



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Arturas Grybauskas

**PAŽANGIOSIOS OKSIDACIJOS VEIKSNIŲ ĮTAKA GALUTINIAM
PRAMONINIŲ NUOTEKŲ VALYMIUI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas:

doc. dr. Viktoras Račys

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**PAŽANGIOSIOS OKSIDACIJOS VEIKSNIŲ ĮTAKA GALUTINIAM
PRAMONINIŲ NUOTEKŲ VALYMIUI**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Konsultantai:

dokt. Martynas Tichonovas

Vadovas

doc., dr. Viktoras Račys

2017.06.

Recenzentas

m. d., dr. Darius Čiužas

2017.06.

Projektą atliko

Arturas Grybauskas

2017.06.



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Arturas Grybauskas

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka galutiniam pramoninių nuotekų valymui“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. birželio _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Arturo Grybausko**, baigiamasis projektas tema „Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka galutiniam pramoninių nuotekų valymui“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Grybauskas, Arturas. *Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka galutiniam pramoninių nuotekų valymui*. Aplinkosaugos inžinerijos magistro baigiamasis projektas. Vadovas doc. dr. Viktoras Račys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: bendroji inžinerija, technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: *baldų pramonės nuotekų valymas, pažangioji oksidacija*.

Kaunas, 2017. 55 psl.

SANTRAUKA

Šiame magistro darbe tema „Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka galutiniam pramoninių nuotekų valymui“, analizuojami papildomų reagentų nereikalaujantys pažangiosios oksidacijos metodai. Tiriama pažangiosios oksidacijos veiksnių, tokių kaip ozonavimo, UV spinduliuotės, TiO₂ katalizatoriaus bei pH įtaka galutiniam pramoninių nuotekų išvalymo efektyvumui. Parinkus optimalias sąlygas, nustatomas santykinis bendrosios organinės anglies skaidymo greitis.

Darbo uždaviniai yra: atlikti mokslinės literatūros analizę, palyginti ozono ir UV spinduliuotės poveikį baldų fabriko nuotekų išvalymo efektyvumui, ištirti sinergetinį ozono, UV spinduliuotės ir katalizatoriaus veikimą, įvertinti pH įtaką baldų fabriko nuotekų valymo efektyvumui, ištirti santykinį nuotekų skaidymo efektyvumą atviroje sistemoje. Baigiamąjį darbą sudaro tokios dalys: įžanga, literatūros apžvalga, metodinė dalis, rezultatai ir išvados.

Atlikus tyrimus nustatyta, kad bendroji organinė anglis iš baldų fabriko pramoninių nuotekų efektyviausiai pašalinama lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO₂ katalizatorių kartu. Po 3 valandų, valant šiais metodais kartu, efektyvumas siekia 99,35 %. Stebima tendencija, kad būtent šios nuotekos išvalomos efektyviau kai jos yra rūgštinės (100% po 3 valandų), negu neutralios (99,07 % po 3 valandų) ar šarminės (90,34 % po 3 valandų). Taigi, lygiagrečiai valant nuotekas ozonu, UV spinduliuote bei TiO₂ katalizatoriumi, nuotekų pH įtaka teršalų pašalinimo efektyvumui nėra didelė, nes visais atvejais pasiekiamas 90 % nuotekų išvalymo efektyvumas. Tiriant santykinį nuotekų skaidymo efektyvumą nustatyta, kad nuotekas naudingiausia yra valyti, kai bendrosios organinės anglies koncentracija jose yra ne mažesnė nei 20 mg/L. Lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO₂ katalizatorių kartu, bendrosios organinės anglies skaidymo greitis siekia 1,219 mg·L⁻¹·min⁻¹.

Tiriamąjį darbo metu buvo dirbama projekto MIP-024/2014 "Sinergetinis DBI plazmos technologijos modifikavimas pramoninių nuotekų valymui (SINERGOPLAS)" rėmuose.

Padėka

Už pagalbą ir dalinimąsi žiniomis noriu padėkoti doktorantui Martynui Tichonovui.

