipo procesai neapsiriboja sąveika tarp Fe^{2+} ir H_2O_2 , nes skaidyme gali dalyvauti įvairūs laisvieji radikalai. Fe^{2+} gali pakeisti tokie junginiai, kurių sudėtyje yra Fe^{3+} , nulinio valentingumo geležis, kitų metalų jonai, taip pat metalo putų pagrindo katalizatoriai ir bimetaliniai



2 pav. Skirtingų geležies junginių panaudojimas į Fentoną panašiam procese [18][20]

junginiai, aktyvuojantys H_2O_2 [23]. Eksploatacinius ir ekonominius sunkumus, susijusius su homogeniniais Fentono procesais, pavyzdžiui, didelį susidarančio dumblo kiekį, katalizatoriaus nuostolius ir dideles cheminių medžiagų sąnaudas, galima veiksmingai įveikti taikant heterogeninius į Fentoną panašius procesus. Heterogeninės Fentono reakcijos metu katalizatorius imobilizuojamas ant didelio paviršiaus ploto matricos, pavyzdžiui, mezoporozinio silicio dioksido, grafeno oksido, metalo organinio karkaso, anglies nanovamzdelių, taip pat naudojami įvairūs geležies turintys mineralai, atliekos, turinčios geležies ir t.t. [18][20]. Daugiau pavyzdžių pateikta 2 pav..

Adsorbicija yra labai svarbus heterogeninių Fentono tipo procesų parametras, lemiantis reakcijos efektyvumą. Du pagrindiniai heterogeninės Fentono tipo reakcijos etapai yra hidroksilo radikalų susidarymas *in situ*, kai jie atakuoja ant katalizatoriaus paviršiaus esančias adsorbuotas organines medžiagas, ir oksidacijos produktų desorbicija nuo katalizatoriaus paviršiaus. Adsorbicijos priežastis gali būti iliustruojama Lengmiūro lygtimi [20]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4.1.1.)$$

čia K_L – Lengmiūro adsorbicijos konstanta;
 q_m – vieno sluoksnio maksimali adsorbicijos geba;
 q_e – pusiausvyroji vieno sluoksnio adsorbicijos geba ;
 C_e – organinių medžiagų pusiausvyroji koncentracija.

Remiantis šia lygtimi, pagrindinis adsorbicijos greitį lemiantis veiksnys yra kietojo katalizatoriaus vieasluoksnės adsorbicijos geba. Taip pat, vandeninėje aplinkoje didesnis organinių medžiagų adsorbicijos santykis susidaro, kai yra didesnis katalizatoriaus paviršiaus plotas [20]. Daugiasluoksnė adsorbicija gali pasireikšti tik esant didelei organinių medžiagų koncentracijai ir yra aprašoma Freundlichio lygtimi [26]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.4.1.2.)$$

čia K_F – Freundlichio adsorbicijos konstanta;
 q_e – pusiausvyrasis vieno sluoksnio adsorbicijos pajėgumas;
 C_e – organinių medžiagų pusiausvyroji koncentracija;
 n – paviršiaus nevienalytiškumo koeficientas.

Kai organinės medžiagos adsorbuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus ir sukelia organinių medžiagų oksidaciją, katalizatoriaus paviršiuje esančiose aktyviosiose vietose susidaro hidroksilo radikalai. Oksidacijos produktai arba desorbuojasi nuo katalizatoriaus paviršiaus, arba patiria papildomą oksidaciją, taip užbaigdami reakcijos ciklą [20].

Nepaisant to, kad heterogeniniai, į Fentoną panašūs, procesai gali išspręsti daugelį su homogeniniu procesu ir įprastiniu Fentono metodu susijusias problemas, procesas dažnai taip pat yra apribotas tam tikrų pH reikšmių, t. y. geriau veikia rūgštiniame pH diapazone ir greitai baigiasi jam pakitus. Kita vertus, nors rūgštinė aplinka yra veiksmingesnė, tačiau tokiomis sąlygomis metalo jonai pradeda šalintis nuo katalizatoriaus paviršiaus. Aktyviojo metalo išplovimas yra neišvengiamas ir dėl to sumažėja katalizinio aktyvumo greitis, o procesas tampa ne toks efektyvus. Dėl šios priežasties atliekami įvairūs tyrimai, kurių metu stengiamasi atrasti būdą heterogeninių katalizatorių stabilumui padidinti, išlaikant jų veikimo efektyvumą [20]. Taip pat, lyginant su homogeniniu, heterogeninio proceso metu sumažėja aktyviųjų vietų skaičius ir organinių teršalų skaidymo efektyvumas [18]. Vis dėlto, mokslui tobulėjant buvo atrasta būdų kaip taikant tam tikras proceso modifikacijas galima paspartinti heterogeninės Fentono reakcijos greitį. Heterogeniniai katalizatoriai gali būti derinami su redukuojančiomis medžiagomis, arba naudojamas papildomas energijos šaltinis, pavyzdžiui, ultragarsas, mikrobangų spinduliuotė, elektros srovė ar UV šviesa. Be viso to, heterogeniniuose katalizatoriuose, gali būti panaudoti du skirtingi metalai pvz., Cu-Fe, Fe-Ce, Cu-Mn, Co-Fe, Fe-Ni, nes bimetaliniai junginiai pasižymi dideliu oksidacijos efektyvumu bei suteikia katalizatoriui

stabilumo, todėl yra labai perspektyvus būdas siekiant išspręsti su heterogenine katalize susijusias problemas [18].

1.4.2. Svarbiausi Fentono ir Fentono tipo reakcijų parametrai

1.4.2.1. pH įtaka

pH reikšmė Fentono ir Fentono tipo procesuose yra labai svarbus parametras, norint efektyviai vykdyti procesą. Vis dėlto, skirtingi tyrimai pateikia nevienodus rezultatus. Kai kuriuose moksliniuose tyrimuose teigiama, jog heterogeninės Fentono tipo reakcijos gali būti vykdomos neutralioje ar net šarminėje aplinkoje. O kituose tyrimuose aiškinama, kad pageidautinas pH yra apie 3. Pagrindinė to priežastis gali būti skirtingas aktyviųjų centrų veikimas ir skirtingas metalo jonų, pavyzdžiui, Fe^{2+} ir Fe^{3+} , tirpumas katalizatoriaus paviršiuje. Kadangi kai kurių katalizatorių aktyvumas pasireiškia dėl paviršiaus metalų jonų ištirpimo, didėjantis pH sukelia jonų nusėdimą, o tai gali atitolinti ar net sustabdyti metalų jonų išplovimą nuo kietojo katalizatoriaus paviršiaus ir inaktyvuoti metalų jonus vandeninėje fazėje. Minima, kad katalizatoriai, kurie yra aktyvūs dėl paviršiuje esančių aktyviųjų centrų, gali būti labai atsparūs pH poveikiui [20].

1.4.2.2. Oksiduojančio agento koncentracija

H_2O_2 atlieka vieną iš svarbiausių funkcijų šalinant organines nuotekas Fentono ir Fentono tipo procesuose, nes jis būtinas $\bullet OH$ susidaryti. Dėl netinkamo H_2O_2 kiekio mažėja organinių nuotekų valymo efektyvumas, nes sumažėja $\bullet OH$ kiekis, kuris susidaro dėl H_2O_2 skilimo katalizės metu. [20]. Per didelis H_2O_2 kiekis gali turėti neigiamą įtaką procesui, todėl papildomas jo kiekis yra nerekomenduojamas. Kai Fentono tipo procesai yra naudojami prieš biologinį valymą, H_2O_2 perteklius gali neigiamai paveikti jame dalyvaujančius mikroorganizmus. Be to, kai organinių nuotekų kiekis yra labai didelis, dėl papildomo H_2O_2 kiekio gali labai padidėti valymo išlaidos bei sumažėti $\bullet OH$ susidarymas. Nepaisant to, keletas tyrimų parodė, jog laipsniškas H_2O_2 pridėjimas gali padidinti nuotekų valymo efektyvumą. Tikėtina šio reiškinio priežastis gali būti vėluojantis H_2O_2 skilimas. Laipsniškas H_2O_2 pridėjimas gali sumažinti didelį H_2O_2 koncentracijos padidėjimą ir užkirsti kelią šalutinėms reakcijoms. Be to, ypač šarminėje aplinkoje laipsniškas H_2O_2 pridėjimas gali užkirsti kelią greitam vandenilio peroksido skilimui, nes H_2O_2 stabilumui palanki rūgštinė aplinka, o šarminė aplinka skatina vandenilio peroksido skilimą. Jei visas vandenilio peroksidas būtų įpiltas vienu metu, dėl skilimo jo būtų išseikvota daugiau [20]. Dėl šių priežasčių, optimalus H_2O_2 kiekis turėtų būti nustatytas eksperimentiškai.

1.4.2.3. Katalizatoriaus koncentracija

Kartais katalizatorių kiekio padidinimas iki tam tikros ribos gali būti naudingas siekiant pagerinti nuotekų valymo veiksmingumą. Vis dėlto, papildomas katalizatorių pridėjimas tiek homogeninėse, tiek heterogeninėse Fentono tipo reakcijose gali turėti ir neigiamos įtakos. Jei į vandeninį tirpalą pridedama daugiau katalizatoriaus nei iki optimalios vertės, susidaręs $\bullet OH$ radikalas bus sunaudotas dėl papildomo katalizatoriaus kiekio. Naudojant per didelę jo koncentraciją, metalų koncentracija nuotekose gali viršyti leistiną ribą, o tai pareikalaus papildomų nuotekų valymo procesų. Homogeninėse Fentono tipo reakcijose susidarytų didelis kiekis dumblo, kurį reikės tinkamai apdoroti. Be to, heterogeninėse Fentono tipo reakcijose perdirbto katalizatoriaus veiksmingumui didelę įtaką daro aktyviojo metalo išplovimas nuo kietojo paviršiaus, dėl kurio gali įvykti

heterogeninio katalizatoriaus deaktyvacija. Taigi, akivaizdu, kad didesnis katalizatoriaus įkrovos kiekis didina nuotekų valymo sąnaudas [20].

1.4.3. Fentono tipo procesų modifikacijos

1.4.3.1. Foto–Fentono procesas

Fentono tipo procese naudojant ultravioletinę arba regimąją šviesą suteikiama energija tam, kad būtų sumažintas naudojamas katalizatoriaus kiekis ir padidintas katalizatoriaus katalizinis pajėgumas tiek heterogeniniuose, tiek homogeniniuose procesuose. Fotochemijos veikimo pagrindą sudaro vykstantys redukciniai procesai. Taip pat nustatyta, kad heterogeninėje fotokatalitinėje sistemoje šviesa sukelia redukuojantį kietojo katalizatoriaus tirpimą, kas paskatina reakciją [27].

Heterogeninėje Fentono tipo foto–sistemoje ultravioletinės arba regimosios šviesos spinduliavimas skatina Fe^{2+} susidarymą ir išsiskyrimą į vandeninę fazę nuo kietojo katalizatoriaus paviršiaus; dėl šio proceso, esant H_2O_2 , vyksta Fentono tipo oksidacija. Proceso metu tarp kietoje fazėje esančių Fe^{3+} ir organinių ligandų kompleksų vyksta krūvio pernašos procesas iš organinio ligando į metalą [27].

Metalo katalizatoriaus fotocheminė redukcija homogeninėse foto–Fentono reakcijose yra pagrindinis katalizinės oksidacijos reakcijų parametras. Nagrinėjant foto/ Fe^{3+}/H_2O_2 sistemą kaip pavyzdį, nepriklausomai nuo geležies jonų ir vandenilio peroksido sistemoje vykstančių reakcijų, dėl fotoapšvitos gali vykti ir dvi papildomos reakcijos, paskatinančios organinių medžiagų skaidymą [20]. Pirmiausia reakcijoje dalyvaujantys Fe^{3+} jonai, kurie rūgštinėmis sąlygomis egzistuoja $Fe(OH)^{2+}$ pavidalu UV-VIS spinduliuotėje yra fotochemiškai redukuojami ir susidaro Fe^{2+} jonai, tuo metu H_2O_2 veikiant trumpesnio bangos ilgio spinduliuotei fotolizės metu sudaro $\bullet OH$ radikalus. Reakcijos lygtys [27]:



Dėl šviesos sugeneruoti Fe^{2+} jonai, gali tiesiogiai dalyvauti Fentono procese, pagaminti daugiau $\bullet OH$ radikalų ir taip pagerinti organinių teršalų šalinimą. Foto/ Fe^{3+}/H_2O_2 sistema visada gerai veikia esant rūgštiniam pH, kai $Fe(III)$ hidroksilo kompleksai yra tirpesni, o $Fe(OH)^{2+}$ yra labiau fotoaktyvus. Esant aukštesniam pH (>3), visada reikia neorganinio/organinio ligando, kuris paverstų Fe^{3+} joną kompleksiniu, taip užkertant kelią jonų vortimui nuosėdomis. Veiksmingiausi ir dažniausiai naudojami ligandai yra citratas, oksalatas, EDTA (etilendiamino tetraacto rūgštis), huminės rūgštys, EDDS (etilendiamino disucino rūgštis) ir katechinas. Dėl didelio Fe^{2+} kiekio, esant ligandams, padidėja beveik neutraliomis sąlygomis susidarancio $\bullet OH$ kiekis, todėl didėja ir organinių teršalų pašalinimo iš nuotekų valymo efektyvumas. Be to, foto–Fentono sistemoje gali būti naudojami ne tik geležies pagrindo katalizatoriai, tačiau ir daugelis pereinamųjų metalų, tokių kaip varis, manganas ir t.t. [27].

1.4.3.2. Elektro-Fentono procesas

Nuotekų valymo proceso metu elektrocheminiai procesai taip pat gali būti panaudoti siekiant padidinti Fentono tipo reakcijų efektyvumą [20]. Heterogeninės elektro–Fentono tipo (EF) reakcijos yra palyginti paprastos – kietas heterogeninis katalizatorius įdedamas į tirpalą, o H_2O_2 katodo paviršiuje susidaro leidžiant į tirpalą deguonies ar oro burbuliukus. Vis dėlto, homogenines į EF

panašias reakcijas galima suskirstyti į penkias kategorijas pagal skirtingus vandenilio peroksido ir katalizatoriaus šaltinius [20].

EF tipo procesų metu oksidanto ir katalizatoriaus šaltiniai gali būti įvairūs. Tiek heterogeninėse, tiek homogeninėse Fentono tipo reakcijose, kai taikomas elektrocheminis procesas, H₂O₂ gali susidaryti *in situ*, katodo paviršiuje ištirpusiam deguoniui redukuojantis dviem elektronais rūgščioje terpėje [27]:



H₂O₂ gamyba *in situ* yra naudinga, nes padidėja organinių medžiagų skaidymo efektyvumas, sumažėja sąnaudos ir su transportavimu susijusi rizika. Be to, į EF tipo procesuose šios rūšies H₂O₂ taip pat gali būti sunaudojamas prieš jį suskaidant į H₂O ir O₂, o ši savybė suteikia didesnę tikslinių reakcijų selektyvumą. Homogeninio EF tipo proceso metu metalinis katalizatorius kaip, pavyzdžiui, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ ar Co²⁺, gali būti gaunamas naudojant atitinkamą metalinį anodą arba regeneruojamas katodo paviršiuje, išoriškai pridėjus metalo jonų. Dėl šių privalumų EF tipo procesai yra plačiai tyrinėjami ir naudojami įvairiems organiniams teršalams, įskaitant dažus, pesticidus, aminos ir fenolinius junginius, skaidyti. Visgi kaip ir daugelis kitų procesų EF tipo sistema geriausiai veikia rūgštinėje terpėje. Kai pH yra artimas neutraliam arba šarminis, metalinis katalizatorius nusėda ir reakcija nutrūksta arba sulėtėja. Nepaisant to, atliktų tyrimų metu buvo atrasta, kad elektrodui naudojant tokias medžiagas kaip, pavyzdžiui, nulinio valentingumo geležis, Kegino tipo geležies pakaitalu pakeistas heteropolivolframatoanijonas arba Co₃O₄-grafito kompozitas. Tam tikri organiniai teršalai gali būti pašalinti esant net ir neutraliai ar net šarminei artimai pH reikšmei [27].

1.4.3.3. Kavitacinis-Fentono procesas

Yra du pagrindiniai kavitacijos tipai, kurie gali būti naudojami nuotekų valymo procese: hidrodinaminė ir akustinė kavitacija. Paprastai, kai slėgis skystyje kinta dėl greito skysčio linijinio srauto greičio pokyčio, gali atsirasti hidrodinaminė kavitacija, o akustinė kavitacija susidaro dėl aukšto dažnio garso bangų, pvz., ultragarso [20].

Kavitacijos metu, pagrindinis reakciją inicijuojantis procesas yra mikroburbuliukų susidarymas. Kol pasiekia kritinį dydį, mikroburbuliukai gali nuolat didėti, ko pasekoje gali kilti smarkus implozinis suirimas. Greitą kavitacinių burbuliukų imploziją lydi labai didelis lokalizuotas slėgis ir temperatūra, atitinkamai apie 500 atm ir 5000 °C. Dėl ypatingai ekstremalių sąlygų H₂O gali skilti ir virsti įvairiais oksiduojančiais junginiais arba ADF, pavyzdžiui, H₂O₂, •OOH, •OH ir •H [20].

Lyginant homogeninį procesą su heterogeniniu, skysčio ir kietojo kūno Fentono tipo reakcijose mechanizmas naudojant kavitacinius burbuliukus yra kitoks. Pirma, dėl kietojo ir skystojo kūno sąveikos reikia mažiau energijos, kad susidarytų kavitacinių burbuliukų užuomazgos. Antra, kai kavitaciniai burbulai suyra, šalia kietojo kūno paviršiaus gali pasireikšti mikrosrovių efektas ir smūginės bangos pažeidimai. Būtent dėl mikrosrovių efekto ir nesimetrinės terpės arti kietojo kūno paviršiaus kavitacijos burbulai suyra asimetriškai, o tai sukelia greitą skysčio srautą link kietojo kūno paviršiaus didesniu nei 100 m/s greičiu. Taigi, katalizatoriaus paviršiuje aktyvaciją sukelia mikrosrovės, kurios stipriai smogia į kietojo kūno paviršių. Kalbant apie smūginių bangų pažeidimo poveikį, Fentono tipo reakcija tampa efektyvesnė dėl smūginių bangų, kurias sukelia kavitaciniai burbulai, skystoje fazėje suyrantys netoli kietojo kūno paviršiaus, destrukcijos. Vadinas, nors

heterogeninėse ir homogeninėse Fentono tipo reakcijose kavitacijos įtaka procesui yra skirtinga, kombinuojant šiuos metodus procesas abiem atvejais gali būti pagerintas [20].

1.4.3.4. Mikrobangų-Fentono procesas

Mikrobangų spinduliavimas – tai elektromagnetinės bangos, kurios dažniai svyruoja nuo 300 MHz iki 300 GHz. Dėl ypatingo mikrobangų šildymo poveikio jos labai populiarios organinių nuotekų valymo procese. Mikrobangų spinduliavimas gali prasiskverbti į įvairias medžiagas, pavyzdžiui, aktyvuotąją anglį, pereinamųjų metalų oksidus ir vandenį. Dipolines molekules veikiant mikrobangų lauku, dipoliai sukasi akimirksniu, tačiau jie negali pakankamai tiksliai sekti mikrobangų lauko krypties kitimo greičio. Dėl to turi praėti tam tikras laiko tarpas, po kurio sunaudojamas didelis energijos kiekis, pasireiškiantis šiluminiu poveikiu [20]. Dėl nevienodo mikrobangų spinduliavimo, adsorbento paviršiuje gali atsirasti karštų taškų, kurie pagreitina chemines reakcijas. Be to, mikrobangų spinduliuotė pasižymi ne tik šiluminiu, bet ir magnetiniu, elektriniu bei cheminiu poveikiu [27].

Mikrobangų spinduliuotės panaudojimas Fentono tipo procesuose žymiai padidina jų efektyvumą. Įvairūs organiniai teršalai gali būti suskaidyti kombinuojant mikrobangų spinduliuotę tiek su homogeniniais, tiek su heterogeniniais procesais [20]. Mikrobangų spinduliuotė taip pat turi teigiamą poveikį EF reakcijoms, nes skatina Fe^{3+} redukciją į Fe^{2+} . Galima to priežastis yra dėl mikrobangų spinduliuotės elektrodo paviršiuje susidarę karštieji taškai. Aukšta jų temperatūra spartina elektronų perdavimą ant katodo paviršiaus, o po to skatina Fe^{2+} jonų redukciją.

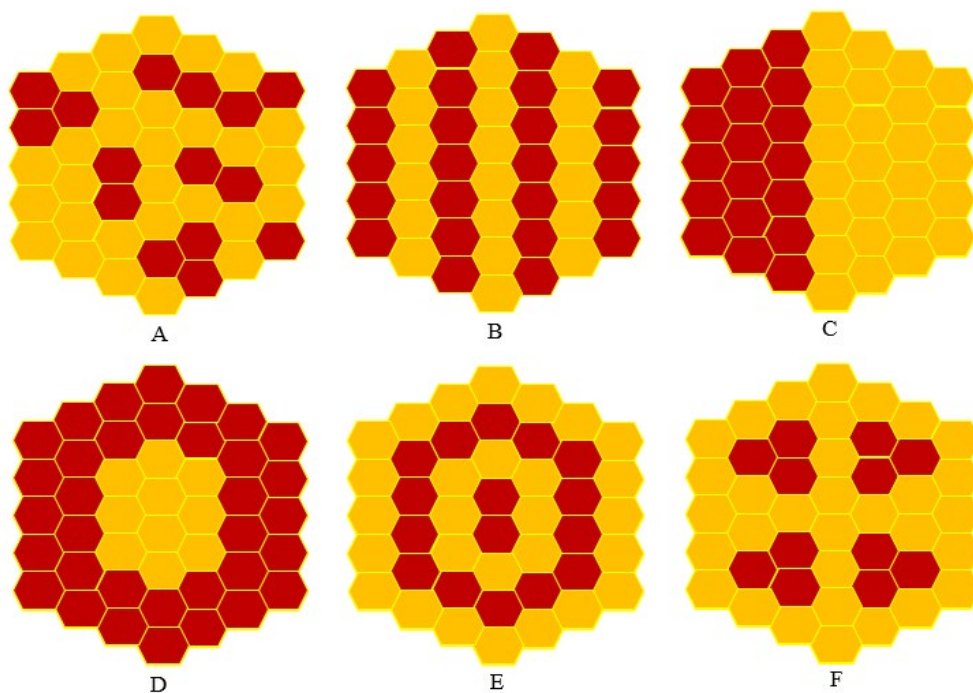
Mikrobangų ir fotocheminių procesų kombinavimas siekiant padidinti nuotekų valymo efektyvumą taip pat yra dar viena perspektyvi sritis, reikalaujanti daugiau tyrimų. Ultravioletinės ir mikrobangų sistemos galėtų sukurti didesnę $\bullet OH$ kiekį homogeninėse Fentono reakcijose. Pagrindinė priežastis yra tai, kad sugėrus mikrobangų spinduliuotę, kiekviena vandenilio peroksido molekulė gali būti aktyvuota, o vėliau paprasčiausiai padalinta į du $\bullet OH$. Pastebėta, kad heterogeniniuose Fentono tipo procesuose mikrobangų spinduliuotė dėl poliarizacijos poveikio gali pagerinti katalizatoriaus, su dideliu defektyviu tankiu, fotokatalitinį aktyvumą. Spinduliuotė gali pagreitinti fotonais sužadintų elektronų perėjimą į katalizatoriaus paviršių ir tada sumažinti elektronų skylių porų rekombinacijos galimybę [27].

1.5. Bimetalinė sistema

Metalų nanodalelės, pavyzdžiui, nulinio valentingumo geležis, cinkas, aliuminis yra naudingos šalinant sunkiai suskaidomus organinius vandens teršalus. Nepaisant plataus panaudojimo, monometaliniai junginiai turi tokių trūkumų, kaip mažas stabilumas dėl metalų išplovimo, gana spartus efektyvumo mažėjimas laikui bėgant, siauras pH veikimo diapazonas ir prastas perdirbamumas. Bimetalinės nanodalelės – dviejų skirtingų metalo elementų derinys – veiksmingai padeda įveikti šiuos trūkumus, ir taip padidinti katalizatorių efektyvumą dėl jų individualių metalinių savybių ir tam tikrų ypatybių, atsirandančių metalams veikiant sinergetiškai [28].

1.5.1. Bimetalinių sistemų tipai

Bimetalinių nanodalelių savybes galima reguliuoti keičiant sudėtį, atomų išsidėstymą, morfologiją ir dydį. Nors bimetalines nanodaleles sudaro tik du skirtingi metalai, vis tiek yra daugybė galimų struktūrų tipų. Pagal struktūrą bimetalinės nanodalelės gali būti skirstomos į du tipus: mišrias struktūras ir atskirtas struktūras. Kalbant apie atomų išsidėstymą, bimetalines nanodaleles galima suskirstyti į keturis tipus: lydinio, tarpmetalines, subklasterines ir šerdies – apvalkalo (3 pav.) [29].



3 pav. Bimetalinių junginių struktūros: A – lydiniai; B – intermetalinė struktūra; C – subklasteriai; D – šerdies apvalkalo struktūra; E ir F – kelių šerdžių struktūros, padengtos viena apvalkalo medžiaga. Geltona ir raudona spalvos vaizduoja du skirtingus metalus [29]

Atomų išsidėstymo pobūdis skirtingų tipų struktūrose, kurių atomų santykis ir sudėtis yra panašūs, turi didelę reikšmę bendroms medžiagų savybėms. Mišriose struktūrose atomų išsidėstymas gali būti atsitiktinis arba turėti tvarkingą konfigūraciją. Mišrios struktūros su atsitiktine tvarka pavyzdys yra legiruotoji struktūra, o tvarkingos – intermetalinė struktūra. Legiruotas nanodaleles sudaro nanokristalai, kuriuose du metalai yra atsitiktinai sumaišyti, o intermetalinėse struktūrose abu metalai išsidėstę tvarkingai. Kietųjų tirpalų struktūros susidaro, kai vienas metalas kietosios būsenos sąlygomis tirpsta kitame metale. Šio tipo struktūras dar galima skirstyti į pakaitines ir intersticines. Pakaitinės struktūros susidaro, kai dviejų metalų atomų dydis yra panašus, todėl vienos medžiagos metalo atomai gali pakeisti antrosios medžiagos metalo atomus taisyklingose gardelės vietose. Jeigu metalo atomų dydis labai skiriasi, mažesnis atomas atsiduria tarp didesnių atomų ir sudaro intersticinę struktūrą. Kita vertus, segreguotos struktūros yra sudarytos iš dviejų atskirų komponentų su bendra sąsaja, subklasterinė struktūra arba metalinė šerdis, apsupta antro metalo, šerdies ir apvalkalo struktūra. Subklasterinės struktūros, kuriose du metalai, taip pat apibrėžtos kaip turinčios Januso konfigūraciją. Skirtingai nuo mišrių, segreguotos struktūros pasiekiamos daugiapakopėmis reakcijomis, kai antrasis metalas pridedamas po to, kai pirmasis metalas suformuoja pradinę struktūrą. Segreguotų struktūrų pavyzdžiai yra šerdies ir kiauto struktūra, daugiasluoksnė šerdis ir kiauto

struktūra, kurioje kiautai išdėstyti pakaitomis, panašiai kaip svogūno žiedai arba kitais atvejais, tai gali būti daugybė mažų šerdžių, padengtų vienu kiautu [29].

Norint išsiaiškinti realų katalizatoriaus veikimo ryšį, būtinas struktūrinis ir mechaninis įvertinimas. Bimetalinės sistemos elektrinėms ir geometrinėms savybėms ištirti naudojami įvairūs analizės metodai aprašyti 2.7 skyrelyje. Vis dėlto, miltelių formos bimetalinių katalizatorių paviršiaus ir sąsajos ypatybių (sudėtinės, struktūrinės ir cheminės) identifikavimas išlieka sudėtingas dėl masinio signalo trukdžių, signalo sklaidos pakeliui į detektorius ir trumpo aktyviųjų tarpinių medžiagų naudojimo [5].

1.5.2. Bimetalinių katalizatorių sintezės būdai

Bimetalinių katalizatorių cheminė struktūra ir katalizinės savybės paprastai yra susijusios su sintezės metodu, todėl yra daug skirtingų jos būdų. Svarbiausi parametrai, kuriuos reikia apsvarstyti prieš sintetinant bimetalinį junginį yra metalo druskos prekursoriaus ir aktyviosios fazės savybės, katalizatoriaus paviršiaus plotas ir reikalingos specifinės katalizinės savybės. Būtent šių veiksmų pokyčiai gali turėti įtakos katalizatorių charakteristikoms ir veikimui. Vis dėlto, kartais procesas tampa labai brangus ir, dėl didelių žaliavų kainų ir jų sandėliavimo bei didelės apimties gamybos apribojimų, chemijos pramonėje naudojamos tik kelios technologijos [4]. Šiame skyriuje yra apžvelgti dažniausiai naudojami bimetalinių junginių sintezės būdai, jų privalumai, trūkumai ir veikimo principas bei aprašyti 5 lentelėje ir 6 lentelėje.

5 lentelė. Bimetalinių katalizatorių sintezės būdai ir jų palyginimas

Metodas	Metodo principas	Privalumai	Trūkumai	Šaltiniai
Bendras nusodinimas	Tirpalas, kuriame yra aktyviųjų metalų druskų ir tirpalas su druskomis, kurios tarnauja kaip matrica sumaišomi pridėjus bazės (NaOH, Na ₂ CO ₃ ir kt.), kad gauta medžiaga nusėstų kaip hidroksidai arba karbonatai. Šis būdas skirtas vieno etapo aktyviojo metalo ir katalizatoriaus nešiklio kietojo prekursoriaus branduolių susidarymui ir augimui.	Homogeniškai pasiskirstę komponentai; Žema reakcijos temperatūra; Dalelės smulkios ir vienodo dydžio, silpnai konsoliduotos.	Nejautrus būdas; Pusiau kiekybinis; Reikalauja daug laiko; Reikia daug cheminių medžiagų.	[4] [30]
Dalinis nusodinimas (ang. deposition precipitation)	Iš prekursoriaus tirpalo nusodinami mažai tirpūs metalų junginiai, keičiant pH, temperatūrą arba garinant. Procesui reikalinga matrica, nes ji yra pradinis branduolių susidarymo taškas. Naujojo junginio koncentracija didinama palaipsniui, kad tirpale nesusidarytų stambūs agregatai.	Paprasta kontroliuoti dalelių dydį ir kiekį; Lengvai keičiamas dalelių paviršius ir bendras homogeniškumas.	Priemaišos nedideliais kiekiais gali nusėsti kartu su produktu; Reikalauja daug laiko; Neefektyvus būdas, kai reaguojančių medžiagų nusodinimo greičiai yra labai skirtingi.	[4] [31] [32]
Plazmos metodas	Trys pagrindinės katalizatorių sintezės naudojant plazmą kryptys: itin smulkių dalelių katalizatorių cheminė sintezė plazmoje, kataliziškai aktyviųjų junginių nusodinimas plazmoje ir katalizatorių sintezė arba modifikavimas plazmoje.	Neilgas procesas; Mažos energijos sąnaudos Dalelės vienodo dydžio; Didelis selektyvumas; Ilgesnis katalizatoriaus tarnavimo laikas.	Sudėtingi metodai netaikomi dideliu mastu; Katalizatoriaus deaktyvavimas.	[4] [33] [34]

6 lentelė. Bimetaliųjų katalizatorių sintezės būdai ir jų palyginimas (5 lentelės tęsinys)

Impregnavimas	Tam tikras tirpalo su prekursoriais kiekis, sąveikauja su matrica ar kita aktyvia faze ir yra išdžiovinamas, kad absorbuotas tirpiklis galėtų būti pašalinamas. Po to impregnuota matrica paprastai džiovinama, kalcinuojama ir redukuojama.	Trumpas reakcijos laikas; Nedidelės sąnaudos; Procesas gali būti lengvai kontroliuojamas.	Sunkumai ruošiant didelius kiekius; Sunku pasiekti vienodą komponentų pasiskirstymą ant atramos paviršiaus; Reikalingas kalcinavimas.	[30]
Sol-gelio (ang. Sol-gel) metodas	Šis metodas taip pat leidžia pagaminti bimetalinį katalizatorių, kartu susijungusį su matrica vienu etapu, kas leidžia metalo prekursoriui tolygiai pasiskirstyti atramos paviršiuje ir taip gauti didelio paviršiaus ploto ir aktyvumo nešiklius.	Aukštas dalelių grynumas ir vienodumas; Lengva metalo dalelių mikrostruktūros kontrolė; Atraminų metalų terminis stabilumas; Lengva pridėti papildomų elementų; Lengvas hidroksilinimas; Žema kristalizacijos temperatūra;	Reikalauja daug laiko; Aukštos techninės priežiūros ir eksploataavimo išlaidos Reikalingas kalcinavimas.	[4]
Atvirkštinės micelės metodas	Mikroemulsijoms gaminti metalų prekursoriai ištirpinami vandenyje su anijoninėmis paviršinio aktyvumo medžiagomis. Prekursoriai yra chemiškai redukuojami, todėl micelių viduje susidaro bimetalinės dalelės. Atraminis katalizatorius sukuriama sujungiant metalo prekursoriaus ir paviršinio aktyvumo medžiagos vandeninį tirpalą su reduktoriumi. Titruojant emulsiją destabilizuojančiu agentu įvedamas katalizatoriaus nešiklis, suardantis micelas ir sukeliantis jų adsorbciją ant nešiklio.	Dalelės panašaus dydžio; Minimalus produkto užterštumas homogenizuojant pradinis komponentus; Mažos energijos sąnaudos; Lėtas senėjimo procesas; Paprasta įranga; Lengva katalizatoriaus parametrų kontrolė.	Sunku atskirti daleles nuo sudedamųjų dalių; Sudėtingas koloidų susidarymo procesas.	[4]
Verdančio sluoksnio kristalizacija (VSK)	Kietosios dalelės cirkuliuojamos, praleidžiant per sistemą pakankamu greičiu, kad dalelės išliktų suspenduotos arba skystos būsenos. Taip užtikrinamas geras maišymasis, šilumos ir masės perdavimas, o tai lemia veiksmingą kristalizaciją.	Aukštas dalelių grynumas ir vienodumas; Lengva metalo dalelių mikrostruktūros kontrolė; Lengva atskirti pagamintą katalizatorių; Pritaikymas vandens valyme, metalų ir kitų naudingų medžiagų atgavime.	Sudėtinga įranga; Ilgas procesas; Kompliciuotas pritaikymas pramonėje dėl skysčio dinamikos ir šilumos perdavimo pokyčių; Tam tikrais atvejais gali reikalauti daug energijos.	[7]

1.5.3. Bimetalinių katalizatorių pritaikymas organinių teršalų šalinimui

Bimetalinių junginių panaudojimas sukėlė didelį susidomėjimą, todėl atliekama vis daugiau tyrimų, kuriuose jie pritaikomi kaip veiksmingas būdas įvairioms pramoninėms nuotekoms, su jose esančiais kenksmingais organiniais junginiais, pasižyminčiais toksiškumu, kancerogeninėmis ir mutageninėmis savybėmis, valyti. Tokios cheminės medžiagos kaip dažikliai, fenolis ir jo dariniai bei chlorinti organiniai junginiai yra sunkiai pašalinami naudojant įprastines nuotekų valymo technologijas. Keičiant ir optimizuojant pagrindinius parametrus bimetaliniai junginiai, kuriuose yra geležies ar nikelio, buvo sėkmingai panaudoti šiems teršalams pašalinti [4]. Skirtingų bimetalinių katalizatorių pagamintų geležies ir nikelio pagrindu bei jų junginių su kitais metalais pritaikymo pavyzdžiai aprašyti 1.5.3.1, 1.5.3.2, 1.5.3.3 skyriuose.

1.5.3.1. Dažų pašalinimas

Yra atlikta daug tyrimų, kurių metu, įvairios bimetalinių junginių struktūros buvo pritaikomos kaip katalizatoriai dažų pašalinimui iš nuotekų, taip siekiant įveikti dabartinių metodų trūkumus [4]. Vienas iš pavyzdžių yra, Ni-Fe bimetalinis katalizatorius ant SiO₂ matricos, kuris buvo naudojamas kaip heterogeninis foto-Fentono katalizatorius metileno mėlynajam saulės ir regimosios šviesos spinduliuotėje, dažams skaidyti. Šis katalizatorius pasižymėjo ypatingai geru kataliziniu aktyvumu ir, kaip paaiškėjo, reagavo į vandenilio peroksidą, sudarydamas hidroksilo (•OH) radikalus. Be to, šiame tyrime saulės šviesa pasižymėjo didesniu skaidymo ir bendrosios organinės anglies (BOA) pašalinimo efektyvumu nei regimoji šviesa [35]. Kitas pavyzdys – Cu-Ni katalizatorius ant imbiero miltelių (IM), kuris buvo naudojamas netgi trijų rūšių dažams apdoroti. Cu-Ni kartu su natrio borohidrido elektrolitu pašalino net 95 – 98 % rodamino B, metilo oranžinio ir kongo raudonojo dažų. Palyginus Cu-Ni katalizatorių su Cu-Ag katalizatoriumi, buvo nustatytas panašus visų tirtų dažiklių skaidymo efektyvumas per labai trumpą reakcijos laiką. Vis dėlto, geriausias katalizinis aktyvumas pakartotinio naudojimo metu nustatytas naudojant Cu-Ag/IM. Galima to priežastis – puikus IM gebėjimas adsorbuoti varį ir sidabrą bei didesnis sidabro redukcijos potencialas [36].

1.5.3.2. Fenolio ir jų darinių pašalinimas

Kaip parodė skirtingi tyrimai, bimetaliniai junginiai gali būti panaudoti kaip efektyvus būdas fenoliui ir jo dariniams pašalinti. Fe-Cu nanodalelės buvo sėkmingai panaudotos pramoninėms nuotekoms, kuriose buvo fenolių, valyti. Gauti rezultatai parodė, kad naudojant Fe-Cu nanodaleles fenoliai pašalinami 76,91 % efektyvumu, kai pH yra 4, o kontakto laikas – atitinkamai 60 min. [37]. Kitame tyrime, taip pat parodžiusiame teigiamus rezultatus šalinant fenolius, panaudotas Fe-Cu bimetalinis katalizatorius su Cu-Fe₃O₄ apvalkalu ir Fe-Cu šerdimi. Lyginant su atskirais metalais, Fe-Cu katalizatorius efektyviau vykdė fenolių skaidymą Fentono tipo sistemoje. Dominuojantys aktyvūs centrai Fentono tipo reakcijoje esant rūgštiniam pH buvo geležies, o neutraliam pH – vario. Vario pagrindu vykstančias Fentono reakcijas ypač pagreitina galvaninis mikroelementų poveikis, kurį sukelia ypatinga Cu/Fe₃O₄ junginio struktūra. Dėl vario išplovimo iš apvalkalo gali atsiskleisti vidinė FeCu šerdis ir dar labiau sustiprėti dėl geležies jonų vykstančios Fentono tipo reakcijos [38]. Kombinuojant kobaltą ir nikelį gautas Co-Ni bimetalinis katalizatorius ant anglies atramos katalizatorius sugebėjo pašalinti 500 mg/L fenolio, jo 99,9 % paverčiant cikloheksanu, kai tuo tarpu monometalinių Co ir Ni katalizinis aktyvumas buvo silpnas ir sugebėjo pasiekti tik 35,2 % ir 23,2 % [4].

1.5.3.3. Chlorintų organinių junginių šalinimas

Buvo atrasta, kad panaudojus bimetalinius katalizatorius galima pašalinti ir chlorintus organinius junginius. Fe-Ni/S (sulfido) nanodalelės dėl efektyvaus elektronų perdavimą tarp nikelio ir geležies, pasižymi puikiomis katalizinėmis savybėmis šalinant chlorintus organinius junginius. Fe-NiS/PDS (polidisulfato) sistema parodė aukštą organinių teršalų mineralizacijos aktyvumą, o iš chloro organinių junginių išsiskiriantis Cl dar labiau pagreitino organinių teršalų skaidymo reakcijas. FeNi/S esant pH 10 parodė net 82 % BOA pašalinimo efektyvumą [39]. Pd-Fe yra taip pat plačiai naudojamas chlorintų organinių junginių pašalinimui. P-dichlorbenzenas buvo visiškai pašalintas per 3 val., naudojant Pd-Fe bimetalinį junginį bei mažą 0,05 g/L katalizatoriaus koncentraciją [4].

1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

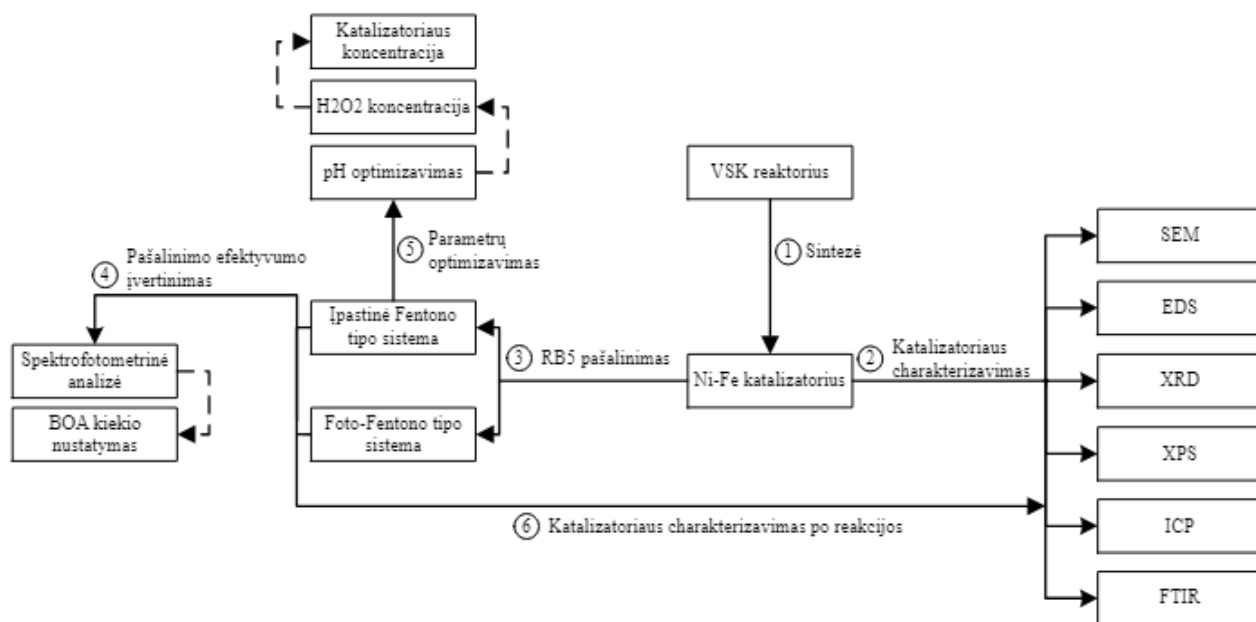
Vanduo – tai svarbiausias aplinkos elementas. Deja, demografiniai pokyčiai, tvarumo siekimas, spartėjanti urbanizacija, išteklių trūkumas ir įvairi tarša – tai keletas pagrindinių su vandeniu susijusių iššūkių, kuriems spręsti reikia naujų veiksmingų metodų. Vis dėlto, pastaruoju metu dėl sparčios industrinės veiklos bei didėjančios populiacijos vandens užterštumas dar vis išlieka opia problema. Pavojingos medžiagos aptinkamos ne tik paviršiniame, bet ir požeminiame vandenyje, taip sukeldamos pavojų aplinkai ir žmogaus sveikatai [20]. Jungtinių Tautų iškeltuose Darnaus Vystymosi Tiksluose pateikiamas planas, kaip užtikrinti vandens ir sanitarijos prieinamumą ir tvarų valdymą visiems, kurti patikimą infrastruktūrą, skatinti integracinę ir tvarią industrializaciją bei inovacijas [40]. Norit pasiekti šiuos tikslus iki 2030 metų, reikia nedelsiant imtis priemonių, kadangi šiuo metu pramoninės nuotekos yra vienas didžiausių bei pavojingiausių vandens taršos šaltinių [40]. Iš visų bene labiausiai teršiančių pramonės šakų galima išskirti tekstilės ir šiuo metu vis labiau besiplečiančią puslaidininkų bei galvanizacijos pramonę [2]. Vanduo naudojamas proceso metu užteršiamas toksiškomis, kancerogeninėmis, ilgai nesuyrančiomis bei tradiciniais vandens valymo būdais sunkiai pašalinamomis medžiagomis. Tarp daugiausiai problemų sukeliančių junginių tekstilės nuotekose yra dažikliai, o puslaidininkų ir galvanizacijos nuotekose – sunkieji metalai [2][5]. Be to, kad didelė sunkiųjų metalų koncentracija yra pavojinga aplinkai, tai taip pat yra vienas iš senkančių gamtos išteklių, todėl jų atgavimas yra ekonomiškai svarbus [5]. Besivystant naujosios technologijos sunkiai skaidomų teršalų pašalinimas bei sunkiųjų metalų atgavimas ir pakartotinis panaudojimas tampa įmanomas. Pasitelkus inovatyvias technologijas tokias kaip VSK reaktorių, nikelio atgavimui ir iš jų susintetintų bimetalinių katalizatorių pritaikymą Fentono tipo sistemoje kaip POP reaktyviesiems azo dažams skaidyti. Taip nuotekų valymo procesą padarant ne tik efektyvesniu, bet kartu ir tvaresniu [7]. Pasak įvairių tyrimų, bimetaliniai katalizatoriai Fentono tipo sistemoje yra efektyvus būdas teršalams šalinti, kuris leidžia įveikti su tradiciniu Fentono procesu susijusius trūkumus [4]. Taigi, nors ši sritis reikalauja dar daug tyrimų taršą sunkiaisiais metalais, tokiais kaip nikelis, galima paversti aplinkai naudingą veiksmu leidžiančiu iš nuotekų pašalinti aplinkai pavojingus organinius teršalus.

2. Tyrimo metodai

2.1. Tyrimo planas

Tyrimo metu buvo siekiama panaudoti Ni-Fe junginį heterogeninėje Fentono tipo sistemoje kaip bimetalinį katalizatorių RB5 azodažams šalinti iš nuotekų. Katalizatorius susintetintas naudojant inovatyvią technologiją – VSK reaktorių, kuris leidžia pašalinti ir atgauti nikelį iš puslaidininkių ir galvanizacijos pramonės nuotekų bei tuo pačiu metu suteikia galimybę vykdyti bimetalinio junginio sintezę.

Atlikus detalę literatūros analizę buvo sudarytas tyrimo planas, atsižvelgiant į svarbiausius parametrus, turinčius didžiausią įtaką Ni-Fe junginio kataliziniam veikimui. Tyrimo planas pavaizduotas 4 pav.. Kadangi buvo susintetintas visiškai naujas katalizatorius, bimetalinio junginio morfologija, sudėtis, struktūra ir paviršius apibūdinami naudojant tam skirtus analizės metodus, aprašytus 2.7 skyriuje. Toliau Ni-Fe katalizatorius naudojamas heterogeninėje Fentono tipo sistemoje, parametrų optimizavimo metu norima pasiekti kuo geresnį pašalinimą įveikiant tradicinio Fentono proceso trūkumus. Pasak kitų tyrimų, vienas iš būdų organinių teršalų skaidymo efektyvumo paspartinimui yra fotokatalizės UVC derinimas su heterogenine Fentono sistema, todėl naudojant tam specialiai skirtą reaktorių įvertinamas fotokatalizės poveikis.