Grybauskas, Arturas. *Influence of Advanced Oxidation Factors on the Tertiary Treatment of Industrial Wastewater*. Master's thesis in Environmental Engineering. Supervisor assoc. prof. Viktoras Račys; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology

Research area and field: general engineering, technological sciences.

Key words: *furniture industry waste water treatment, advanced oxidation process.*

Kaunas, 2017. 55 p.

SUMMARY

In this 55 pages Master's thesis on subject „Investigation of advanced oxidation factors influence on last stage industrial waste water treatment”, advanced oxidation processes which do not require any additional reagents are reviewed. In this paper, we investigate advanced oxidation factors, such as ozone, UV radiation, TiO₂ catalyst, pH influence on last stage industrial waste water treatment efficiency. We evaluate relative total organic carbon degradation speed.

This work tasks are scientific literature analysis, evaluate ozone and UV radiation effect on industrial waste water treatment efficiency, investigate if synergetic ozone, UV radiation and catalyst effect can be achieved, evaluate pH influence on industrial furniture waste water treatment efficiency and evaluate relative waste water treatment efficiency in open system. Master's thesis consists of these parts: introduction, overview of literature, methodical part, results, conclusions.

It has been found that the most efficient method for total organic carbon removal was using of ozone, UV radiation and TiO₂ catalyst combined, after 3 hours it reached 99,35 % efficiency. A trend was observed that treatment of these specific waste water was more efficient when their pH was acidic (100 % after 3 hours), compared with neutral (99,07 % after 3 hours) and caustic (90,34 % after 3 hours). However, using this method pH influence on waste water treatment efficiency is minor. While investigating relative waste water treatment efficiency in open system it was found that waste water treatment is more efficient if total organic carbon concentration does not exceed 20 mg/L. 1,219 mg·L⁻¹·min⁻¹ degradation of total organic carbon was achieved while using ozone, UV radiation and TiO₂ catalyst in parallel.

The work carried out under the project MIP-024/2014 "Synergistic DBD plasma modification technology for industrial wastewater treatment (SINERGOPLAS)"

Word of gratitude

For manifold help and sharing of experience I would like to thank PhD student Martynas Tichonovas.

TURINYS

IŽANGA	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Pažangiosios oksidacijos metodų taikymas nuotekoms valyti.....	12
1.2. Ozonavimas.....	13
1.3. Fotokatalitinis teršalų skaidymas naudojant katalizatorius.....	16
1.4. Teršalų skaidymas naudojant UV spinduliuotę	23
1.5. Sinergetinis O ₃ , TiO ₂ ir UV poveikis.....	27
1.6. Apibendrinimas.....	29
2. METODINĖ DALIS	31
2.1. Eksperimento planas	31
2.2. Tyrimo objektas	31
2.3. Įrangos aprašymas.....	32
2.4. Eksperimento aprašymas.....	34
2.4.1. Nuotekų išvalymo efektyvumų palyginimas naudojant ozoną ir UV spinduliuotę	34
2.4.2. Sinergetinio O ₃ , UV spinduliuotės bei TiO ₂ katalizatoriaus efekto tyrimas.....	34
2.4.3. pH įtakos, nuotekų išvalymo efektyvumui, tyrimas	35
2.4.4. Santykinio nuotekų skaidymo efektyvumo tyrimas atviroje sistemoje	35
3. REZULTATAI.....	38
3.1. Nuotekų išvalymo efektyvumų palyginimas naudojant ozoną ir UV spinduliuotę	38
3.2. Sinergetinio ozono, UV spinduliuotės bei TiO ₂ katalizatoriaus efekto tyrimas	38
3.3. pH įtakos, nuotekų išvalymo efektyvumui, tyrimas	41
3.4. Santykinio nuotekų skaidymo efektyvumo tyrimas atviroje sistemoje	46
IŠVADOS	51
LITERATŪRA.....	52