4 pav. Tyrimo planas

2.2. Reagentai

Visos cheminės medžiagos yra grynos, analitinio lygio, todėl yra naudojamos be papildomo gryninimo. Pradiniai tirpalai yra ruošiami naudojant dejonizuotą vandenį (18,2 MΩ varžos) iš „Millipore“ sistemos.

2.2.1. Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus sintezei reikalingos medžiagos

$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, citrinų rūgštis, Lian Gong, Taivanis.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ir nikelio sulfato heksahidratas, Shimajiu, Taivanis.

Atvirkštinio osmoso (RO) vanduo, gaminamas laboratorijoje naudojant RO sistemą.

Na_2CO_3 , natrio karbonatas, Hong Yao Chemicals, Taivanis.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, natrio persulfatas, Hong Yao Chemical, Taivanis.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ir geležies sulfato heptahidratas, Hong Yao Chemicals, Taivanis.

95 % NaOH, natrio hidroksidas, Lian Gong, Taivanis.

95 % H_2SO_4 , sieros rūgštis, Lian Gong, Taivanis.

2.2.2. Fentono tipo ir foto-Fentono tipo procesams reikalingos medžiagos

Ni-Fe katalizatorius, susintetintas laboratorijoje naudojant VSK reaktorių.

RB5 azodažiklis (reaktyvioji juoda 5), Maclin, Nyderlandai.

28 % H_2O_2 , vandenilio peroksidas, Lian Gong, Taivanis.

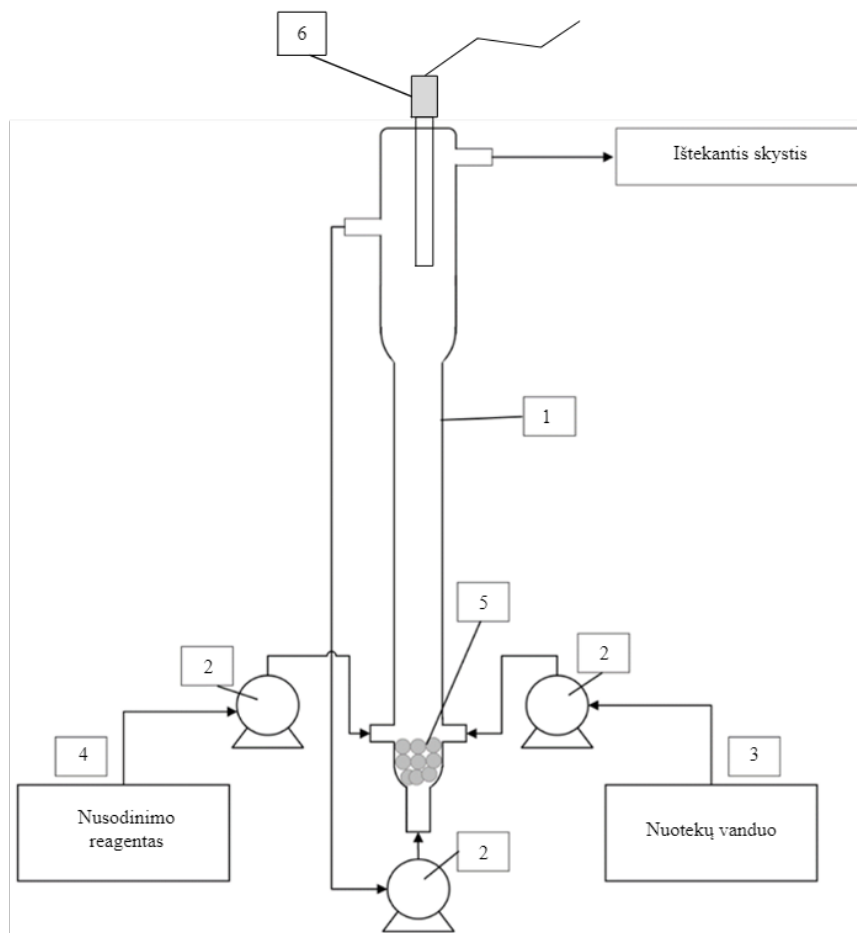
95 % NaOH, natrio hidroksidas, Hong Yao Chemicals, Taivanis.

95 % H_2SO_4 , sieros rūgštis, Hongyao Chemicals, Taivanis.

95 % H_2SO_4 , sieros rūgštis, Lian Gong, Taivanis.

2.3. Fe/Ni bimetalinio katalizatoriaus sintezė

Verdančio sluoksnio kristalizacijos (VSK) reaktorių sudaro 1 m aukščio borosilikatinio stiklo cilindras, kuris yra 500 ml tūrio. Apatinis cilindras yra 2 cm skersmens ir 100 cm aukščio, jis tarnauja kaip tūrio padidinimo erdvė, kurioje formuojasi dumblas. Reaktoriaus apačioje vyksta sedimentacijos procesas, skystoji terpė yra nuolat cirkuliuojama, taip susidaro dalelės, joms didėjant ir nusėdant. Viršutinio cilindro skersmuo yra 4 cm, o aukštis – 20 cm. Platesnė dalis padeda sumažinti judėjimo aukštyrų srauto greitį, taip padidėja susidūrimo dažnis tarp naujai susiformavusių darinių viršutinėje ir apatinėje reaktoriaus dalyse. Šie susidūrimai palengvina klasterių aglomeraciją, todėl formuojasi dalelės, kurios galiausiai nusėda ir grįžta į mažesnio skersmens vamzdelį [41].



5 pav. Verdančio sluoksnio kristalizacijos (VSK) reaktoriaus sandara. 1 – reaktoriaus cilindras; 2 – peristaltinis siurblys; 3 – nuotekų vandens bakas; 4 – nusodinimo reagento bakas; 5 – stikliniai rutuliukai; 6 – pH-metras

Eksperimentinės nuotekos ruošiamos imituojant elektros pramonėje gaunamų nuotekų, kuriose yra didelis kiekis nikelio, sudėtį. Naudojant natrio nikelio sulfato heksahidratą bei vandenį, išvalytą atvirkštinio osmoso būdu, paruošiamas 30 l tirpalo tūris, kuriame Ni^{2+} koncentracija yra 300 mg/L, o pH 7.5. Tame pačiame inde pridedamas atitinkamas $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L) kiekis, priklausomai nuo norimo metalų santykio dalelėje bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, kuris veikia kaip stiprus oksidantas ir priverčia nuotekų vandenį prarasti savo chelatines savybes. Nusodinimo reagento (natrio karbonato) tūris taip pat yra 30 L. Ruošiant jį svarbu parinkti tinkamą molinį santykį, kuris nustatomas atliekant stiklainio testą [41]. Keičiant koncentracijas nusodinimo talpoje ir pridedant

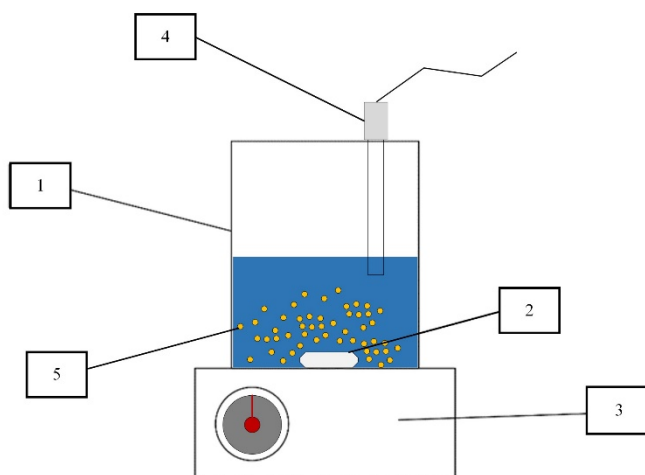
atitinkamą geležies sulfato kiekį nuotekų talpoje pagaminamos skirtingo metalų santykio dalelės. Proceso metu būtina palaikyti tinkamą pH, kuris būtų arti norimos gauti medžiagos izoelektrinio taško, taip leidžiant susiformuoti kietoms dalelėms. Izoelektrinis taškas atsiranda tarp pH 8 – 8,5, todėl būtent šis pH palaikomas reaktoriuje. Nusodinimo reagento inde pH palaikomas tarp 10,6 ir 12,4. pH privedimui ir palaikymui naudojamas natrio hidroksidas bei sieros rūgštis. Tinkamas nuotekų ir nusodinimo reagento įtekamasis srautas ir grįžtamasis srautai valdomi naudojant peristaltinius siurblius. Greičiausia reakcija stebima, kai masės srauto greitis yra 50 ml/min. Geležies ir nikelio bimetalinių dalelių susidarymo procesas recirkuliuodamas vyksta 5-7 dienas. Proceso metu atgautas nikelis kartu su geležimi panaudojamas kaip katalizatorius skaidant organinius teršalus heterogeninėje į Fentoną panašioje sistemoje [42].

2.4. Katalizatoriaus paruošimas naudojimui

Katalizatoriaus dalelės po proceso išimamos iš VSK reaktoriaus ir yra džiovinamos 105°C temperatūroje 20 – 24 valandas, kad būtų išgarintas likęs vanduo, tada dalelės persijojamos per 0,42 mm sieta, taip užtikrinant, jog visos dalelės būtų panašaus dydžio.

2.5. Įprastinė Fentono tipo sistema

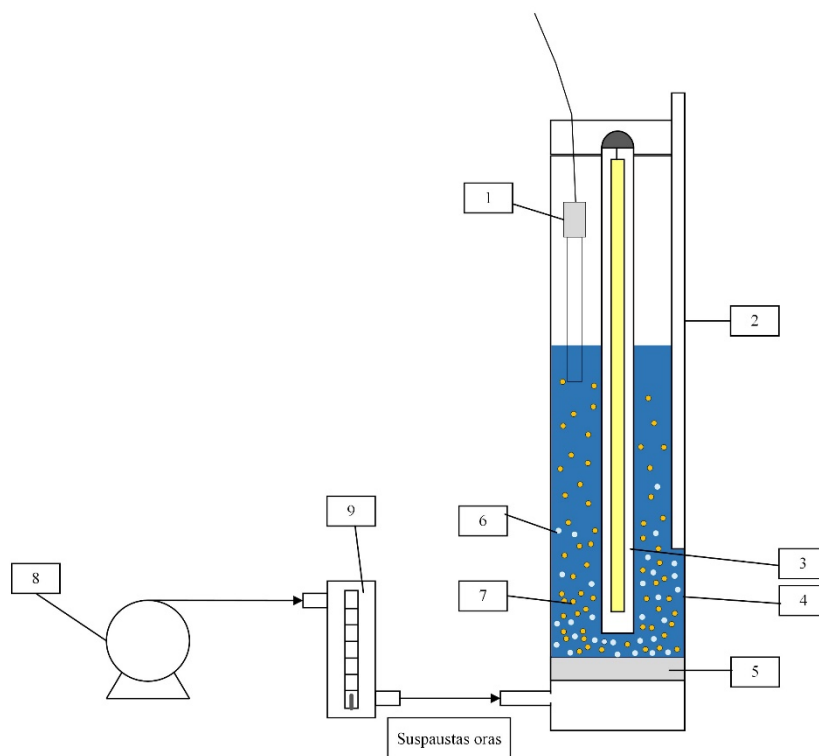
Žinomas RB5 kiekis (40 mg/L) pridedamas į reaktorių, kuriame yra 400 ml H₂O. Dažų koncentracija parenkama atsižvelgiant į spektrofotometro matavimo ribas ir prieš tai atliktus tyrimus [2]. Pradinis reakcijos yra intervale tarp pH_i 3.0 – 8.0. Jis reguliuojamas naudojant 1 N H₂SO₄ arba 1 N NaOH. Proceso vykdomas kambario temperatūroje ~25°C [43]. Kai pradinės reakcijos sąlygos nustatomos, pridedamas žinomas katalizatoriaus kiekis (500 – 1250 mg/L), 0,1 – 6 mM H₂O₂, bei pradedamas skaičiuoti reakcijos laikas [8]. Reaktoriuje esantis tirpalas yra nuolat maišomas naudojant magnetinę maišyklę 400 rpm greičiu. Mėginiai imami pasirinktais laiko intervalais (0, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 min.) naudojant automatinę pipetę. 5 ml mėginio pridedami į mėgintuvėlį su 10 ml H₂O, tuomet mėginys nedelsiant filtruojamas naudojant 0,45 μm filtrą, o supernatantas naudojamas tolimesnei spektrofotometrinei analizei [43].



6 pav. Įprastinė Fentono tipo proceso reaktoriaus sandara: 1 – 500 ml stiklinė; 2 – magnetas; 3 - magnetinė maišyklė, 4 – pH-metras; 5 – katalizatoriaus dalelė

2.6. Foto–Fentono tipo sistema

Reaktorius yra 7 cm skersmens ir 44 cm aukščio ir pagamintas iš Pyrex stiklo. Reaktoriuje esantis tirpalas maišomas pneumatiniu būdu naudojant suspaustą orą (2 L/min). Apatinėje reaktoriaus dalyje buvo sumontuota porėta plokštelinė membrana, skirta oro burbuliukams paskirstyti tirpale [24]. Procesas vykdomas analogiškai įprastiniam Fentono tipo procesui. Žinomas RB5 kiekis (40 mg/L) pridedamas į reaktorių, kuriame yra 400 ml H₂O [2]. Pradinis reakcijos pHi 6.5. Procesas vykdomas kambario temperatūroje ~25°C [43]. Kai pradinės reakcijos sąlygos nustatomos, pridedamas žinomas katalizatoriaus kiekis 1000 mg/L ir 1 mM H₂O₂, įjungiama UVC lempa bei pradedamas skaičiuoti reakcijos laikas [8]. Mėginiai imami pasirinktais laiko intervalais (0, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 min.), naudojant reaktoriaus viduje esantį vamzdelį bei švirkštą. 5 ml mėginio pridedama į mėgintuvėlį su 10 ml H₂O. Toliau mėginys nedelsiant nufiltruojamas naudojant 0,45 μm filtrą, o supernatantas naudojamas spektrofotometrinei analizei [43].



7 pav. Foto–Fentono reaktoriaus sandara: 1 – pH-metras; 2 – mėginių paėmimo vamzdelis; 3 – UV lempa, 4 – Pyrex stiklo cilindras, 5 – porėta membrana, 6 – oro burbuliukai; 7 – katalizatorius; 8 – suspausto oro pompa; 9 – suspausto oro padavimo matuoklis,

2.7. Analizės metodai

2.7.1. Skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM)

SEM naudojama katalizatoriaus paviršiaus struktūrai ir morfologijai apibūdinti. SEM plačiai naudojamas tiriant įvairių medžiagų mikrostruktūrą ir chemiją. Pagrindiniai SEM komponentai yra elektronų šaltinis, elektromagnetiniai lęšiai elektronams fokusuoti, elektronų detektoriai, mėginių kameros, kompiuteriai ir ekranai vaizdams peržiūrėti. Elektronai, susidarę kolonos viršuje, priverčiami judėti žemyn, kur jie praeina pro lęšių ir apertūrų derinį, kad susidarytų smulkus elektronų pluoštas. Elektronų pluoštas atsitrenkia į mėginio paviršių, sumontuotą ant judamosios pakopos

vakuume. Mėginio paviršius nuskaitymas judinant elektronų pluošto rites taip gaunant informaciją apie apibrėžtą mėginio sritį. Elektronų pluošto sąveika su mėginiu sukuria daugybę signalų, kuriuos vėliau galima aptikti atitinkamais detektoriais [44].

2.7.2. Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDS)

EDS yra medžiagų analizės technika, kuri gali aptikti beveik visus periodinėje lentelėje esančius elementus, išskyrus vandenilį ir helį, kurie neskleidžia rentgeno spindulių. Elementų aptikimas atliekamas 0,1 procento masės tikslumu. Spartėjančią EDS panaudojimą lemia tai, jog atliekama vis daugiau tyrimų susijusių su nanodalelėmis, mažesnėmis nei 100 nm. Ši technika dažnai naudojama kartu su SEM nustatyti dalelių dydžio pasiskirstymui, morfologijos ir cheminės sudėties apibūdinimui arba nanostruktūrinių sluoksnių analizei. Nuolat atnaujinamos didelės raiškos SEM/EDS programos, kurios pasižymi dideliu jautrumu bei yra lengvai prieinamos, daro šį analizės būdą dar efektyvesnį [45]. Šiame tyrime, EDS analizė naudojama elementinei sudėčiai bei jų procentinei masei bimetalinėje dalelėje nustatyti.

2.7.3. Induktyviai susietos plazmos spektroskopija (ICP)

ICP darbe naudojama ištirti metalų jonų santykį skirtingose katalizatorių dalelėse bei ištirti katalizatorių sudarančių metalų išplovimą vykstant teršalų skaidymo procesui, kas ypač svarbu antriam katalizatoriaus panaudojimui. Tai yra vienas geriausių metalų koncentracijos nustatymo metodų įvairiuose mėginiuose. Laboratoriniu požiūriu bene svarbiausias ICP pranašumas yra galimybė, leidžianti išmatuoti kelis elementus vienu metu atliekant vieną analizę. Tuo šis būdas skiriasi nuo liepsnos ir grafito krosnies atominės sugerties, nes jais galima nustatyti tik vieną arba labai ribotą elementų skaičių. ICP taip pat pasižymi trumpu analizės laiku ir paprastu mėginių paruošimu, todėl gali būti išanalizuojamas didesnis mėginių kiekis [46].

2.7.4. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD)

XRD analizė darbe naudojama tiksliai katalizatoriaus dalelių atominiai sudėčiai nustatyti. Tai yra medžiagos neardanti technika, suteikianti išsamią informaciją apie medžiagos kristalografinę struktūrą, cheminę sudėtį ir fizines savybes. Šis analizės metodas pagrįstas monochromatinių rentgeno spindulių atsaku į kristalinio mėginio struktūrą. Rentgeno spinduliai yra trumpesnės bangos ilgio elektromagnetinė spinduliuotė, kuri susidaro, kai lėtėja pakankamai energijos turinčios elektrinio krūvio dalelės. Rentgeno spinduliuotės metu sukurti rentgeno spinduliai kolimuojami ir nukreipiami į tiriamos medžiagos pavyzdį, kur krintančių spindulių sąveika su mėginiu sukuria difrakcijuotą spindulį, kuris vėliau aptinkamas, apdorojamas ir skaičiuojamas. Kiekviena medžiagos fazė sukuria unikalų difrakcijos modelį dėl specifinės medžiagos chemijos ir atomų išdėstymo. Veiksniai, sukeliantys galimus netikslumus, yra mėginio kompozicijos nevienalytiškumas, kristalų struktūros defektai, mikrodėmės ir kristalų dydis [47].

2.7.5. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS)

XPS tyrimuose ir taikymuose tapo populiariausiu ir plačiausiai naudojamu paviršiaus analizės metodu. Ši paviršiui jautri, neardomoji technika, įprastai naudojama natūralių ir sintetinių medžiagų analizei, dėl savo tikslumo yra naudojamadaugelyje mokslo ir technologijų sričių. XPS yra būdingas instrumentų naudojimo paprastumas, gana lengvas duomenų interpretavimas bei galimybė analizuoti platų mėginių spektrą [48]. XPS šiame tyrime naudojama medžiagų paviršių sudėties (elementų

identifikacija) bei šių komponentų santykinio gausumo nustatymui paviršiuose, taip pat daugiavalenčių jonų cheminiam būviui nustatyti, matuojant elementų ryšio energiją, kuri yra susijusi su jų cheminių ryšių pobūdžiu ir stiprumu.

2.7.6. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija

FTIR spektroskopija – tai ryšio apibūdinimo metodas, kuris gali būti naudojamas kiekybiškai ir kokybiškai kartu su XRD, SEM ir EDS tiriant cheminę ir elementinę junginių sudėtį bei mikrostruktūros morfologiją. FTIR spektroskopijos veikimas pagrįstas interferograma, kuri yra signalas, gaunamas kaip dviejų spindulių, atsispindėjusių nuo dviejų veidrodžių (esančių interferometro bloke), kelio ilgio pokyčio funkcija [49]. Tyrime FTIR naudojama katalizatoriaus struktūrai ir jos pokyčiams veikiant skirtingomis sąlygomis apibūdinti.

2.7.7. UV–VIS spektrofotometrinė analizė

Dažų pašalinimo efektyvumas reakcijos metu matuojamas naudojant spektrofotometrą (Hach DR3900 VIS Spektrofotometras su RFID Technologija). Maksimali absorbcija aptikta naudojant 593 nm bangos ilgį, panašūs parametrai yra naudojami ir kituose RB5 tyrimuose [2][24][3][50]. Dažiklio kalibracinė kreivė su UV–VIS spektrofotometru buvo sudaryta naudojant 0,5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L ir 50 mg/L koncentracijas, remiantis pradine mėginio koncentracija.

2.7.8. Bendro organinės anglies (BOA) analizė

Bendras organinės anglies pašalinimas yra svarbus vertinat azo dažų suskaidymą iki galutinių produktų. BOA yra vienas iš svarbiausių parametru, pritaikomas daugybėje aplinkosaugos sričių. BOA analizė leidžia nustatyti visų organiškai surišų anglies angliavandenių kiekį organiniuose junginiuose ir todėl yra naudojamas kaip organinės taršos aplinkoje matas [51]. BOA dažnai naudojamas kaip alternatyva ChDS arba BDS matavimams. Vis dėl to, turi būti atsižvelgta į galimus trikdžius, kuriuos sukelia vandenyje esanti neorganinė anglis (NA), dažniausiai karbonato ir hidrokarbonato jonai. Tradiciškai BOA analizė apėmė pirmąjį skaidymo etapą, kai tiek organinės, tiek neorganinės medžiagos oksiduojamos iki CO₂. Vėliau susidaręs CO₂ kiekybiškai įvertinamas ir apskaičiuojamas BOA. Labiausiai paplitę anglies skaidymo metodai, priklausantys nuo BOA koncentracijos mėginyje, yra oksidacija persulfato rūgštimi, UV spinduliais, ozonavimas bei deginimas aukštoje temperatūroje (1200°C) [52].

2.7.9. Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija (EPR)

EPR metodas, naudojamas cheminių junginių formoms su nesuporuotais elektronais tirti. EPR spektroskopija yra svarbi organinių ir neorganinių radikalų, pereinamųjų metalų kompleksų ir kai kurių biomolekulių pažinimui. Analizės metu aptinkami 5,5–dimetil–1–pirolino N–oksido (DMPO) radikalų junginiai, susidarę reaguojant su organiniais hidroperoksida. DMPO yra plačiai naudojamas EPR, nes gali sulaikyti ne tik anglies, bet ir deguonies centrų radikalus, susidarantįs cheminėse ir biocheminėse sistemose [53]. Tyrimo metu, panaudojant EPR buvo nustatytas •OH ir •O₂ radikalų susidarymas bimetalinį katalizatorių naudojant Fentono tipo ir foto–Fentono tipo sistemoje, taip patikrinant oksidacinį efektyvumą.

3. Rezultatai

3.1. Katalizatoriaus sintezė naudojant VSK reaktorių

Kietas Ni-Fe katalizatorius buvo gautas kaip šalutinis produktas metalų pašalinimo iš vandens sistemoje, kurioje naudojamas kristalizacijos procesas. VSK sistemoje buvo valomos galvanizavimo proceso nuotekos, kuriose buvo 300 mg/L nikelio jonų ir, priklausomai nuo norimo metalų santykio junginyje, skirtingas geležies jonų kiekis (10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L), jo metu susidarant bimetaliniam junginiui, kuris buvo gautas vykstant reakcijai tarp metalų ir nusodinimo agento Na_2CO_3 . Nuotekų pH buvo reguliuojamas nuo 8 iki 8,5, įleidžiamą koncentraciją keičiant su NaOH ir H_2SO_4 . Vykstant nepertraukiamam procesui visais atvejais iš nuotekų buvo veiksmingai pašalinta 100 % nikelio ir 99 % geležies. Tai leidžia teigti, jog metalų pašalinimas iš nuotekų yra veiksmingas procesas.

Gauti bimetaliniai junginiai išimami iš reaktoriaus, išdžiovinami bei, naudojant sietus, suskirstomi į vienodo dydžio frakcijas. Detalus procesas aprašytas 2.4 skyriuje. Paruošti bimetaliniai junginiai toliau naudojami heterogeninėje Fentono tipo reakcijoje.

3.2. Metalų santykio įtaką

Tyrimo metu buvo susintetintos 4 bimetalinės dalelės, turinčios skirtingą nikelio ir geležies molinį santykį. Atlikus bendrus tyrimus su nevienodo metalų santykio junginiais buvo pasirinktas vienas, parodęs geriausią RB5 dekarizavimo efektyvumą. Kriterijai, pagal kuriuos buvo pasirinktas katalizatorius, buvo dekarizavimo efektyvumas per 90 minučių, kai RB5 koncentracija yra 40 mg/L bei pradinio reakcijos pH įtaka, kadangi buvo siekiama katalizę vykdyti kuo neutralesnėje terpėje.

Pradiniame tirpale VSK reaktoriuje sintezei naudojama Ni^{2+} ir Fe^{2+} jonų koncentracija neatitinka esančios dalelėse, nes ne visas metalų kiekis sureagavo, taip pat buvo suformuoti specifiniai junginiai, kurie gali turėti įtakos tolimesniems rezultatams. Dėl šios priežasties, nustatyti realų metalų santykį kiekviename junginyje buvo panaudota ICP spektroskopija. Pradinė metalų koncentraciją ir reali esanti junginiuose nurodyta 7 lentelėje. Kadangi šio tyrimo metu buvo siekiama iš puslaidininkių pramonėje susidarancio nuotekų vandens atgauti nikelį, buvo imama didesnė nikelio koncentracija ir tada palaipsniui didinamas geležies kiekis junginyje.

7 lentelė. Nikelio ir geležies koncentracija pradinuose tirpaluose ir reali jų koncentracija esanti dalelėje, bei apskaičiuotas molinis metalų santykis esantis dalelėje.

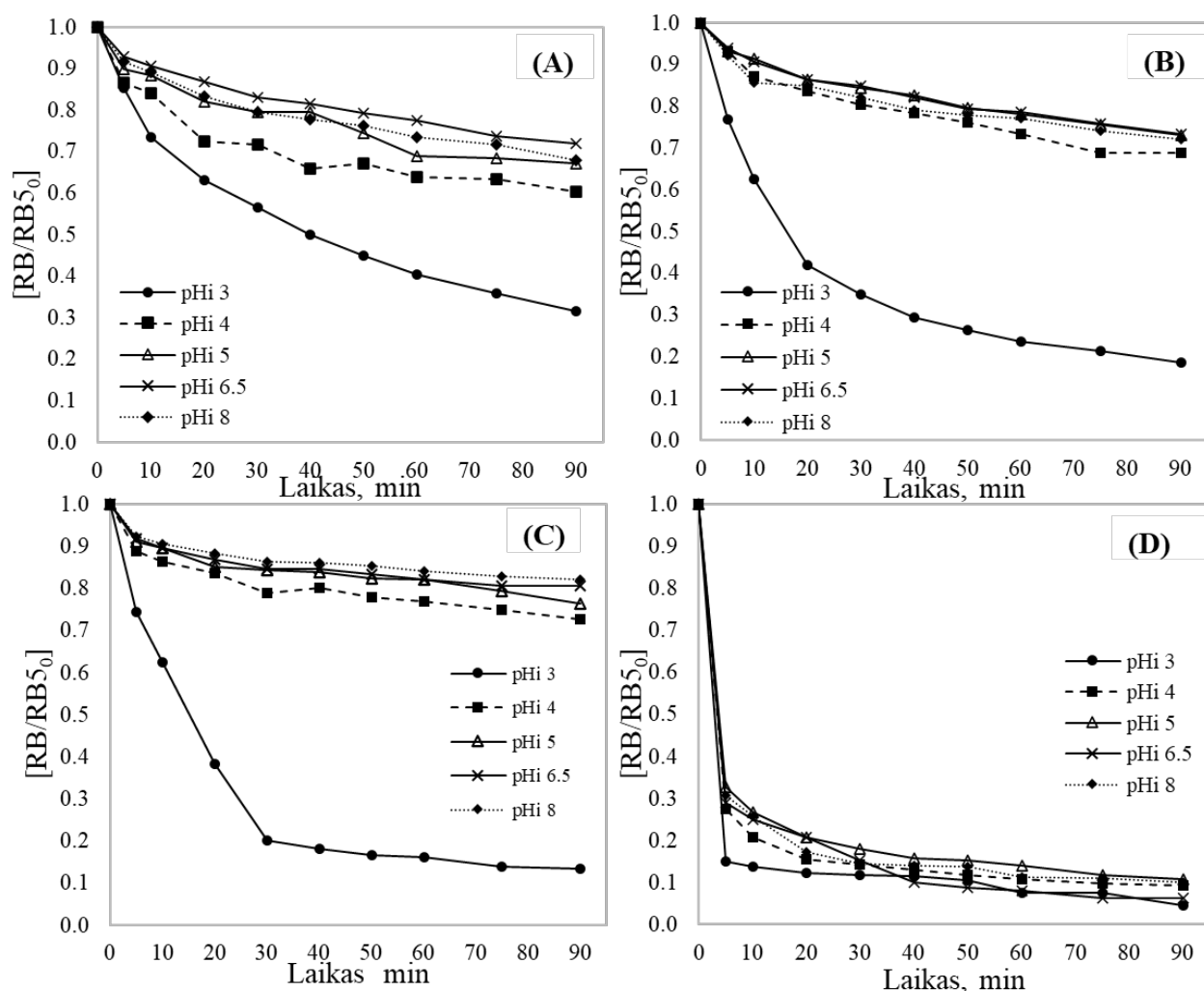
Eksperimento nr.	Pradinė koncentracija tirpale, mg/L		Realii metalų koncentracija dalelėje, mg/g		Molinis santykis
	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$
1	300	10	473	14	~32:1
2	300	30	464	30	~15:1
3	300	50	428	96	~4:1
4	300	100	368	114	~3:1

Nors bimetaliniai katalizatoriai plačiai tiriami, vis dar trūksta duomenų nustatant, kaip nikelio ir geležies molinis santykis veikia azodažų pašalinimą. Dažnai tyrimai yra skirtingi ir sunkiai palyginami, nes proceso metu keičiasi ne tik metalų santykis, bet ir kitos junginių savybės.

Bimetalinių katalizatorių veikimo efektyvumas priklauso ir nuo to kaip metalai yra pasiskirstę junginyje, todėl metalų santykis skirtingos sandaros dalelėse gali skirtis. Foster ir kt. aprašo, jog mažinant nikelio kiekį šerdies apvalkalo nanodalelėse Orange G dažų pašalinimas ir skilimas mažėja, mažėjant nikelio kiekiui pagal tendenciją $Ni_{10}Fe_{10} > Ni_5Fe_{10} > Ni_2Fe_{10}$, kas gali drastiškai pakeisti pašalinimo efektyvumą nuo 66 % iki 98 % [8]. Kitame tyrime, kuriame naudojamas nulinio valentingumo geležies ir nikelio katalizatorius tiesioginės juodos G (DBG) pašalinimui, teigiama, jog didesnis Ni kiekis pagreitina skaidymo reakciją, o optimalus Ni^0 kiekis yra 10 svorio % [54]. Xie, Wang, ir Yin savo straipsnyje teigia, jog į geležies oksidus įtraukus nikelio turinčių komponentų pastebimas teigiamas poveikis kataliziniam aktyvumui, nes Ni jonų buvimas palengvina Fe^{3+} redukciją į Fe^{2+} ir padidina $\bullet OH$ radikalų gamybą [55].

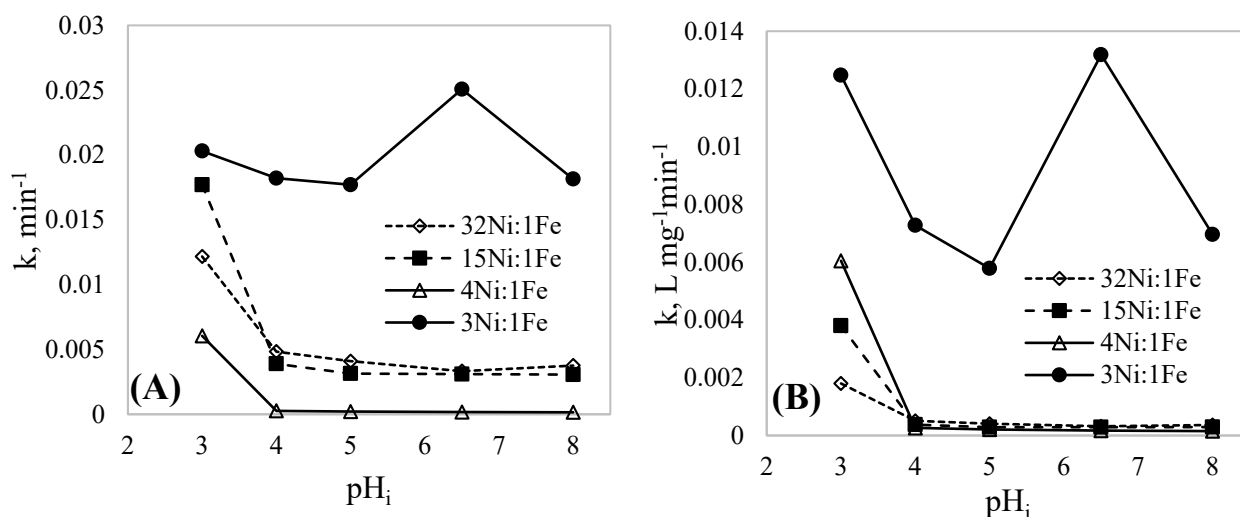
3.2.1. pH įtaka skirtingo metalų santykio junginiams

Tyrimo metu buvo nustatyta, kad greičiausia RB5 dekolorizacija vyksta, kai pradinio pH_i reikšmė lygi 3. Foster et al. ir Liu et al. savo tyrimuose, taip pat aprašo, jog organinių teršalų tarp jų ir azo dažiklio pašalinimas yra efektyvesnis esant žemoms pradinio pH_i reikšmėms [8][54].



8 pav. Pradinio pH_i įtaka skirtingo nikelio ir geležies molinio santykio katalizatoriams. A – $Ni_{32}Fe_1$, B – $Ni_{15}Fe_1$, C – Ni_4Fe_1 , D – Ni_3Fe_1 .

Ni₃₂Fe₁, Ni₁₅Fe₁ ir Ni₄Fe₁ bimetalinių dalelių katalizinis aktyvumas žymiai sumažėja p*H*_i pakėlus iki 4. Toliau didinant pradinį p*H*_i reakcija lėtėja ir geriausiu atveju dekolorizacijos efektyvumas siekia 33 % naudojant Ni₃₂Fe₁, kai pradinis reakcijos p*H*_i yra 5. Taip pat pastebėta, kad didinant geležies kiekį Ni₃₂Fe₁, Ni₁₅Fe₁ ir Ni₄Fe₁ dalelėse, jos tampa jautresnės pH kitimui, todėl nors Ni₄Fe₁ pašalinimo efektyvumas, kai pradinis reakcijos p*H*_i lygus 3 yra didesnis, pakėlus pradinį p*H*_i iki 4, dalelė su didesniu Ni kiekiu rodo iki 10 % geresnį RB5 pašalinimą. Vis dėl to, geriausius rezultatus parodė Ni₃Fe₁ katalizatorius, kuriame buvo didžiausias geležies kiekis, lyginat su kitais junginiais. Ni₃Fe₁ dalelė taip pat parodė gerą pašalinimo efektyvumą esant net ir aukštomis pradinio pH reikšmėms, leidžiančioms jį naudoti natūralioje terpėje. p*H*_i 6.5 reikšmė buvo gauta ištirpdžius RB5 dažus vandenyje, todėl pH privedimui nebuvo reikalingos papildomos cheminės medžiagos. Tai ir buvo vienas iš šio tyrimo tikslų, nes taip sumažinamas kitų cheminių medžiagų, skirtų pastoviai pH vertei palaikyti, sunaudojimas. Galima to priežastis yra dėl tam tikro metalų santykio suformuoti specifiniai junginiai, kurie leidžia metalo jonų sinerginį efektą bei stabilizuoja struktūrą. Būtent dėl to svarbu išsiaiškinti tikslią bimetalinio junginio struktūrą, kas padeda geriau suprasti teršalų pašalinimo mechanizmus [56].



9 pav. Skirtingų Ni:Fe molinio santykio bimetalinių junginių kinetikos konstantų priklausomybė nuo pradinio reakcijos pH. A – pirmo laipsnio kinetikos reakcija, B – antro laipsnio kinetikos reakcija.

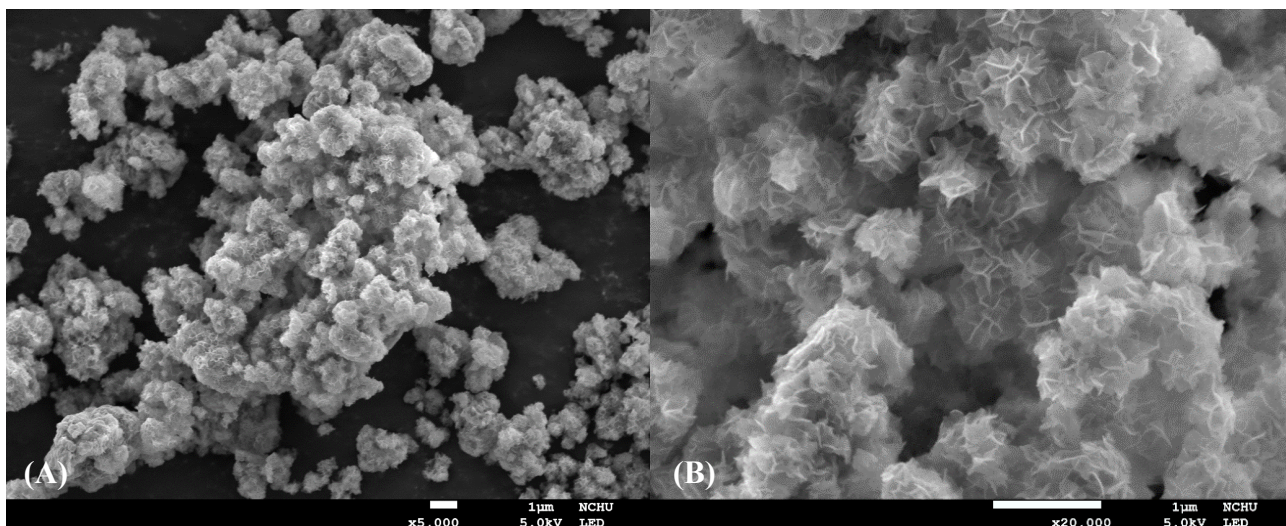
Kiekvienam atvejui buvo apskaičiuotos reakcijos greičio konstantos, o jų priklausomomybė nuo reakcijos p*H*_i pateikta 9 pav.. Kintant p*H*_i nuo 3 iki 8, kartu keičiasi pirmojo ir antrojo laipsnio reakcijų greičio konstantos. Priklausomomai nuo metalų santykio esančio bimetaliniame junginyje, kiekvienu atveju p*H*_i turi skirtingą įtaką reakcijos greičio kitimui. Reakcijos greitis yra didžiausias, kai p*H*_i yra 3, išskyrus, kai Ni:Fe santykis tampa 3:1, tuomet reakcija greičiausiai vyksta esant p*H*_i 6.5. Tai leidžia teigti, kad katalizatoriaus sudėtis atlieka svarbų vaidmenį nustatant reakcijos kinetiką. Skirtingos katalizatorių sudėtys gali turėti nevienodą katalizinį aktyvumą arba selektyvumą, todėl reakcijos greičiai taip pat skirsis. Pastebėta, kad antrojo laipsnio reakcijų R² vertės yra nuosekliai didesnės nei pirmojo laipsnio reakcijų vertės. Dėl to galima teigti, kad antrojo laipsnio reakcijų modelis geriau atitinka eksperimentinius duomenis ir tiksliau apibūdina reakcijos kinetiką, palyginti pirmojo laipsnio. Vadinasi, reakcijos greitis labiau priklauso nuo reagentų koncentracijos ir patvirtina antro laipsnio reakcijos mechanizmą. Vis dėlto, svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad nors R² reikšmės gali padėti įvertinti modelio tinkamumą, jos nebūtinai rodo priežastinį ryšį ar pagrindinį reakcijos mechanizmą. Norint patvirtinti antros eilės reakcijos modelio pagrįstumą ir suprasti veiksnius,

lemiančius stebimą kinetiką, reikėtų tolesnės analizės, pavyzdžiui, kinetinio modeliavimo ar mechanistinių tyrimų.

3.3. Pasirinkto katalizatoriaus charakterizavimas

Iš visų susintetintų bimetalinių junginių buvo pasirinktas Ni-Fe junginys su 3:1 moliniu santykiu, parodęs geriausią RB5 dekolizavimo efektyvumą per 90 min. esant artimai neutraliai terpei – 6,5. Norint detaliau suprasti katalizatoriaus veikimą bei optimizuoti reakcijos parametrus svarbu apibūdinti junginio sandarą, morfologiją bei tikslią elementinę sudėtį, tam pasitelkiant analizės metodus aprašytus 2.7 skyriuje.

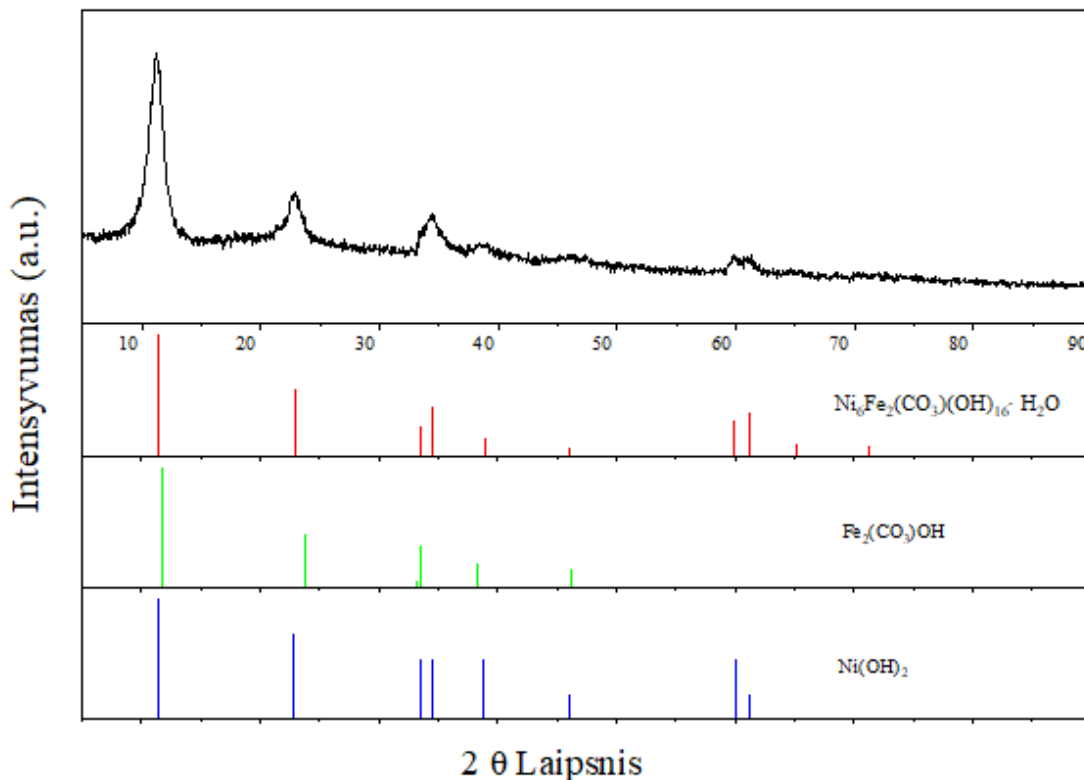
Ni-Fe katalizatorius buvo charakterizuojamas naudojant ICP, SEM–EDS, FTIR, XRD ir XPS analizės metodus. SEM analizės metu gautos nuotraukos (10 pav.), kuriose matoma katalizatoriaus struktūra, pasižyminti ypatingu, gėlę primenančiu, porėtu paviršiumi. Kaip aprašoma kituose šaltiniuose, panaši struktūra paprastai yra būdinga Ni(OH)₂ bei Ni-Fe dvigubo sluoksnio hidroksidas (DSH) (*ang. layer double hydroxide*) [57][58][59]. Kartu su SEM analize buvo atlikta ir EDS, kuri parodė, jog junginio elementinė sudėtis yra Ni, Fe, C, O, kadangi EDS metu negalima aptikti vandenilio, jis nebuvo nustatytas.



10 pav. Ni₃Fe₁ struktūros nuotraukos gautos naudojant SEM. A – padidinta 5000 kartų; B – padidinta 20000 kartų.

Naudojant vien tik elementinę sudėtį sunku tiksliai nustatyti, koks tai junginys, todėl kristalinei Ni-Fe struktūrai buvo panaudota XRD analizė (11 pav.). Gautame spektre matoma, kad tai kompleksinis nikelio ir geležies junginys – Ni₆Fe₂(CO₃)OH₁₆·H₂O. Pagrindiniai pikai identifikuojantys šią struktūrą yra 2θ: 11.2°, 22.9°, 33.5°, 34.4°, 38.4°, 45.9°, 59.9°, 61.28°, jų sutaptis yra 100%. XRD spektras taip pat buvo palygintas su monometalniais junginiais, iš kurių panašiausi yra žalioji rūda – Fe₂(CO₃)OH ir nikelio hidroksidas – Ni(OH)₂.

L. H. G. Chaves ir kiti atliko tyrimą, kurio metu bandė prijungti nikelio jonus prie žaliosios rūdos. Mokslininkų gauti XRD spektrai yra labai panašūs į gautus analizės metu, nors ir buvo naudotas kitas žaliosios rūdos tipas, tačiau pikai identifikuojantys nikelio ir geležies junginį išlieka tie patys. Tai taip pat paaiškina SEM matomą DSH struktūrą, nes žaliosios rūdys priklauso DSH mineralų grupei. Jie



11 pav. Ni-Fe katalizatoriaus XRD analizė, bei palyginimas su galimais junginiais

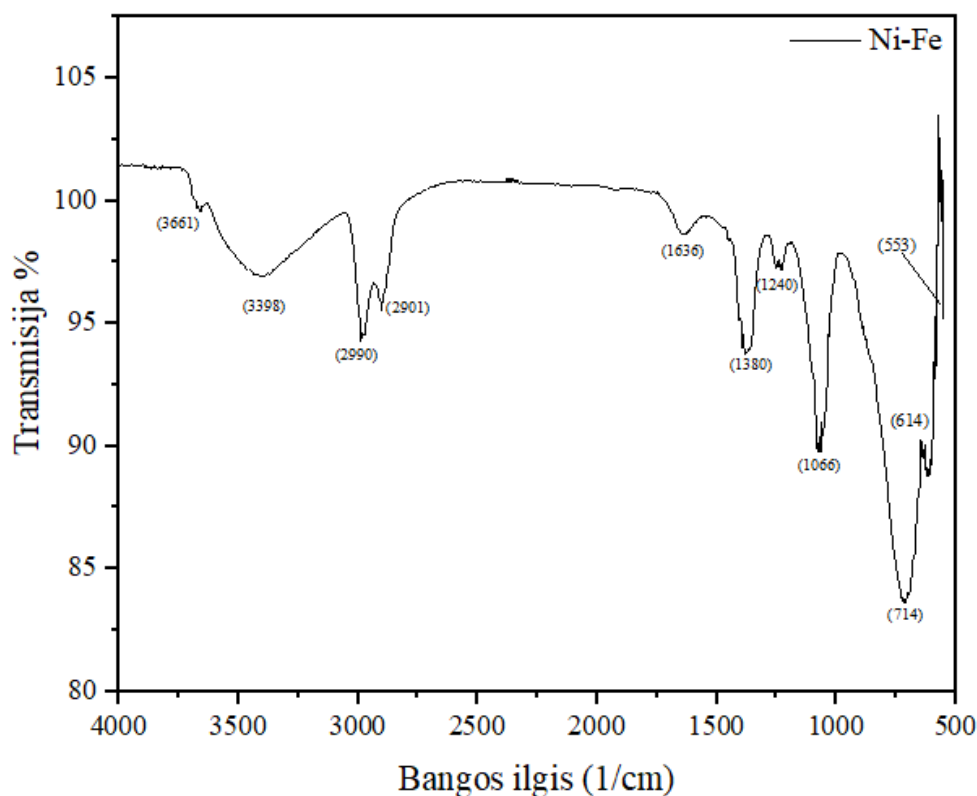
taip pat žinomi kaip anijoniniai moliai, paprastai yra į brucitą panašūs lakštai, kuriuose yra divalenčių (pvz., Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ir trivalenčių (pvz., Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga) katijonų mišinys. Žaliosios rūdys yra $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ hidroksidas, sudarytas iš teigiamai įkrautų brucito tipo sluoksnių, kuriuose kaitaliojasi anijonai ir vandens molekulės. Bendra sudėtis yra:



čia $x = 0.9 - 4,2$; A – n-valentiškumo anijonas (CO_3^{2-}); y – skirtingas tarp sluoksninio vandens kiekis.

Reakcijos metu, priklausomai nuo Ni inkorporavimo laipsnio, iš $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ susidaro DSH, kurie yra stabilūs prieš tolesnę oksidaciją. Žaliosios rūdys paprastai yra nestabilios oksiduojančiomis sąlygomis, o jų greitos reakcijos su atmosferos O_2 metu susidaro įvairūs geležies mineralai. Tačiau prijungus tam tikrą kiekį nikelio, tai yra, kai Ni:Fe santykis yra nuo 3:1 iki 3:5, gaunama stabili DSH struktūra [56].

Šią junginio struktūrą taip pat patvirtina XPS ir FTIR, analizių rezultatai pavaizduoti 12 pav. ir 13 pav.

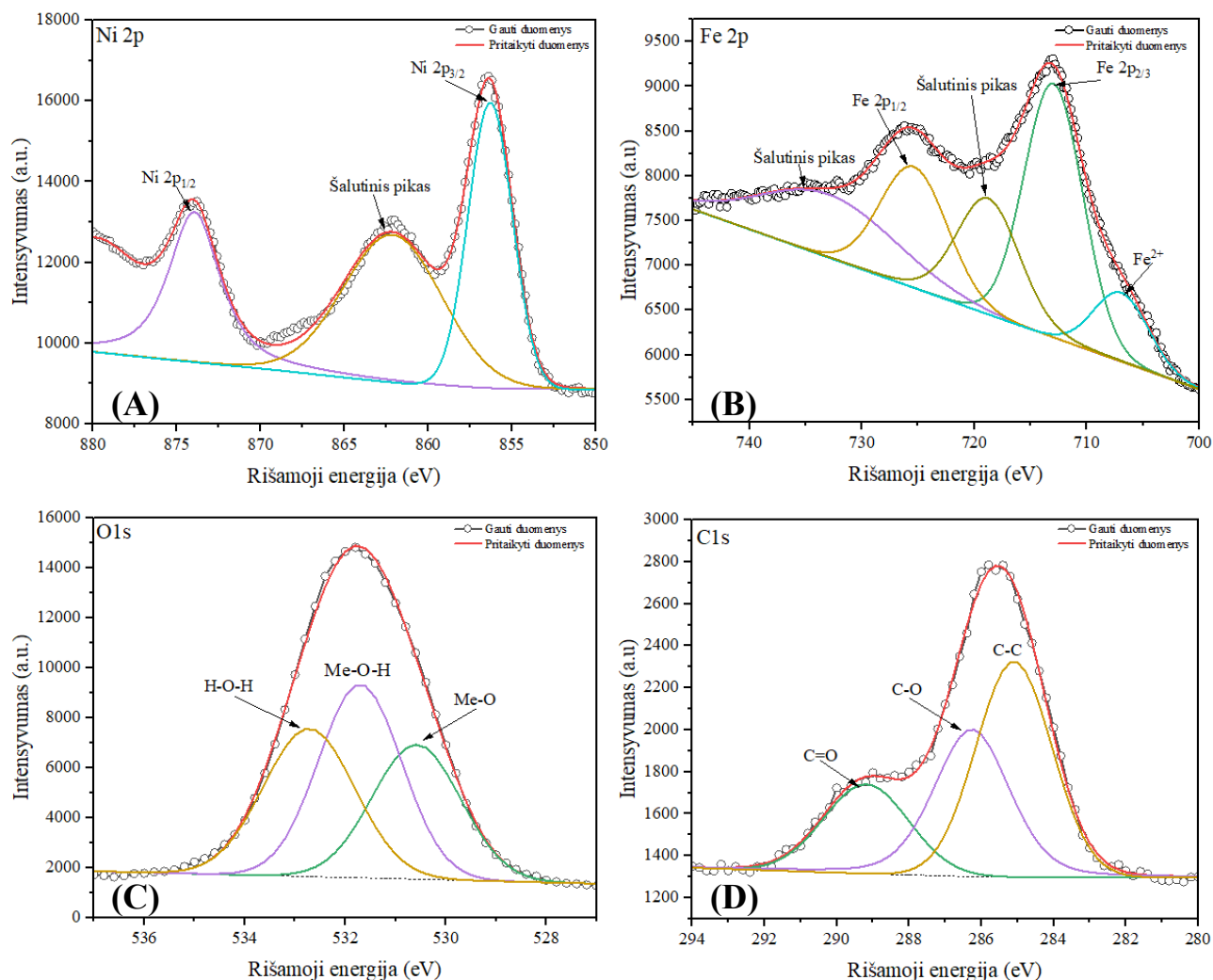


12 pav. FTIR analizės rezultatai Ni-Fe bimetalinio katalizatoriaus struktūrai nustatyti

FTIR analizės metu gautas spektras (12 pav.) parodė Ni-Fe katalizatoriuje egzistuojančias jungtis. 553 cm^{-1} , 561 cm^{-1} , 614 cm^{-1} , ir 714 cm^{-1} esančios absorbcijos juostos rodo deguonies jungtis su metalais (Me-O). 1636 cm^{-1} ir 1380 cm^{-1} esantys pikai priklauso COO-, taip pat 1240 cm^{-1} identifikuoja CO- jungtį, kas parodo, jog junginyje egzistuoja karbonato grupė. Išlinkimas, esantis ties 3398 cm^{-1} , parodo O-H įtempimą, esantį H₂O, taip pat, pikas esantis 1636 cm^{-1} , gali atsirasti dėl adsorbuoto vandens molekulių O-H grupių lenkiamųjų virpesių. 1380 cm^{-1} ir 1066 cm^{-1} esantys pikai irgi gali būti atsakas į O-H grupę. Dėl sočiosios C-H jungties tempimo virpesių atsirado pikai 2901 cm^{-1} ir 2990 cm^{-1} , kurie parodo katalizatoriuje galimai atsiradusias priemaišas [59]. Nedidelis pikas, matomas ties 3636 cm^{-1} , identifikuoja laisvų hidrosilo grupių įtempimo vibracijas [60].

Pagal XPS nustatytą paviršiaus struktūrą gauti 4 grafikai apibūdinantys elementų elektrinį būvį, kuriuose aiškiai matomas Ni, Fe, C ir O elementų buvimas. O 1s spektras (13 pav. – C) buvo suskirstytas į tris konsteliacijas, atitinkamai $530,6$, $531,7$ ir $532,8\text{ eV}$. Jos atitinka metalų oksidus (Me-O), deguonies atomus metalų hidroksiduose arba hidrosilo grupėse (Me-O-H) ir adsorbuotą vandenį (H-O-H) [61]. Žvelgiant į C 1s spektrą (13 pav. – D) buvo išskirti 3 pagrindiniai komponentai ties $285,0$, $286,4$ ir $289,0\text{ eV}$, kurie atitinka C=O, C-O ir C-C ryšius, o tai įrodo karbonatų grupės egzistavimą [62]. 13 pav. – A matomos $856,5\text{ eV}$ ir $873,9\text{ eV}$ surišimo energijų smailės, kartu su tam tikrais šalutiniais pikais, rodo atitinkamai Ni $2p_{3/2}$ ir Ni $2p_{1/2}$ būsenas, o tai leidžia manyti, kad yra tik viena Ni²⁺ cheminė būsena. Panašiai 13 pav. – B paveikslėlyje gautos Fe 2p smailės Fe $2p_{3/2}$ ir Fe $2p_{1/2}$ sukinio orbitos smailės $713,0\text{ eV}$ ir $725,7\text{ eV}$, kartu su atitinkamais šalutiniais pikais $718,9\text{ eV}$ ir $734,9\text{ eV}$, reiškiančiais Fe³⁺ oksidacijos būseną. Kartu šie duomenys vienareikšmiškai patvirtina DSH struktūros cheminę sudėtį, morfologiją [63].

Remiantis visų analizių rezultatais galima teigti, kad dėl tam tikro Ni:Fe molinio santykio 3:1, susiformavo stabili DSH struktūra, kuri nereaguoja su ore esančiu deguonimi bei nesudaro geležies ir nikelio oksidų, kas įprastai yra būdinga bimetaliniams nikelio ir geležies junginiams.



13 pav. XPS analizės rezultatai Ni-Fe junginio pradiniai struktūrai nustatyti. A – nikelio jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje, B – geležies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje, C – deguonies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje; D – anglies jonų būvis katalizatoriaus paviršiuje

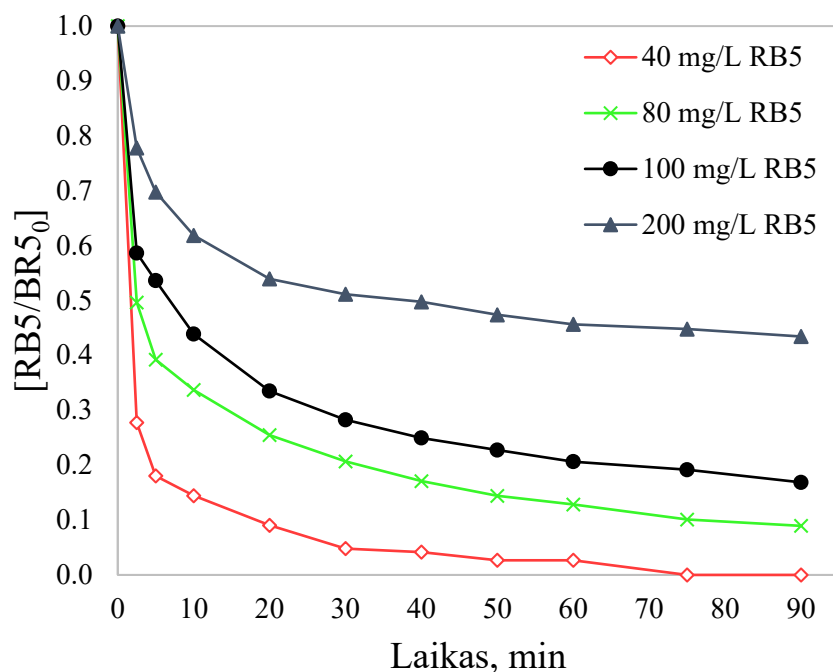
3.4. Ni-Fe katalizatoriaus panaudojimas heterogeninėje Fentono tipo sistemoje RB5 dažų pašalinimui

Kaip jau aptarta 1.5.3 skyriuje, nikelio ir geležies junginiai gali būti pritaikyti daugelio organinių teršalų, tarp jų ir dažų, pašalinimui iš nuotekų. Šiame tyrime panaudotas Ni-Fe katalizatorius, susintetintas atgavus nikelį iš puslaidininkių ir galvanizacijos pramonės nuotekų bei pasižymintis DSH struktūra, buvo pritaikytas heterogeninėje Fentono tipo sistemoje sudėtingos struktūros RB5 azodažams pašalinti. Dažų pašalinimo efektyvumas priklauso nuo keletos pagrindinių parametru: terpės pH, RB5 dažų koncentracijos, oksiduojančio agento bei katalizatoriaus koncentracijos bei adsorbcijos efekto.

3.4.1. RB5 koncentracijos įtaka pašalinimo efektyvumui

Pradinė RB5 dažų koncentracija, nustatant geriausią nikelio ir geležies metalų santykį junginyje, buvo 40 mg/L. Vis dėlto, dėl labai greito pašalinimo efektyvumo, buvo sunku nustatyti kaip kiti parametrai veikia reakciją, dėl šios priežasties pirmiausiai buvo įvertinta RB5 dažų koncentracijos įtaka dažų pašalinimui. Palaikomos pastovios reakcijos sąlygos, kai pH_i yra 6,5; katalizatoriaus koncentracija 1 g/L, H₂O₂ koncentracija 4 mM, reakcijos trukmė – 90 min., keičiama tik dažų koncentracija. Naudojama 40 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L ir 200 mg/L.

Didinant dažų koncentraciją kartu mažėja ir jų dekolizavimo efektyvumas. Kaip matoma grafike 14 pav., padidinus koncentraciją nuo 40 mg/L iki 200 mg/L RB5 pašalinimo efektyvumas per 90 min. sumažėjo nuo 94 % iki 70%. Panašius rezultatus aprašo ir kiti tyrėjai, kaip, pavyzdžiui, Liu ir kt., kur tyrimo metu naudojant kvalino matricoje įtvirtintos Ni-Fe nanodales DBG pašalinimui buvo gauti analogiški rezultatai – didinant dažų koncentraciją, jų pašalinimas sulėtėja [54]. Lin ir kt. savo tyrime taip pat nustatė, jog naudojant Ni-Fe katalizatorių, padidinus 4BS dažų koncentraciją nuo 20 mg/L iki 250 mg/L, dažų pašalinimo efektyvumas sumažėjo, nors kai dažų koncentracijai esant mažesnei nei 50mg/L žymių pokyčių nebuvo pastebėta [64]. Taip yra todėl, kad didėjant RB5 koncentracijai, didėja dažų molekulių skaičius, o ne •OH radikalų koncentracija, todėl mažėja pašalinimo greitis [3]. Taip pat, didėjanti dažiklio koncentracija lemia konkurencinę adsorbciją tarp dažiklio molekulių, nes RB5 skaidymas yra heterogeninė reakcija, kuri pirmiausia apima dažiklio adsorbciją ant Ni-Fe katalizatoriaus paviršiaus ir vėlesnę paviršiaus reakciją. Dėl šios priežasties sumažėjus adsorbuotų ir redukuotų Ni-Fe paviršiuje dažų molekulių skaičiui, sumažėja skaidymo efektyvumas [64].

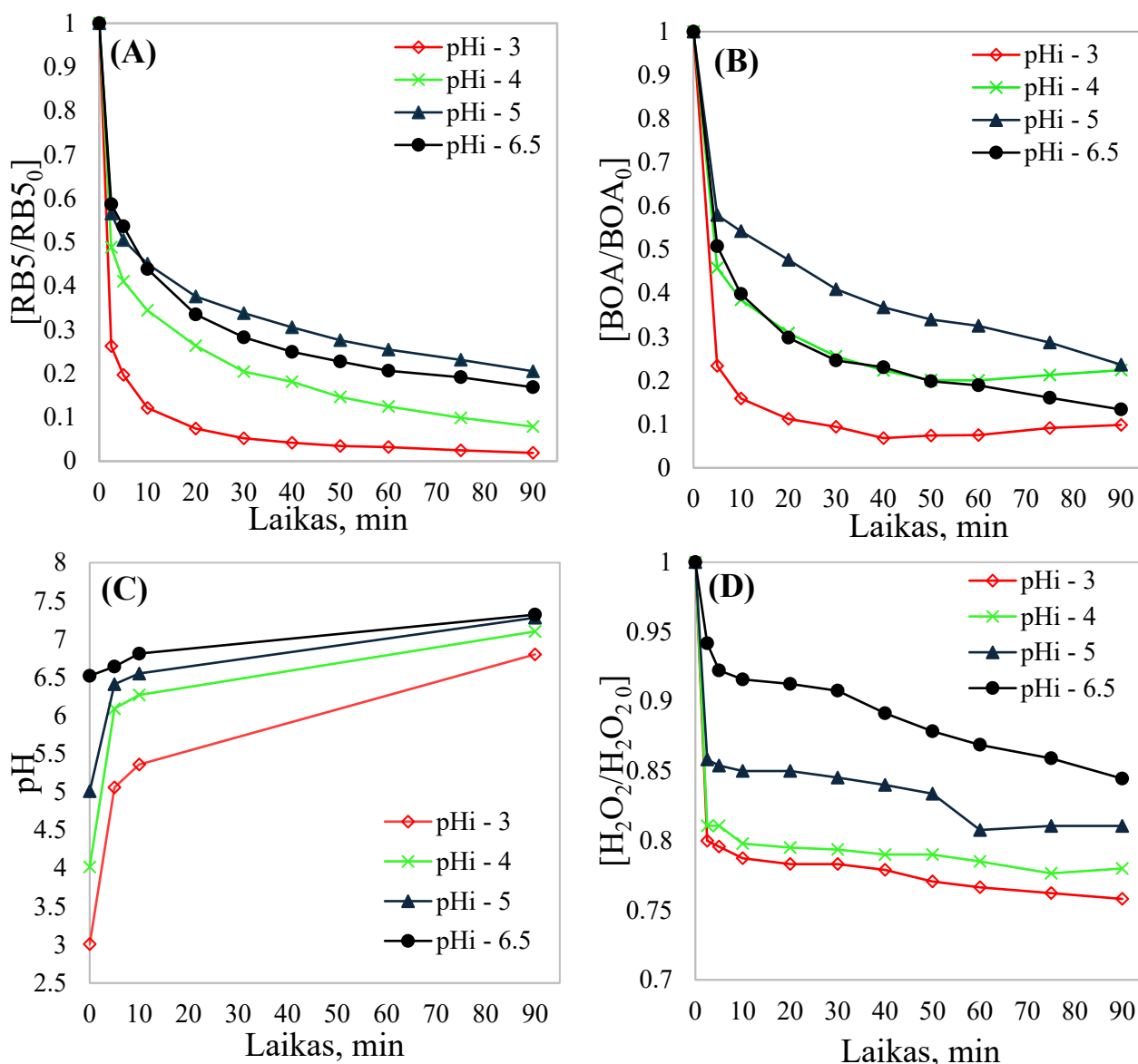


14 pav. RB5 dažų dekolizavimo efektyvumas esant skirtingoms dažų koncentracijoms

Tolimesniems tyrimams buvo pasirinkta 100 mg/L RB5 koncentracija. Naudojant šią koncentraciją pašalinimo efektyvumas yra gana aukštas (~83 %), tačiau taip pat bus galima matyti, kokia yra pradinio pH_i , H_2O_2 ir katalizatoriaus įtaka reakcijai.

3.4.2. Pradinio pH įtaka reakcijos efektyvumui

Kaip jau buvo aptarta literatūros apžvalgoje, organinių medžiagų turinčių nuotekų valymo procesas naudojant Fentono procesą yra labai jautrus tirpalo pH, tačiau, naudojant heterogeninius katalizatorius Fentono tipo sistemoje, galima įveikti šiuos sunkumus [4]. Šiame eksperimente, siekiant nustatyti pH_i poveikį RB5 tirpalo dekolizacijai ir mineralizacijai, buvo naudojamos skirtingos reakcijos iniciavimo pH_i vertės, esančios 3 – 6,5 pH_i intervale. Intervalas buvo susiaurintas, kadangi pakėlus pH_i iki 8 geresnių rezultatų nebuvo pasiekta. Eksperimentų metu buvo atsižvelgta į metalų jonų koncentraciją tirpale po reakcijos, kuri buvo išmatuotas naudojant ICP, nes metalų praradimo katalizės metu gali sutrumpėti katalizatoriaus gyvavimo laikas [38]. Didžiausias metų kiekis tirpale nustatytas, kai pH_i reikšmė buvo 3. Tirpale po reakcijos buvo rasta 17,7 mg/L

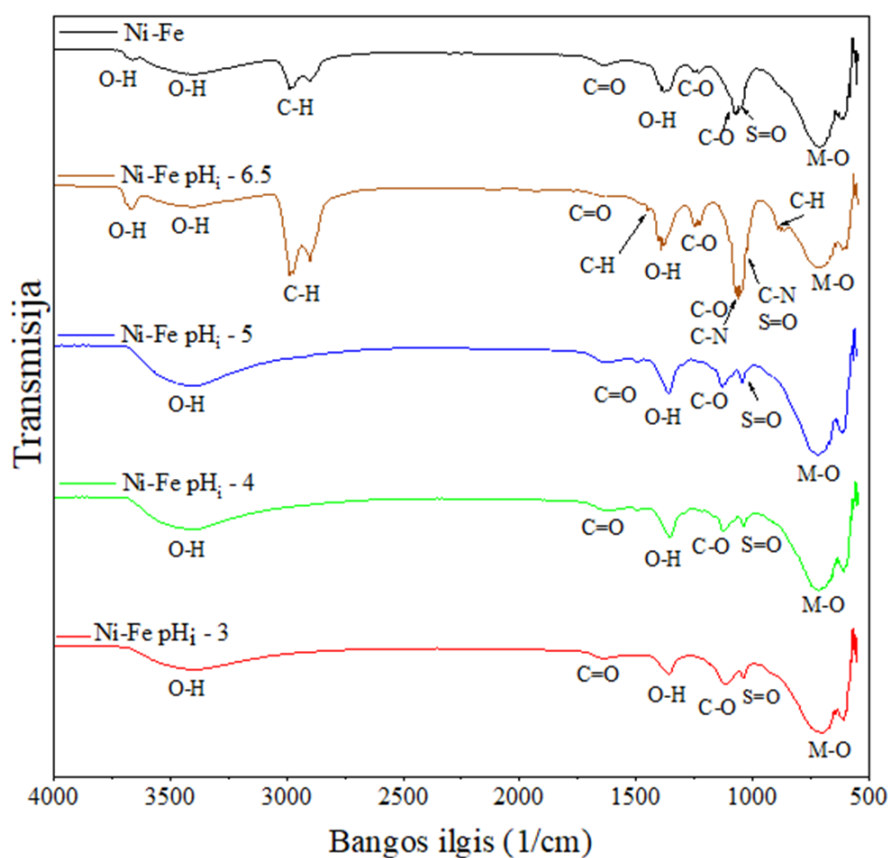


15 pav. Pradinio pH efektas reakcijoms. A – RB5 dekolizavimo efektyvumas; B – BOA pašalinimo efektyvumas; C – pH pokytis katalizės metu; D – H_2O_2 koncentracijos pokytis katalizės metu.

nikelio jonų bei 0,2 mg/L geležies jonų. Pakėlus pH_i iki 4, 5 ir 6,5, geležies nebeaptinkama, o nikelio praradimas sumažėja, net 6 kartus.

Kituose heterogeninių katalizatorių tyrimuose teigima, reakcijos ir gali būti vykdomos 2 – 5 pH intervale. Tačiau, kai kurie tyrinėjimai įrodė, kad naudojant bimetalinius junginius organinių teršalų remediaciją galima efektyviai vykdyti net ir esant neutraliai terpei [4]. Kaip parodyta 15 pav. – A ir B geriausias dekolorizavimo ir BOA pašalinimo efektyvumas gautas reakciją pradėjus esant pH_i 3, dėl ištirpusių metalų jonų, kurie gali tiesiogiai katalizuoti reakciją, taip pagreitinami procesą. Tačiau, kaip jau aptarta, dėl didelio metalų išplovimo ir papildomų cheminių medžiagų sąnaudų nėra efektyvu reakciją pradėti esant rūgščiam pH_i. Didėjant pH_i vertei, dekolorizacijos ir BOA pašalinimo greitis mažėja, tačiau rezultatai, gauti pradėjus reakcija pH_i 6,5, taip pat parodė aukštą dekolorizavimo efektyvumą. Per 90 min. pavyko dekolorizuoti 83,1 % RB5 ir atitinkamai pašalinti 79,9 % BOA.

Nors pH_i yra vienas svarbiausių Fentono tipo reakcijų parametru, taip pat svarbu įvertinti ir pH vertės pokytį reakcijos metu. 15 pav. – C esančiame grafike vaizduojamas pH vertės pokytis procesų, pradėtų esant skirtingoms pH_i vertėms.. Visas atvejais didžiausias pH pokytis pastebimas per pirmas 5 minutes. Vėliau pH palaipsniui didėja, artėdamas prie neutralaus. Didžiausias pH pokytis pastebėtas reakciją pradėjus prie pH_i 3, po pirmų 5 min. reakcijos pH pakilo iki 5, o per 90 min.. Pasiekė ir 6,8. Mažiausias kitimas užfiksuotas, kai pH_i 6,5, per pirmas 5 minutes jis pakyla iki pH 6,6, o reakcijos pabaigoje yra pH 7,3. Kai pH_i yra 4 ir 5 galutinis pH siekia 7,1 ir 7,2. Taigi, nors pH_i visais atvejais skiriasi, pH vertė labai sparčiai pakinta per pirmas 5 min. ir katalizės reakcija vyksta daug aukštesniame pH. Galimos pH kitimo priežastys yra susidarę •OH radikalai, nes H₂O₂ skilimo



16 pav. Ni-Fe katalizatoriaus paviršiaus jungčių kitimo palyginimas prieš katalizę ir po katalizės pradėjus procesą prie skirtingo pH_i.

reakcija vyksta gana greitai, taip pat, tarpinių produktų pasižyminčių bazinėmis savybėmis susidarymas bei dažiklio adsorbicija.

Kitas svarbus faktorius, į kurį reikia atsižvelgti, yra sunaudotas H_2O_2 kiekis. Tai yra vienas iš parametru, leidžiančių teigti, jog vyksta oksidacijos reakcija. Kaip matoma grafike 15 pav. – D didžiausias H_2O_2 kiekis sunaudotas, kai užfiksuotas ir geriausias RB5 pašalinimo efektyvumas, t. y. pH_i buvo 3. Mažiausias kiekis sunaudotas $\sim 0,75$ mM buvo, kai pH_i 6,5. Kas gali reikšti, jog nors pradėjus reakciją esant natūraliai dažiklio ištirpinto vandenyje pH_i vertei, oksidacija vyksta lėčiau ir dažiklis yra dekolizuojami kitais būdais tokiais kaip adsorbicija ir redukcija, kuriems H_2O_2 kiekis nėra toks svarbus.

Katalizatoriaus paviršiaus jungčių pokyčiai po proceso buvo įvertinti naudojant FTIR analizę. 16 pav. pradinė katalizatoriaus paviršiaus jungčių struktūra yra lyginama su po procesų pradėtų esant skirtingiems pH_i . Kai reakcija pradeda esant pH_i 3, 4 ir 5. Jungtis esanti 3636 cm^{-1} , kuri identifikuoja laisvų hidrosilo grupių įtempimo vibracijas, pranyksta [60]. Taip pat išnyksta apie katalizatoriuje esančias priemaišas, t. y. sočiąją C-H jungtį rodandys pikai, esantys 2901 cm^{-1} ir 2990 cm^{-1} , nes priemaišos galėjo būti mineralizuotos katalizės metu. Išnykę pikai, esantys ties pat 1240 cm^{-1} ir 1066 cm^{-1} , gali identifiukuoti katalizatoriaus sudėtyje esančių karbonato ir hidroksido grupių pakitimus bei taip pat jame buvusių priemaišų mineralizavimą [59].

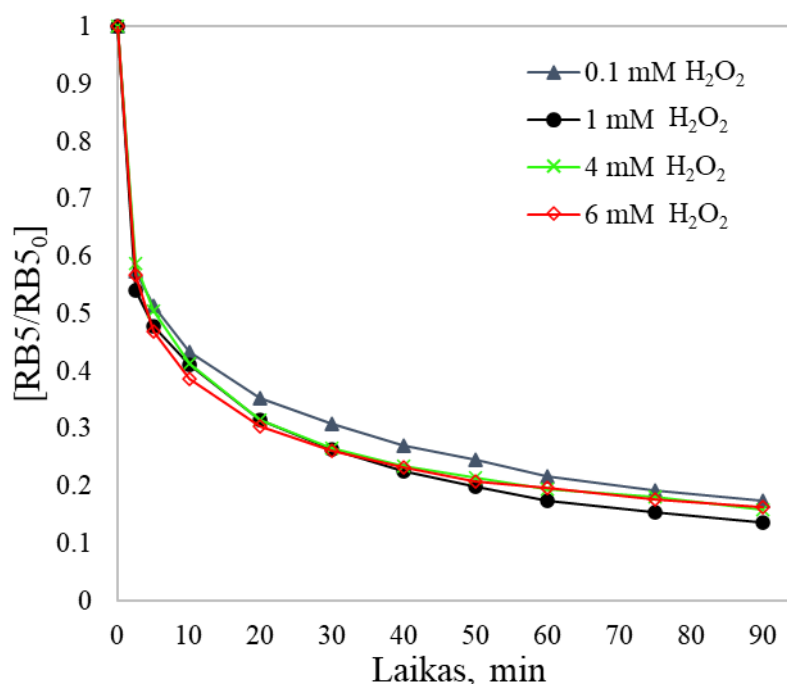
Visiškai kitokie jungčių pakitimai matomi, kai reakcija pradeda esant pH_i 6,5. Pikai esantiems ties 2901 cm^{-1} ir 2990 cm^{-1} rodo, jog C-H sočiąją jungtį padidėja, taip pat ryški pikų esančių 1407 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} signalizuoja apie adsorbuotas C-N, S=O ir C-H grupes, kas vėlgi parodo, jog pradėjus reakciją prie pH_i 6.5 adsorbicijos efektas yra gana stiprus.

3.4.3. H_2O_2 koncentracijos įtaka RB5 pašalinimo efektyvumui

Tam, kad Fentono tipo procesai būtų konkurencingi kitų metodų atžvilgiu, labai svarbu, kad jų taikymas būtų pigus, o tai iš esmės reiškia, kad reikia geriau kontroliuoti H_2O_2 dozę. Optimali H_2O_2 koncentracija tirpale nustatyta kontroliuojamomis sąlygomis, išlaikant pastovią Ni-Fe katalizatoriaus koncentraciją 1 g/L, pradinę RB5 koncentraciją 100 mg/L ir pradinę tirpalo pH_i 6,5. Tirtos 0,1 mM, 1 mM, 4 mM ir 6 mM H_2O_2 koncentracijos.

17 pav. matomame grafike parodyta, kaip keičiant H_2O_2 koncentraciją, kinta dažiklio dekolizavimo efektyvumas. Apskaičiavus reakcijos kinetikos konstantas pirmojo ir antrojo laipsnio reakcijos lygtims (k), determinacijos koeficientus (R^2) bei laikus, per kurį reaguojančių medžiagų koncentracija sumažėja iki pusės pradinės vertės ($t_{1/2}$) (8 lentelė), nustatyta, kad reakcijos kinetikos modelį geriausiai apibūdina antro laipsnio reakcijos lygtis, nes R^2 visai atvejais yra aukštesnis, o tai reiškia jog eksperimentiniai duomenys geriau atitinka būtent šį modelį. Didžiausias reakcijos greitis pasiekiamas, kai H_2O_2 koncentracija yra 1 mM. Naudojant šią koncentraciją $k_2 = 0,0021$, o $t_{1/2}$ yra 15,24 min. Optimizavus H_2O_2 koncentraciją, RB5 dekolizavimo efektyvumas santykinai nežymiai padidėjo nuo 83,1 % iki 86,4 %. Tačiau tiek mažesnės, tiek didesnės koncentracijos šiek tiek slopino reakciją. Tikėtina, kad vandenilio peroksido koncentracijos didėjimas sukelia antrines reakcijas

kurios sunaudoja H₂O₂, taip apsunkindamos RB5 skaidymą, o H₂O₂ koncentracijos sumažėjimas atvirkščiai sumažins ir •OH radikalų susidarymą [2][20].



17 pav. H₂O₂ koncentracijos poveikis RB5 dekolizacijai

8 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k) ir determinacijos koeficientai (R^2) bei pusės gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) reikšmės apskaičiuotos skirtingoms H₂O₂ koncentracijoms.

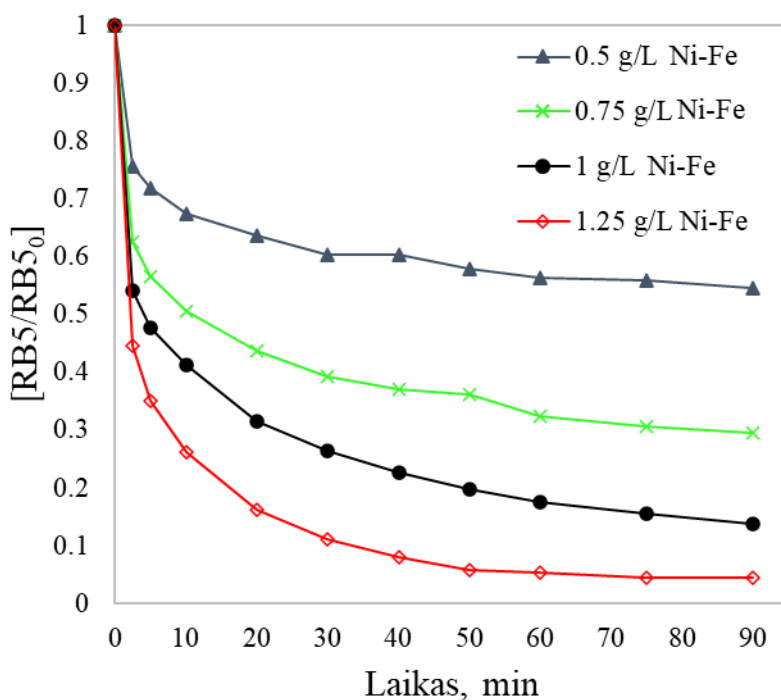
H ₂ O ₂ konc., mM	Pirmo laipsnio kinetikos lygtis			Antro laipsnio kinetikos lygtis		
	k_1 , (min ⁻¹)	$t_{1/2}$, (min)	R^2	k_2 , (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	$t_{1/2}$, (min)	R^2
0,1	0,0160	43,28	0,84	0,0014	20,67	0,97
1	0,0186	37,23	0,85	0,0021	15,24	0,98
4	0,0183	37,84	0,81	0,0017	18,41	0,96
6	0,0182	38,04	0,79	0,0015	18,88	0,95

Lyginant su kitų tyrėjų duomenimis H₂O₂ koncentracijos pokytis turi skirtingą poveikį, priklausomai nuo katalizatoriaus ir skaidomo teršalo. Tradicinio Fentono ir foto-Fentono sistemoje pakeitus koncentraciją nuo 0,00024 mg/L iki 0,00098 mg/L dekolizacijos efektyvumas žymiai padidėjo nuo 79 % iki 98% [3]. Naudojant Ni@Fe₃O₄ Fentono tipo sistemoje 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorphenil)etanui (DTT) suskaidyti, koncentraciją padidinus nuo 0,5 mM iki 50 mM reakcijos efektyvumas padidėjo apie 40 % [55]. Tačiau naudojant Meksikos natūralų zeolitą kombinuotą su geležimi (MZV/Fe), pakeitus H₂O₂ koncentraciją nuo 1 g/L iki 3 g/L pokytis buvo tik 2 %, kas šiuo atveju yra panašu į gautus šio tyrimo rezultatus [2].

3.4.4. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka RB5 pašalinimo efektyvumui

Atsižvelgiant į svarbiausius reakcijos parametrus, būtina atidžiai išnagrinėti katalizatoriaus dozės įtaką, siekiant optimizuoti reakciją, kartu mažinant atrankos ir slopinimo poveikius, kuriuos gali sukelti katalizatoriaus koncentracijos pokyčiai [2]. Ni-Fe koncentracijos poveikio vertinimas atliktas

kontroliuojamomis sąlygomis, palaikant pastovią 1 mM H₂O₂ koncentraciją, 100 mg/L pradinę RB5 koncentraciją ir pradinį tirpalo pH_i 6,5. Eksperimentiniai bandymai apėmė skirtingas Ni-Fe koncentracijas: 0,5 g/L, 0,75 g/L, 1 g/L ir 1,25 g/L. Grafiškai pavaizduoti rezultatai (18 pav.) sutampa su prieš tai atliktų tyrimų išvadomis, rodančiomis teigiamą katalizatoriaus koncentracijos ir RB5 pašalinimo koreliaciją. Konkrečiai, naudojant 1,25 g/L Ni-Fe koncentraciją, per 90 minučių buvo dekolizuota 97,6 % RB5, o naudojant 0,5 g/L koncentraciją – tik 45 %.



18 pav. Ni-Fe katalizatoriaus koncentracijos poveikis RB5 dekolizacijai

9 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k) ir determinacijos koeficientai (R^2) bei pusė gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) reikšmės apskaičiuotos skirtingoms katalizatoriaus koncentracijoms.

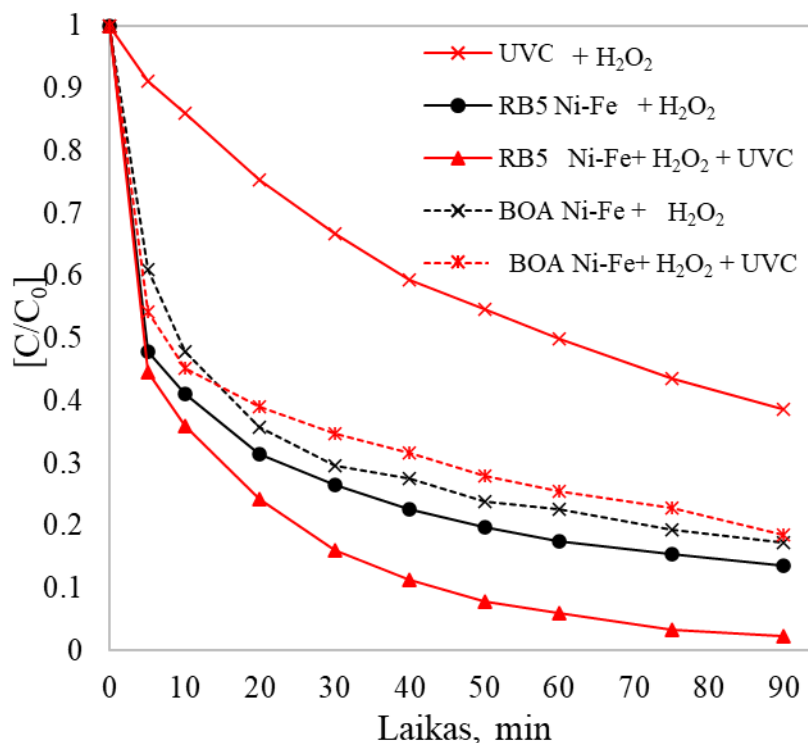
Katalizatoriaus konc., g/L	Pirmo laipsnio kinetikos lygtis			Antro laipsnio kinetikos lygtis		
	k_1 , (min ⁻¹)	$t_{1/2}$, (min)	R^2	k_2 , (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	$t_{1/2}$, (min)	R^2
0,5	0,005	148,33	0,65	0,0002	144,12	0,74
0,75	0,010	67,30	0,75	0,0007	43,70	0,89
1,0	0,018	38,02	0,85	0,0021	15,25	0,98
1,25	0,031	22,10	0,84	0,0084	3,78	0,98

Apskaičiavus reakcijos k pirmojo ir antrojo laipsnio reakcijos lygtims, R^2 ir $t_{1/2}$ reikšmės (9 lentelė). Didinant katalizatoriaus kiekį atitinkamai didėja ir reakcijos greitis. R^2 reikšmės ir šiuo atveju rodo, jog antro laipsnio kinetikos lygtys geriau atitinka reakcijos mechanizmą. Padidinus katalizatoriaus koncentraciją nuo 0,5 g/L iki 1,25 g/L antrojo laipsnio k_2 reikšmė pakinta nuo 0,0002 (L mg⁻¹min⁻¹) iki 0,0084 (L mg⁻¹min⁻¹), o $t_{1/2}$ sutrumpėja nuo 144,12 min. iki 3,78 min.. Panašūs rezultatai atspindi Liu ir kt. bei Foster ir kt. aprašomuose tyrimuose, kur pastebėtos tos pačios tendencijos, kai didėjant katalizatoriaus dozei pastebimai padidėja ir teršalų pašalinimo efektyvumas [6][8]. Šis reiškinys

siejamas su aktyviųjų vietų ir reaktyvaus paviršiaus ploto padidėjimu, todėl padidėja azodažiklių pašalinimo greitis [54].

3.5. UVC efektas RB5 pašalinimui

Kaip jau aptarta 1.4.3 skyrelyje, kombinuojant tam tikras POP technologijas gali būti pasiektas žymiai geresnis pašalinimo efektyvumas, taip sumažinat išlaidas bei pagreitinant procesą. UV spinduliuotės panaudojimas kartu su Fentono tipo procesu yra patrauklus būdas oksidacijos reakcijai sustiprinti, ypač dažiklių skaidymo procese, nes UV spinduliuotė gali tiesiogiai paskatinti hidroksilo radikalų ($\bullet\text{OH}$) susidarymą [3].



19 pav. UVC spinduliuotės poveikis RB5 dekolorizacijos ir BOA pašalinimo efektyvumui

Bandymai UVC spinduliuotės efektui patikrinti buvo atlikti naudojant 1 g/L katalizatoriaus, 1 mM H₂O₂, kai reakcijos pH_i 6,5, o reakcijos laikas buvo 90 min.. Šie eksperimentai buvo palyginti su analogiškėmis sąlygomis, be UVC spinduliuotės atliktais bandymais. 19 pav. galime matyti, gautus rezultatus. Aiškiai matoma, kad UVC spinduliuotė paspartino RB5 dekolorizacijos reakciją ir per 90 min. buvo pasiektas 98,8 % pašalinimas, kas yra 12,4 % daugiau nei be papildomo spinduliuotės šaltinio. Norint tiksliau įvertinti reakcijos kinetiką RB5 dekolorizavimui ir BOA pašalinimui apskaičiuotos pirmojo ir antrojo laipsnio kinetikos konstantos k , R^2 ir $t_{1/2}$ (10 lentelė). Jos buvo skaičiuojamos atskirai RB5 dekolorizacijai ir BOA pašalinimui, kadangi dėl skirtingų katalizės metu vykstančių reakcijų dekolorizacija ne visada lygi dažiklio mineralizacijai. Kaip ir prieš tai nustatyta, dauguma RB5 dekolorizavimo ir BOA pašalinimo reakcijų geriausiai atitinka antro laipsnio kinetikos lygtis, tačiau kai Ni-Fe bimetalinis katalizatorius naudojamas kartu su UVC, reakciją daug geriau atitinka pirmo laipsnio lygtį. Kai naudojama UVC, matomas žymus teigiamas pokytis, k_2 reikšmė padidėja nuo 0,0021 (L mg⁻¹min⁻¹) iki 0,0129 (L mg⁻¹min⁻¹), o $t_{1/2}$ sutrumpėja 6,5 karto. Nenaudojant katalizatoriaus reakcija vyksta palyginus lėtai, o k_2 reikšmė tesiekia 0,0005 (L mg⁻¹min⁻¹). Lyginat k_1

reikšmes, kai naudojama UVC ji lygi 0,0383 (min^{-1}), o be jos 0,0182 (min^{-1}). Vis dėlto, BOA pašalinimas parodė priešingus rezultatus. Su UVC spinduliuote buvo pašalinta 81,5 % BOA, o be jos 82,6 %. k_2 reikšmė nežymiai sumažėjo nuo 0,0018 ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) iki 0,0016 ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), kas rodo, jog šiuo atveju UVC turi neigiamą poveikį. Galima šio fenomeno priežastis, gali būti adsorbcijos gebėjimo sumažėjimas, veikiant UVC spinduliams dėl pasikeitusių paviršiaus jungčių, dėl kurių sulėtėja adsorbcijos kinetika [65]. Be to, šio proceso metu gali susidaryti antriniai produktai, kurie dėl elektroninio krūvio lėčiau adsorbuojasi ant paviršiaus. Būtent dėl to šie dariniai gali kelti sunkumų mineralizuojant medžiagas, nepaisant dažiklio chromoforo sunaikinimo [66]. Nors tyrimų, kurių metu lyginami tradicinio ir foto-Fentono procesai, gauti priešingi rezultatai, nes UVC žymiai paspartino mineralizacijos procesą ir turėjo labai nedidelę įtaką dažiklio dekolizacijai. Šių tyrimų negalima visiškai sulyginti, dėl kitų skirtingų parametrų, tokių kaip pradinis reakcijos pH, katalizatoriaus homogeniškumo ir t.t. [3]. Apibendrinant galime teigti, jog skirtingoms medžiagoms, dėl joms būdingų specifinių savybių UVC (254 nm) spinduliuotė gali turėti nevienodą efektą.

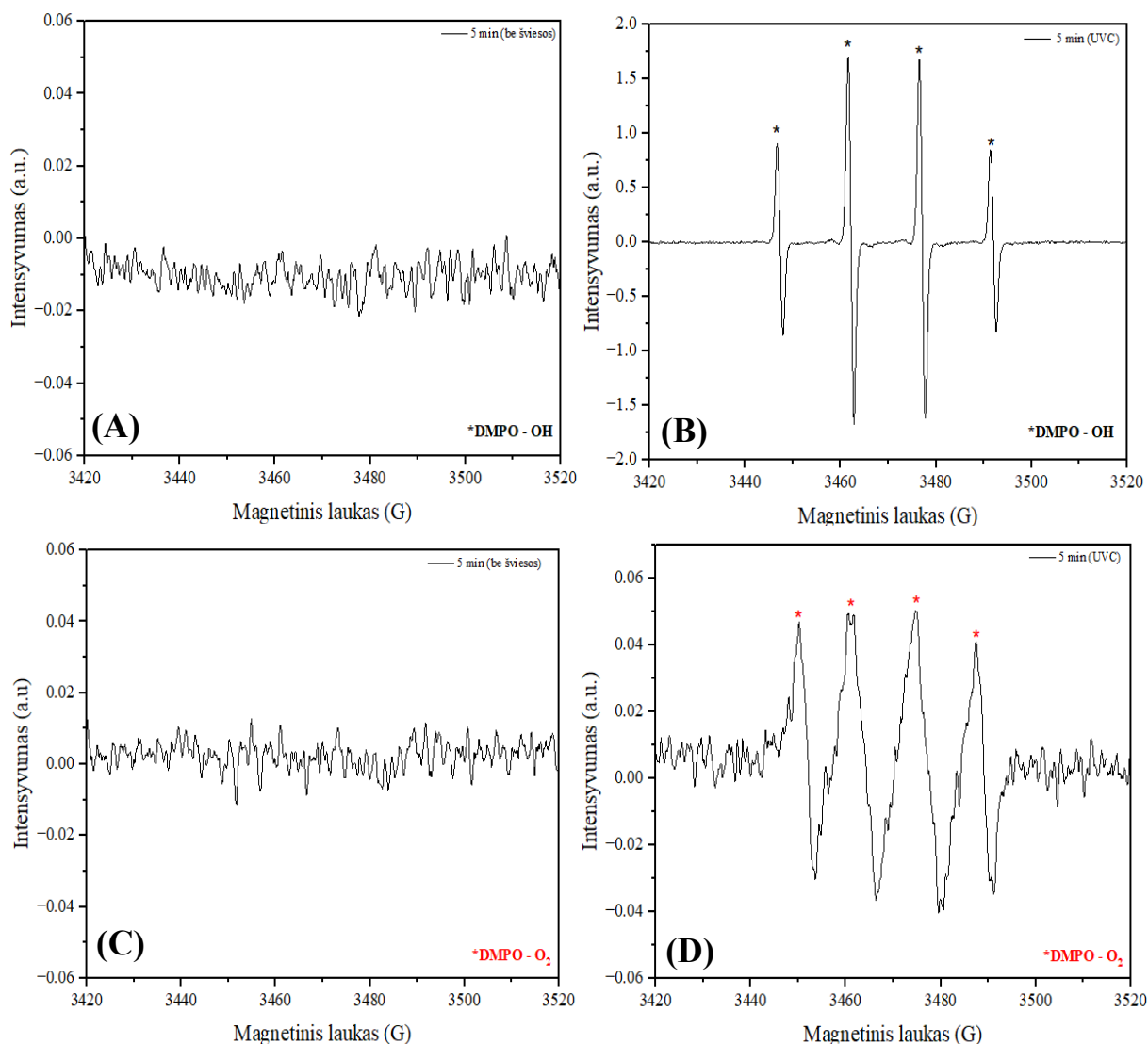
10 lentelė. Reakcijos kinetikos konstantos (k), determinacijos koeficientai (R^2) bei pusė gyvavimo trukmės ($t_{1/2}$) RB5 dekolizacijos ir BOA pašalinimo efektyvumui įvertinti naudojant UVC spinduliuotę ir be jos.

Reakcija		Pirmo laipsnio kinetikos lygtis			Antro laipsnio kinetikos lygtis		
		$k_1, (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}, (\text{min})$	R^2	$k_2, (\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}, (\text{min})$	R^2
RB5	UVC + H ₂ O ₂	0,0105	66,04	0,98	0,0005	57,41	0,99
	Ni-Fe + H ₂ O ₂	0,0182	38,17	0,83	0,0021	15,25	0,98
	Ni-Fe + H ₂ O ₂ + UVC	0,0383	18,05	0,97	0,0129	2,35	0,88
BOA	Ni-Fe + H ₂ O ₂	0,0165	41,90	0,83	0,0018	20,13	0,97
	Ni-Fe + H ₂ O ₂ + UVC	0,0145	47,64	0,84	0,0016	24,07	0,97

3.6. Aktyviųjų deguonies formų susidarymas

Įvairios reaktyviosios deguonies rūšys, įskaitant aktyvius laisvuosius ir nelaisvuosius radikalus, gali dalyvauti oksidacijoje arba būti RB5 tirpale esančių tarpinių organinių junginių dalis. EPR analizė naudojant DMPO buvo atlikta norint patvirtinti radikalų formavimąsi, kai procese naudojamas Ni-Fe katalizatorius be šviesos šaltinio, t. y. reakcija pirmas 5 minutes, ir panaudojus UVC spinduliuotę. Buvo atlikti du bandymai aptikti $\bullet\text{OH}$ ir $\bullet\text{O}_2^-$ radikalams. Į sistemą buvo pridėta 20 mM DMPO. $\bullet\text{O}_2^-$ buvo matuojamas į DMPO sistemą įpilant metanolio (99,9 %), kai metanolio ir vandenilio peroksido tūrinis santykis yra 9:1, kad būtų sunaudotas tirpale esantis $\bullet\text{OH}$ [24]. 20 pav. atitinkamai parodytos $\bullet\text{OH}$ ir $\bullet\text{O}_2^-$.

Kaip matoma paveikslėlyje 20 pav. – A ir B, reakcijoje, kurioje dalyvauja tik katalizatorius ir H₂O₂, nematomas $\bullet\text{OH}$ ir $\bullet\text{O}_2^-$ radikalų formavimasis, kas paaiškina, kodėl skirtinga H₂O₂ koncentracija neturėjo žymios įtakos RB5 pašalinimui. Galimai nedidelis radikalų formavimasis gali atsirasti vėliau, tačiau sparčiausios reakcijos metu jis sunkiai pastebimas, dėl signalo metu esančio garso. Vis dėl to, 20 pav. – C ir D vaizduojamame grafike, matoma, kad naudojant UVC spinduliuotę pastebimas aiškus $\bullet\text{OH}$ ir $\bullet\text{O}_2^-$ radikalų formavimasis. Matomų smailių santykiai 1:2:2:1 ir 1:1:1:1. Jų intensyvumas taip pat gana žymiai skiriasi, kas parodo, jog hidroksilo radikalai $\bullet\text{OH}$, palyginti su superoksido radikalais $\bullet\text{O}_2^-$ dominuoja RB5 skilimo reakcijose [24]. Naudojant UVC didžiausias $\bullet\text{OH}$ radikalų kiekis pasiekiamas per pirmas 15 minučių, o $\bullet\text{O}_2^-$ per pirmas 10 min. Vėliau radikalų kiekis palapsniui pradeda mažėti, kas paaiškina, kodėl reakcija pamažu lėtėja.



20 pav. EPR analizės rezultatai rodantys ADF susidarymą. A – •OH susidarymas be papildomos spinduliuotės; B – •OH susidarymas naudojant UVC spinduliuotę; C – •O₂⁻ susidarymas be papildomos spinduliuotės; D – •O₂⁻ susidarymas naudojant UVC spinduliuotę

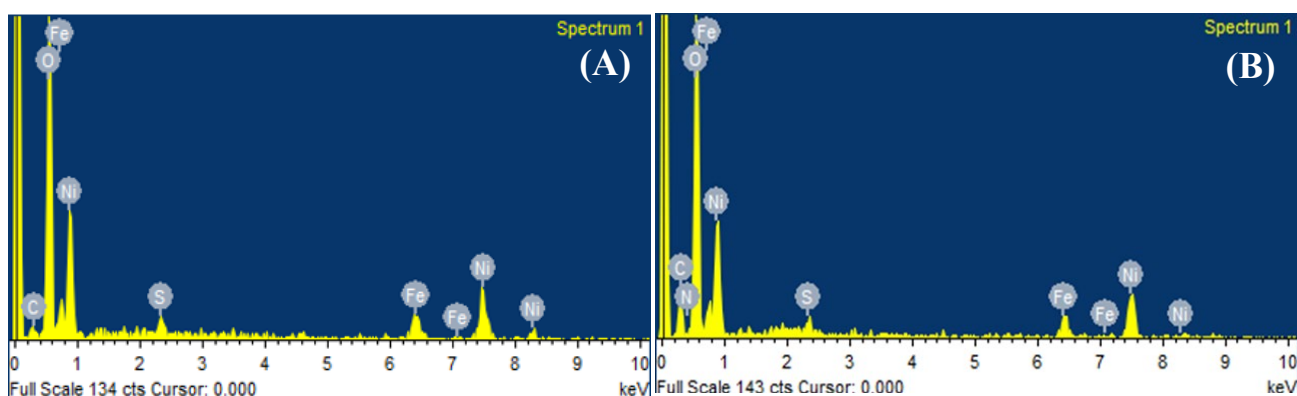
3.7. Adsorbcijos efektas

Adsorbcija yra labai svarbus heterogeninių Fentono tipo procesų parametras, lemiantis reakcijos efektyvumą, kadangi RB5 dažiklis pirmiausia adsorbuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus, o tuomet vyksta tolesnė jų oksidacija [20].

Žaliosios rūdys, skirtingai nei dauguma geležies oksidų, turi didelį paviršiaus plotą ir dėl to yra labai reaktyvios, jų paviršiuje gali vykti reaktivūs jonų mainai bei jos yra geri sorbentai [67]. DSH kaip perspektyvių adsorbentų medžiagų, potencialas daugiausia pripažįstamas vandens regeneravimo srityse dėl jų tarp sluoksninės anijonų mainų talpos, didelio savitojo paviršiaus ploto, mažų sąnaudų, gerai derinamos vidinės struktūros ir mažo toksiskumo savybių [68]. Būtent dėl šių susidariusio Ni-Fe DSH savybių adsorbicinis efektas gali užgožti oksidaciją.

11 lentelė. EDS analizės metu gauta tiksliai katalizatoriaus elementinė sudėtis prieš ir po reakcijos, kai pH_i 6,5

Cheminis elementas	Prieš reakciją		Po reakcijos	
	Svoris%	Atominė sudėtis%	Svoris%	Atominė sudėtis%
C	2,08	4,48	13,33	24,46
N	0	0	0,75	1,19
O	43,75	70,77	41,58	57,26
S	1,76	1,42	0,96	0,66
Fe	10,23	4,74	8,28	3,27
Ni	42,17	18,59	35,09	13,17



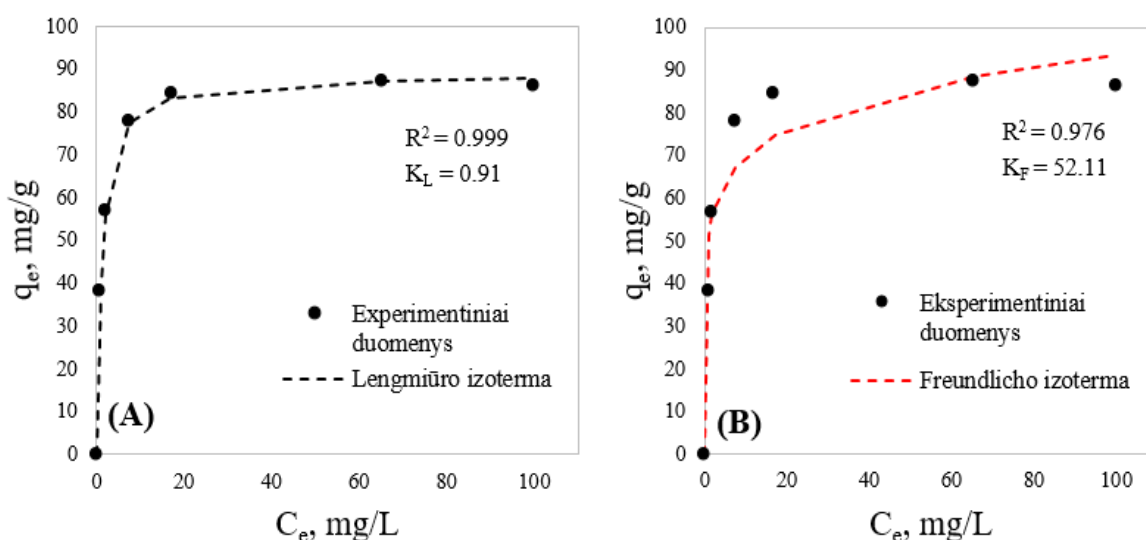
21 pav. EDS analizės spektrai rodantys katalizatoriaus elementinę sudėtį rezultatai, kai pH_i 6,5. A – prieš reakciją; B – po reakcijos.

Nors RB5 pašalinimo efektyvumas yra gana aukštas, kai reakcija pradeda pH_i 6,5, FTIR (12 pav.), EDS (21 pav.) parodė adsorbuotą dažiklį arba galimai katalizės metu susidariusius tarpinius produktus ant katalizatoriaus paviršiaus po reakcijos, kas nebuvo pastebėta pradėjus reakciją pH_i 5 ir žemesniame už jį. 11 lentelėje pateikti EDS duomenys, kaip atrodo bimetalinio junginio sudėtis prieš ir po reakcijos. Matomas žymus anglies kiekio padidėjimas bei sudėtyje atsiradęs azotas. Tai rodo, kad dažiklis ir jo tarpiniai skilimo produktai buvo adsorbuoti ant katalizatoriaus paviršiaus, bet ne iki galo suskaidyti. Taip pat 20 pav. pateiktuose ADF susidarymo rezultatuose nematomas staigus radikalų formavimasis. Tai gali reikšti, jog artėjant prie neutralios pH vertės vyraujantis mechanizmas yra ne oksidacija, o adsorbcija.

Adsorbcijos efektui įvertinti remiantis Lengmiūro ir Freundlichio modeliais buvo sudarytos ir palygintos adsorbcijos izotermos (22 pav.) [69]. Eksperimentų metu buvo keičiama dažų koncentracija ir nepridedant oksidanto, o kitas sąlygas palaikant pastoviomis. Naudojama katalizatoriaus koncentracija buvo 1 g/L, o reakcijos laikas 90 min., bandymai atliekami kambario temperatūroje. RB5 koncentracija buvo keičiama ir atitiko šias vertes: 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L. Procesas stebimas UV-VIS pagalba imant mėginius tam tikrai laiko intervalais. Po tam tikro laiko adsorbcijos greitis sumažėja, kas rodo, jog maksimalus dažų kiekis yra adsorbuotas ant Ni-Fe katalizatoriaus paviršiaus. Iš gautų duomenų buvo sudarytos Lengmiūro ir Freundlichio nelineinės izotermos. Pritaikius Lengmiūro lygtį, nustatyta, kad per 90 min. maksimalus

adsorbuotas dažų kiekis (q_{\max}) gali būti 88,7 mg/g, o Lengmiūro konstanta (K_L), lygi 0,91 mg/L ir rodo vidutinį adsorbato (dažiklio) ir adsorbento (katalizatoriaus paviršiaus) giminingumą. Kadangi K_L yra mažesnis už 1, tai reiškia, kad adsorbcijos procesas vis dar yra palankus, tačiau greičiausiai vyksta ne dėl stiprios chemisorbcijos, o silpnos fizisorbcijos mechanizmų. Molekulės ant paviršiaus laikosi dėl santykinai silpnų jėgų, tokių kaip, van der Valso sąveika [26]. $R^2 = 0,999$ rodo, kad eksperimentiniai duomenys puikiai atitinka Lengmiūro izotermos modelį, kuris tiksliai apibūdina dažiklio adsorbcijos ant katalizatoriaus paviršiaus elgseną ir tinka adsorbcijos procesui aprašyti. Pritaikius Freundlichio modelį, gauta K_F lygi 52,11 (mg/g) (mg/L) $^{1/n}$, kuri rodo santykinai didelę adsorbento adsorbcijos talpą adsorbatui. Gautas $R^2 = 0,976$ yra mažesnis nei naudojant Lengmiūro izotermos modelį. Taigi, Lengmiūro izotermos modelis geriau atitinka rezultatus bei gali būti padaryta prielaida, jog katalizės metu vyksta vienasluoksni adsorbcija ant vienalyčio paviršiaus.

Kaip aprašoma ir kituose tyrimuose, kuriuose buvo nustatoma, kuris adsorbcinis DSH efektyvumas yra geriausias, kai reakcijos pH yra 6, o kai $\text{pH} < 4$ LDH sudėtyje esantys metalai gali būti ištirpinti iš kietosios fazės į tirpalo fazę, todėl pagreitėja oksidacijos reakcija ir sumažėja adsorbcija, kas paaiškina pakitimus, matomus FTIR spektruose (12 pav.), esant skirtingoms pradinio pH reikšmėms [70]. Vis dėlto, vertinat RB5 dažiklio koncentracijos padidėjimo įtaką, rezultatai šiek tiek skiriasi,



22 pav. RB5 dažų adsorbciją ant katalizatoriaus paviršiaus rodantys izotermos modeliai. A – Lengmiūro nelinijinė izoterma; B – Freundlichio nelinijinė izoterma.

kadangi didinant jo koncentracija adsorbuojamas dažų kiekis pasiekus maksimalią ribą išlieka toks pat. Nors kaip aprašo S. Rashed ir kt., didinant dažų koncentraciją adsorbcinė geba taip pat didėja [70]. Didelė adsorbcinė geba taip pat paaiškina, kodėl pradėjus reakciją, kai $\text{pH}_i 6,5$ ir nenaudojant papildomo šviesos šaltinio sunaudojamas gana mažas H_2O_2 kiekis. Kadangi oksidacija vyksta labai lėtai, nesant UVC spinduliuotės radikalai taip pat nesusidaro arba jų susidaro labai mažai, o adsorbcija vyksta labai greitai, ji užgožia oksidacinius procesus.

3.8. Tyrimo vystymas

Bimetalinių katalizatorių panaudojimas ir jų pritaikymas vis dar yra daug tyrimų reikalaujanti sritis. Šiuo atveju, tiriamas Ni-Fe katalizatorius sudaręs ypatingą DSH struktūrą, kuri pasižymi didelio paviršiaus plotu ir dėl to gana didele adsorbicine geba [68]. Norint panaudoti šį katalizatorių heterogeninėje Fentono tipo reakcijoje azodažiklių ir kitų organinių teršalų pašalinimui, būtina atlikti daugiau tyrimų, kurių metu būtų išsiaiškinta, kaip padidinti oksidacinį pajėgumą, leidžiantį suskaidyti teršalus iki aplinkai nekenksmingų medžiagų. Taip pat, kaip reakciją vykdyti kuo mažiau išlaidų ir resursų reikalaujančiomis sąlygomis. Toliau manipuliuojant tokiais parametrais, kaip metalų santykis, reakcijos iniciavimo pH, katalizatoriaus dalelių dydis, oksidanto koncentracija ir katalizatoriaus kiekiu naudojamu procese, galima įveikti šias problemas [20].

Tolimesni tyrimai, galėtų būti atliekami padidinus geležies kiekį junginyje, kadangi jau atliktuose tyrimuose, parodžiusiuose puikius rezultatus, kitaip nei šio tyrimo atveju, nikelio kiekis yra mažesnis arba lygus geležies kiekiui [8][55]. Taip yra dėl to, nes geležis pasižymi didesniu kataliziniu efektyvumu nei nikelis, todėl padidinus geležies kiekį bimetaliniame junginyje, galimai paspartėtų ir oksidacijos procesas. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį, jog keičiant metalų santykį, galimai pakistų ir katalizatoriaus struktūra bei jo savybės, kurios gali daryti įtaką kitiems reakcijos parametrams [56].

Norint plėtoti šio bimetalinio katalizatoriaus pritaikymą organinių teršalų pašalinimui, būtina ištirti jo pakartotinį panaudojimą po kelių ciklų, nes vykstant katalizei, dėl tam tikrų reakcijos sąlygų, tokių kaip pH, gali būti pažeidžiamos katalizatoriaus struktūros ir sumažėti jo katalizinis efektyvumas [20]. Be viso to, dar vienas svarbus dalykas, kurį būtina ištirti – tai tarpiniai produktai susidarantys proceso metu. Ateityje būtina atlikti išsamią jų analizę, nustatyti reakcijų kinetikos kontantantas šių produktų susidarymo reakcijoms, taip nustatant kiek laiko užtrunka juos visiškai pašalinti. Tai ypač svarbu, nes tarpiniai produktai kartais gali būti pavojingesni net už pradinius teršalus [3].

Taigi, dar reikia atlikti daug tyrimų norit išsiaiškinti tikslus katalizės procesus bei patobulinti šio bimetalinio Ni-Fe katalizatoriaus veikimą skaidant RB5 dažiklį ir kitus sunkiai skaidomus organinius teršalus bei pritaikyti jį praktikoje realiomis sąlygomis.

Išvados

1. Panaudojus verdančio sluoksnio kristalizacijos reaktorių buvo susintetinti skirtingo molinio santykio nikelio ir geležies junginiai. Geriausius rezultatus, kai reakcijos pH_i 6,5, parodė junginys su 3:1 nikelio ir geležies moliniu santykiu, efektyviai pašalinęs kontroliniams bandymams naudotą 40 mg/L RB5 dažiklio koncentraciją.
2. Ni-Fe bimetalinis katalizatorius yra dvigubo sluoksnio hidroksidams priklausantis junginys - nikelio geležies hidroksikarbonato hidratas. Ši junginio struktūra buvo patvirtinta pasitelkus SEM/EDS, XRD, XPS ir FTIR.
3. Nustatyta, kad Ni-Fe katalizatorius gali būti naudojamas plačiame pH_i intervale. Katalizė gali būti efektyviai vykdoma, kai pH_i – 6,5. Keičiant reakcijos parametrus, nustatyta, kad optimali H_2O_2 koncentracija yra 1 mM, kuri leido padidinti dekolizacijos efektyvumą iki 86,4 %, o BOA pašalinimą iki 82,4 %. Įvertinus katalizatoriaus kiekio poveikį nustatyta teigiama katalizatoriaus kiekio ir RB5 pašalinimo koreliacija. Konkrečiai, naudojant 1,25 g/L Ni-Fe koncentraciją, per 90 minučių buvo dekolizuota 97,6 %. Įvertinus reakcijos kinetiką nustatyta, kad ji visais atvejais geriausiai atitinka antrojo laipsnio kinetikos lygtį.
4. Įvertinus UVC spinduliuotės fotokatalitinį efektyvumą, buvo nustatytas teigiamas 12,4 % poveikis RB5 dekolizacijai, kuris gali būti pagrindžiamas EPR analizės rezultatais, rodančiais greitą $\bullet\text{OH}$ ir $\bullet\text{O}_2^-$ radikalų susiformavimą. Vis dėlto, BOA pašalinimas sumažėjo nuo 2,5 %, dėl galimai susidariusių tarpinių produktų, kurie sunkiau adsorbuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus. Pirmojo laipsnio kinetika geriausiai tiko tik, kai Ni-Fe katalizatorius, H_2O_2 ir UVC buvo naudojami vienu metu, kitais atvejais reakcijos kinetika apibūdina antrojo laipsnio lygtį.
5. Didžiausią įtaką katalizatoriaus struktūriniais pokyčiams turi pH_i vertės. Esant rūgštiniam pH_i padidėja metalų tirpumas, todėl po reakcijos matomi pakitimai katalizatoriaus FTIR spektruose. Vis dėlto, kai pH_i – 6,5, smailės, indikuojančios pradinę katalizatoriaus struktūrą, išlieka bei atsiranda naujos smailės, rodančios dažiklio adsorbciją ant paviršiaus.
6. Pagrindiniai du mechanizmai, kuriais pašalinamas dažiklis – adsorbcija ir oksidacija. Kai reakcija pradedama žemesniame pH_i dėl metalų ištirpimo RB5 oksidacija vyksta greičiau. Vis dėlto, kai pH_i – 6,5 adsorbcinis efektas yra labai stiprus ir užgožia oksidacinį, ką įrodo FTIR rezultatai. Palyginus Lengmiūro ir Freundlichio izotermas, nustatyta, kad reakciją geriausiai atitinka Lengmiūro izoterma, rodanti jog vyksta vienasluoksnė adsorbcija. K_L lygi 0,91 mg/L ir rodo vidutinį dažiklio ir adsorbento katalizatoriaus paviršiaus giminingumą.

Literatūros sąrašas

1. RODRIGUES, Carmen S.D., Ricardo M. SILVA, Sónia A. C. CARABINEIRO, F. J. MALDONADO-HÓDAR, Luís M. MADEIRA. Wastewater Treatment by Catalytic Wet Peroxidation Using Nano Gold-Based Catalysts: A Review. *Catalysts*. Interaktyvus. 2019, 9(5), 478. ISSN 2073-4344. Prieiga per: doi:10.3390/CATAL9050478 [žiūrėta 2023-11-04]
2. DOMENZAIN-GONZALEZ, José, José J. CASTRO-ARELLANO, Luis A. GALICIA-LUNA, Luis LARTUNDO-ROJAS. Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. *International Journal of Photoenergy*. Interaktyvus. 2019, 8, 1-15. Prieiga per: doi.org/10.1155/2019/4981631 [žiūrėta 2023-12-05]
3. LUCAS, Marco S. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. Interaktyvus. 2006, 71(3), 236–244. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2005.07.007 [žiūrėta 2024-05-15]
4. QUITON, Khyle G. N., Ming Chun LU, Yao Hui HUANG. Synthesis and catalytic utilization of bimetallic systems for wastewater remediation: A review. *Chemosphere*. Interaktyvus. 2021, 262, 128371. ISSN 18791298. Prieiga per: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128371 [žiūrėta 2024-04-10]
5. ENG, Chin Yee, Dongning YAN, Nipuna WITHANAGE, Qiyi LIANG ir Yan ZHOU. Wastewater treatment and recycle from a semiconductor industry: A demo-plant study. *Water Practice and Technology*. Interaktyvus. 2019, 14(2), p. 371–379. ISSN 1751231X. Prieiga per: doi:10.2166/wpt.2019.020 [žiūrėta 2023-12-20]
6. LI, Ning, Mingjie YUAN, Sheng LU, Xiaoli XIONG, Zhigang XIE et al. Highly effective removal of nickel ions from wastewater by calcium-iron layered double hydroxide. *Frontiers in Chemistry*. Interaktyvus. 2023, 10(1), 1–12. ISSN 22962646. Prieiga per: doi:10.3389/fchem.2022.1089690 [žiūrėta 2023-12-20]
7. SECKLER, Marcelo M.. Crystallization in Fluidized Bed Reactors: From Fundamental Knowledge to Full-Scale Applications. *Crystals*. Interaktyvus. 2022, 12(11), 1541. ISBN 5511999635142. Prieiga per: doi:10.3390/cryst12111541 [žiūrėta 2023-12-20]
8. FOSTER, Shelby L., Katie ESTOQUE, Michael VOECKS, Nikki RENTZ, Lauren F. GREENLEE. Removal of synthetic azo dye using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. Interaktyvus. 2019, 2019, p. 1-12. ISSN 16874129. Prieiga per: doi:10.1155/2019/9807605 [žiūrėta 2024-05-15]
9. FENG, Li, Jiajun LIU, Zhicong GUO, Tingyu PAN, Jiahao WU et al. Reactive black 5 dyeing wastewater treatment by electrolysis-Ce (IV) electrochemical oxidation technology: Influencing factors, synergy and enhancement mechanisms. *Separation and Purification Technology*. Interaktyvus. 2022, 285(11), 120314. ISSN 18733794. Prieiga per: doi:10.1016/j.seppur.2021.120314 [žiūrėta 2024-03-07]
10. NADAROGLU, Hayrunnisa, Ekrem KALKAN, Neslihan CELEBI. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of Reactive Black 5 dye by laccase modified-red mud from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2014, 23(1), 70–83. ISSN 10184619.
11. RAJORIA, Sonal, Manish VASHISHTHA, Vikas K. SANGAL. Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods *Materials Today: Proceedings* Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods. *Materials Today: Proceedings* Interaktyvus. 2021, 47(5), 1472–1479. ISSN 2214-7853. Prieiga per: doi:10.1016/j.matpr.2021.04.165 [žiūrėta 2023-12-20]

12. SIM, Jeonghoo, Jonghun LEE, Hojung RHO, Kwang D. PARK, Youngkwon CHOI et al. A review of semiconductor wastewater treatment processes: Current status, challenges, and future trends. *Journal of Cleaner Production*. Interaktyvus. 2023, 429(10), 139570. ISSN 09596526. Prieiga per: doi:10.1016/j.jclepro.2023.139570 [žiūrėta 2023-12-20]
13. KRUSZELNICKA, Izabela, Dobrochna GINTER-KRAMARCZYK, Wojciech GÓRA, Katarzyna STASZAK, Marek BARANIAK et al. Removal of nickel(II) from industrial wastewater using selected methods: a review. *Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa*. Interaktyvus. 2022, 43(4), 437–448. ISSN 02086425. Prieiga per: doi:10.24425/cpe.2022.142284 [žiūrėta 2024-01-10]
14. COMAN, Vasile, Bianca ROBOTIN ir P. ILEA. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. Interaktyvus. 2013, 73, 229–238. ISSN 09213449. Prieiga per: doi:10.1016/j.resconrec.2013.01.019 [žiūrėta 2024-01-12]
15. HASHEM, Manal, Elias SAION, Naif M. AL-HADA, Halimah M. KAMARI, Abdul H. SHAARI et al. Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. *Results in Physics*. Interaktyvus. 2016, 6, 1024–1030. ISSN 22113797. Prieiga per: doi:10.1016/j.rinp.2016.11.031 [žiūrėta 2024-01-12]
16. RAMAMURTHY, Sundar, Balasubramanian RAMACHANDRAN, Jeong Soo BYUN, Tarpan DIXIT, Aaron HUNTER et al. Nickel suicides in semiconductor processing: Thermal budget considerations. *Materials Science and Engineering: B*. Interaktyvus. 2004, 114–115(SPEC. ISS.), 46–50. ISSN 09215107. Prieiga per: doi:10.1016/j.mseb.2004.07.076 [žiūrėta 2024-01-12]
17. JIANG, Songshan, Huiping ZHANG, Ying YAN, Xinya ZHANG. . Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials*. Interaktyvus. 2017, 240, 108–116. ISSN 13871811. Prieiga per: doi:10.1016/J.MICROMESO.2016.11.020 [žiūrėta 2024-01-12]
18. MA, Dengsheng, Huan YI, Cui LAI, Xigui LIU, Xiuqin HUO et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*. Interaktyvus. 2021, 275, 130104. ISSN 18791298. Prieiga per: doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130104 [žiūrėta 2024-01-13]
19. GULYAS, Holger. Solar Heterogeneous Photocatalytic Oxidation for Water and Wastewater Treatment: Problems and Challenges. *Journal of Advanced Chemical Engineering*. Interaktyvus. 2016, 4(2), 1000108. ISSN 2090-4568. Prieiga per: doi:10.4172/2090-4568.1000108 [žiūrėta 2024-01-13]
20. SHOKRI, Aref ir Mahdi SANAVI. A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. *Environmental Challenges*. Interaktyvus. 2022, 7(4), 100534. ISSN 2667-0100. Prieiga per: doi:10.1016/j.envc.2022.100534 [žiūrėta 2024-05-20]
21. PRIYADARSHINI, Monali, Indrasis DAS, Makarand M. GHANGREKAR, Lee BLANEY, West BENGAL et al. Advanced oxidation processes : performance , advantages , and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*. Interaktyvus. 2022, 316(8), 115295. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295> [žiūrėti 2024-01-30]
22. EPELLE, Emmanuel I., Andrew MACFARLANE, Michael CUSACK, Anthony BURNS, Jude A. OKOLIE et al. Ozone application in different industries: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*. Interaktyvus. 2023, 454(P2), 140188. ISSN 13858947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2022.140188 [žiūrėti 2024-01-30]
23. ABDELHALEEM, Amal, Wei CHU. Prediction of carbofuran degradation based on the hydroxyl radical ' s generation using the Fe III impregnated N doped-TiO₂/H₂O₂/visible LED photo-

- Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*. Interaktyvus. 2020, 382(9), 122930. ISSN 1385-8947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2019.122930 [žiūrėti 2024-01-30]
24. LI, Wei Zheng, Nicolaus N. N. MAHASTI, Kai Yang CHANG, Yao Hui HUANG. Application of Fe_{0.66}Cu_{0.33}@Al(OH)₃ catalyst from fluidized-bed crystallizer by-product for RB5 azo dye treatment using visible light-assisted photo-Fenton technology. *Chemosphere*. Interaktyvus. 2023, 343(6), 140268. ISSN 18791298. Prieiga per: doi:10.1016/j.chemosphere.2023.140268 [žiūrėti 2024-05-15]
25. BELLO, Mustapha M., Abdul A. ABDUL RAMAN, Anam ASGHAR. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. Interaktyvus. 2019, 126, 119–140. ISSN 09575820. Prieiga per: doi:10.1016/j.psep.2019.03.028 [žiūrėti 2024-02-05]
26. WANG, Li, Chengxiang SHI, Lun PAN, Xiangwen ZHANG, Ji Jun ZOU. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. *Nanoscale*. Interaktyvus. 2020, 12(8), 4790–4815. ISSN 20403372. Prieiga per: doi:10.1039/c9nr09274a [žiūrėti 2024-02-05]
27. WANG, Nannan, Tong ZHENG, Guangshan ZHANG, Peng WANG. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Interaktyvus. 2016, 4(1), 762–787. ISSN 22133437. Prieiga per: doi:10.1016/j.jece.2015.12.016 [žiūrėti 2024-02-05]
28. SCARIA, Jaimy, P. V. NIDHEESH ir Mani SURESH KUMAR. Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*. Interaktyvus. 2020, 259(12), 110011. ISSN 10958630. Prieiga per: doi:10.1016/j.jenvman.2019.110011 [žiūrėti 2024-02-07]
29. SRINOI, Pannaree, Yi Ting CHEN, Varadee VITTUR, Maria D. MARQUEZ, T. Randall LEE. Bimetallic nanoparticles: Enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. *Biological Applications of Magnetic Nanoparticles*. Interaktyvus. 2018, 8(7), 1106. ISBN 1713743272. Prieiga per: doi:10.3390/app8071106 [žiūrėti 2024-02-07]
30. DERAZ, Nasrallah M. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*. 2018, 2(1), 19–21. ISSN 2591-7331 Prieiga per: <https://www.alliedacademies.org/articles/the-comparative-jurisprudence-of-catalysts-preparation-methods-i-precipitation-and-impregnation-methods.pdf> [žiūrėti 2024-02-08]
31. MUNNIK, Peter, Petra E. DE JONGH, Krijn P. DE JONG. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*. Interaktyvus. 2015, 115(14), 6687–6718. ISSN 15206890. Prieiga per: doi:10.1021/CR500486U/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2014-00486U_0029.JPEG [žiūrėti 2024-02-08]
32. SILAS, Kiman, Wan Azlina Wan Ab Karim GHANI, Thomas S. Y. CHOONG, Umer RASHID. Breakthrough studies of Co₃O₄ supported activated carbon monolith for simultaneous SO₂/NO_x removal from flue gas. *Fuel Processing Technology*. Interaktyvus. 2018, 180(5), 155–165. ISSN 03783820. Prieiga per: doi:10.1016/j.fuproc.2018.08.018 [žiūrėti 2024-02-08]
33. ALUHA, James, Kossi BERE, Nicolas ABATZOGLOU, François GITZHOFER. Synthesis of Nano-catalysts by Induction Suspension Plasma Technology (SPS) for Fischer–Tropsch Reaction. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. Interaktyvus. 2016, 36(5), 1325–1348. ISSN 02724324. Prieiga per: doi:10.1007/s11090-016-9734-1 [žiūrėti 2024-02-08]
34. ALUHA, James, Nicolas ABATZOGLOU. Promotional effect of Mo and Ni in plasma-synthesized Co–Fe/C bimetallic nano-catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry*. Interaktyvus. 2017, 50, 199–212. ISSN 1226-086X. Prieiga per: doi:10.1016/J.JIEC.2017.02.018 [žiūrėta 2024-02-08]
35. AHMED, Yunus, Zahira YAAKOB, Parul AKHTAR. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. *Catalysis Science & Technology*. Interaktyvus. 2016, 6(4), 1222–1232. ISSN 2044-4761. Prieiga per: doi:10.1039/C5CY01494H [žiūrėta 2024-02-11]
 36. ISMAIL, Muhammad, Md I. KHAN, Sher B. KHAN, Murad A. KHAN, Kalsoom AKHTAR, Abdullah M. ASIRI. Green synthesis of plant supported Cu–Ag and Cu–Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment. *Journal of Molecular Liquids*. Interaktyvus. 2018, 260, 78–91. ISSN 01677322. Prieiga per: doi:10.1016/J.MOLLIQ.2018.03.058 [žiūrėta 2024-02-11]
 37. CHAUDHRY, Amna, Farzana BASHIR, Syed F. ADIL, Sadia SAIF, Mohammed R. SHAIK et al. Ascorbic acid-mediated Fe/Cu nanoparticles and their application for removal of COD and phenols from industrial wastewater. *Journal of King Saud University - Science*. Interaktyvus. 2022, 34(4), 101927. ISSN 10183647. Prieiga per: doi:10.1016/j.jksus.2022.101927 [žiūrėta 2024-02-12]
 38. XIA, Qixing, Dongjie ZHANG, Zhongping YAO, Zhaohua JIANG. Revealing the enhancing mechanisms of Fe–Cu bimetallic catalysts for the Fenton-like degradation of phenol. *Chemosphere*. Interaktyvus. 2022, 289, 133195. ISSN 0045-6535. Prieiga per: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133195 [žiūrėta 2024-02-12]
 39. YAN, Xuan, Dongting YUE, Chao GUO, Songling WANG, Xufang QIAN et al. Effective removal of chlorinated organic pollutants by bimetallic iron-nickel sulfide activation of peroxydisulfate. *Chinese Chemical Letters*. Interaktyvus. 2020, 31(6), 1535–1539. ISSN 10018417. Prieiga per: doi:10.1016/J.CCLET.2019.11.003 [žiūrėta 2024-02-12]
 40. UNITED NATIONS. Sustainable Development Goals. *Sustainable Development*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per internetą: <https://sdgs.un.org/goals> [žiūrėta 2024-03-07]
 41. LIAO, Po Lin, Nicolaus MAHASTI, Laurencia W. EFFENDI, Yao Hui HUANG. Sulfide recovery using fluidized bed homogeneous crystallization technology to produce nickel sulfide from wastewater that contains sulfides. *Environmental Research*. Interaktyvus. 2023, 236(P1), 116782. ISSN 10960953. Prieiga per: doi:10.1016/j.envres.2023.116782 [žiūrėta 2023-12-10]
 42. HIN, Kwok Tung. Recovery of nickel carbonate crystals from nickel-containing electroplating wastewater by combining persulfate oxidation and fluidized bed homogeneous crystallization technology. Interaktyvus. 2022. Prieiga per internetą: <https://wsts.nstc.gov.tw/STSWeb/Award/AwardMultiQuery.aspx> [žiūrėta 2023-12-09]
 43. DE LUNA, Mark Daniel G., James I. COLADES, Chia Chi SU, Ming Chun LU. Comparison of dimethyl sulfoxide degradation by different Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. Interaktyvus. 2013, 232, 418–424. ISSN 13858947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2013.07.107 [žiūrėta 2023-12-09]
 44. SINGH, Ashok K. Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. *Engineered Nanoparticles*. Interaktyvus. 2016, 125-170. ISBN 9780128014066. Prieiga per: doi:10.1016/b978-0-12-801406-6.00004-2 [žiūrėta 2023-12-11]
 45. HODOROABA, Vasile-dan. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). *Characterization of Nanoparticles*. Interaktyvus. 2020, 397-417. ISBN 9780128141823. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3 [žiūrėta 2023-12-11]
 46. WILSCHEFSKI, Scott C., Matthew R. BAXTER. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist. Reviews / Australian*

- Association of Clinical Biochemists*. Interaktyvus. 2019, 40(3), 115–133. Prieiga per: doi: 10.33176/AACB-19-00024 [žiūrėta 2023-12-11]
47. RAJA, Pandian B., Kabilashen R. MUNUSAMY, Veeradasan PERUMAL, Mohamad N. M. IBRAHIM. 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*. Interaktyvus. 2022, 57–83. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4> [žiūrėta 2023-12-11]
 48. BAER, Donald R., James E. CASTLE, Richland WASHINGTON, Karen J. GASKELL, John T. GRANT et al. Practical Guides for X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): First Steps in planning , conducting and reporting XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology*. Interaktyvus. 2019, 1–25. Prieiga per: doi:10.1116/1.5065501 [žiūrėta 2023-12-11]
 49. YUSUF, Moruf O. Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Sciences (Switzerland)*. Interaktyvus. 2023, 13(5). ISSN 20763417. Prieiga per: doi:10.3390/app13053353 [žiūrėta 2023-12-11]
 50. CHANG, Shih Hsien, Kai Sung WANG, Shu Ju CHAO, Tzu Huan PENG, Lung Chiu HUANG. Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe⁰/air process. *Journal of hazardous Materials*. Interaktyvus. 2009, 166(12), 1127-1133. Prieiga per: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.021 [žiūrėta 2023-02-13]
 51. Shimadzu. *TOC Application Handbook*. Prieiga per internetą: https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/pim/pim_document_file/ssi/applica
 52. ORELLANA Guillermo, Clara CANO-RAYA, Juan LÓPEZ-GEJO, Anderson R. SANTOS. Online Monitoring Sensors. *Earth Systems and Environmental Sciences* Interaktyvus. 2011, 3, 221–261. Prieiga per: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00059-2> [žiūrėta 2024-03-07]
 53. GUO, Qiong, Steven Y. QIAN, Ronald P. MASON. Separation and identification of DMPO adducts of oxygen-centered radicals formed from organic hydroperoxides by HPLC-ESR, ESI-MS and MS/MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. Interaktyvus. 2003, 14(8), 862–871. ISSN 10440305. Prieiga per: doi:10.1016/S1044-0305(03)00336-2 [žiūrėta 2024-03-10]
 54. LIU, Xinwen, Zhengxian CHEN, Zuliang CHEN, Mallavarapu MEGHARAJ, Ravendra NAIDU. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. Interaktyvus. 2013, 223, 764–771. ISSN 13858947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2013.03.002 [žiūrėta 2024-04-10]
 55. XIE, Zhirun, Chengxiang WANG, Longwei YIN. Nickel-assisted iron oxide catalysts for the enhanced degradation of refractory DDT in heterogeneous Fenton-like system. *Journal of Catalysis*. Interaktyvus. 2017, 353, 11–18. ISSN 10902694. Prieiga per: doi:10.1016/j.jcat.2017.03.024 [žiūrėta 2024-04-15]
 56. CHAVES, Lucia H. G., Joan E. CURRY, David A. STONE, Michael D. CARDUCCI, Jon CHOROVER. Nickel incorporation in Fe(II, III) hydroxysulfate Green Rust: effect on crystal lattice spacing and oxidation products. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Interaktyvus. 2009, 33(5), 1115–1123. Prieiga per: doi:10.1590/s0100-06832009000500005 [žiūrėta 2024-03-07]
 57. LIU, Jing, Pan CHEN, Lihong DENG, Jing HE, Luying WANG et al. A non-sulfided flower-like Ni-PTA catalyst that enhances the hydrotreatment efficiency of plant oil to produce green diesel. *Scientific Reports*. Interaktyvus. 2015, 5(6), 1–13. ISSN 20452322. Prieiga per: doi:10.1038/srep15576 [žiūrėta 2024-03-09]
 58. WANG, Ru, Qilong SUN, Xiaoyun LONG, Wei YE, Guoqiu YUAN. Synthesis of C/NiFe-LDH composites for enhanced electromagnetic wave absorption. *Journal of Materials Science*:

- Materials in Electronics*. Interaktyvus. 2022, 33(32), 24581–24593. ISSN 1573482X. Prieiga per: doi:10.1007/s10854-022-09169-7 [žiūrėta 2024-04-20]
59. LIU, Xiangye, Xin WANG, Xiaotao YUAN, Wujie DONG, Fuqiang HUANG. Rational composition and structural design of in situ grown nickel-based electrocatalysts for efficient water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*. Interaktyvus. 2015, 4(1), 167–172. ISSN 20507496. Prieiga per: doi:10.1039/c5ta07047c [žiūrėta 2024-04-20]
 60. WANG, Minmin. Ultra-high specific capacitance of b-Ni(OH)₂ monolayer nanosheets synthesized by an exfoliation-free sol–gel route. *Journal of Nanoparticle Research*. Interaktyvus. 2014, 16(8), 2601. Prieiga per: doi:10.1007/s11051-014-2601-1 [žiūrėta 2024-04-20]
 61. CAI, Jianguo, Yanyang ZHANG, Yue QIAN, Chao SHAN ir Bingcai PAN. Enhanced Defluoridation Using Novel Millisphere Nanocomposite of La-Doped Li-Al Layered Double Hydroxides Supported by Polymeric Anion Exchanger. *Scientific Reports*. Interaktyvus. 2018, 1–11. ISSN 2045-2322. Prieiga per: doi:10.1038/s41598-018-29497-1 [žiūrėta 2024-05-01]
 62. NAYAK, Susanginee ir Kulamani M. PARIDA. Deciphering Z-scheme Charge Transfer Dynamics in Heterostructure NiFe-LDH/N-rGO/g-C₃N₄ Nanocomposite for Photocatalytic Pollutant Removal and Water Splitting Reactions. *Scientific Reports*. Interaktyvus. 2019, 1–23. ISSN 2045-2322. Prieiga per: doi:10.1038/s41598-019-39009-4 [žiūrėta 2024-05-10]
 63. CAI, Zhengyang, Xiu Ming BU, Ping WANG, Wenqiang SU, Renjie WEI et al. Simple and cost effective fabrication of 3D porous core-shell Ni nanochains@NiFe layered double hydroxide nanosheet bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. Interaktyvus. 2019, 7(38), 21722–21729. ISSN 20507496. Prieiga per: doi:10.1039/c9ta07282a [žiūrėta 2024-05-10]
 64. LIN, Yuman, Zuliang CHEN, Mallavarapu MEGHARAJ ir Ravendra NAIDU. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Journal of Colloid And Interface Science*. Interaktyvus. 2012, 381(1), 30–35. ISSN 0021-9797. Prieiga per: doi:10.1016/j.jcis.2012.05.035 [žiūrėta 2024-05-15]
 65. GALLEGOS-PEREZ, Waldo R., Ana C. REYNOSA-MARTINEZ, Claudia SOTO-ORTIZ, Mayra A. ALVAREZ-LEMUS, Joaquín BARROSO-FLORES et al. Chemosphere Effect of UV radiation on the structure of graphene oxide in water and its impact on cytotoxicity and As (III) adsorption. *Chemosphere*. Interaktyvus. 2020, 249. ISSN 0045-6535 Prieiga per: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126160 [žiūrėta 2024-05-10]
 66. BARAN, Wojciech, Andrzej MAKOWSKI ir Wladyslaw WARDAS. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂. Interaktyvus. 2008, 76, 226–230. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2006.08.031 [žiūrėta 2024-05-10]
 67. BRAZ, Demuneri J., Nei PEREIR JUNIOR, Adelaide M. S. ANTUNES. Technology Prospecting on Enzymes for the Pulp and Paper Industry. *Journal of Technology Management & Innovation*. Interaktyvus. 2011, 6(3), 148–158. Prieiga per: doi:10.4067/S0718-27242011000300011 [žiūrėta 2024-05-10]
 68. ABO EL-REESH, Gehad Y., Ahmed. A. FARGHALI, Mohamed TAHA ir Rehab K. MAHMOUD. Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal. *Scientific Reports*. Interaktyvus. 2020, 10(1), 1–20. ISSN 20452322. Prieiga per: doi:10.1038/s41598-020-57519-4 [žiūrėta 2024-05-11]
 69. AL-GHOUTI, Mohammad A. ir Dana A. DA'ANA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*. Interaktyvus. 2020,

393(1), 122383. ISSN 0304-3894. Prieiga per: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122383 [žiūrėta 2024-05-12]

70. HESHAM, Sarah, Ahmed I. ABD-ELHAMID ^b, Somia Y. H. ABDALKARIM ^c, Rabah H. EL-SAYED ^a, Ali A. EL-BARDAN ^a et al. Preparation and characterization of layered-double hydroxides decorated on graphene oxide for dye removal from aqueous solution. *Journal of Materials Research and Technology*. Interaktyvus. 2022, 17, 2782–2795. ISSN 2238-7854. Prieiga per: doi:10.1016/j.jmrt.2022.02.040 [žiūrėta 2024-05-12]