LENTELĖS

1.1 lentelė. Kokso pramonės nuotekų savybės.....	24
3.1 lentelė. Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui.	39
3.2 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO ₂ katalizatorių.	42
3.3 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną ir UV spinduliuotę.	44
3.4 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant UV spinduliuotę ir TiO ₂ katalizatorių.	45

PAVEIKSLAI

1.1 pav. Principinė eksperimento schema.	14
1.2 pav. Teršalų skaidymo priklausomybė nuo ozono kiekio esant skirtingam pH.....	15
1.3 pav. Dažų skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko naudojant skirtingus TiO ₂ nešiklius.	19
1.4 pav. Dažų suskaidymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko esant skirtingiems pH.....	20
1.5 pav. Fotokatalitinio teršalų skaidymo tyrimo principinė schema.	21
1.6 pav. Nuotekų valymo efektyvumo priklausomybė nuo pH.	22
1.7 pav. UV ir VUV fotooksidacijos tyrimo įrangos principinė schema.	25
1.8 pav. O ₃ , TiO ₂ , UV sinergetinio poveikio tyrimo įrangos principinė schema.....	27
1.9 pav. Fenolio pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko, naudojant skirtingus POM. 28	
2.1 pav. Eksperimento metu naudojamos įrangos principinė schema.	32
2.2 pav. Bendrosios organinės anglies analizatorius TOC – L (Shimadzu)	33
3.1 pav. Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui.	40
3.2 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO ₂ katalizatorių.	43
3.3 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną ir UV spinduliuotę.	44
3.4 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant UV spinduliuotę ir TiO ₂ katalizatorių.....	46
3.5 pav. Santykinio nuotekų skaidymo atviroje sistemoje tyrimo rezultatai.	47
3.6 pav. BOA koncentracijos reaktoriuje kitimo dinamika ir matematiniai modeliai.	49

SANTRUMPOS

BDS – biocheminis deguonies suvartojimas;

BOA – bendroji organinė anglis;

ChDS – cheminis deguonies suvartojimas;

DBI – dielektrinis barjerinis išlydis;

POM – pažangiosios oksidacijos metodai;

UV – ultra violetinė;

VUV – vakuuminė ultra violetinė.

IŽANGA

Manoma, kad iki 2025 m. 5 milijardai iš 8 milijardų planetos gyventojų jaus vandens nepriteklių, nes gyvens valstybėse, kurios sunaudoja 20 % daugiau vandens išteklių, negu turi. Dėl klimato kaitos kai kuriuose regionuose šis nepriteklius bus juntamas dar stipriau [1].

2007 metų duomenimis pasaulyje sunaudojama 3918 km³/metus vandens, t. y. 96 % sunaudojamo vandens yra gėlas vanduo (požeminis, paviršinis), o likę 4 % vandens tai apdorotas druskingas vanduo, išvalytos nuotekos bei žemės ūkio nutekamieji vandenys. Pramonė sunaudoja 734 km³/metus vandens arba 19 % viso suvartoto vandens [2].

Apdorojus pramonines nuotekas, jos gali būti vėl panaudojamos, tačiau nuotekų išvalymas tampa iššūkiu, nes jose, priklausomai nuo pramonės šakos, gali būti didelės koncentracijos kietųjų dalelių, druskų, organinių teršalų, bendros organinės anglies, patogeninių mikroorganizmų, sunkiųjų metalų, toksinų, pavojingų medžiagų, biogeninių medžiagų ir pan.

Nuotekoms valyti, kuriose yra daug bendrosios organinės anglies (BOA), biogeninių medžiagų, organinių teršalų bei patogeninių mikroorganizmų, paprastai taikomas įprastinis biologinis nuotekų valymas. Tačiau norint panaudoti šį vandenį pakartotinai, jis turi būti išvalytas dar efektyviau, todėl būtina taikyti naujas, pažangias valymo technologijas. Naudojant vandenį pakartotinai sutaupoma vandens bei saugoma aplinka.

Vis daugiau susidomėjimo sulaukia pažangiosios oksidacijos metodai (POM), kuriais organiniai (kartais ir mineraliniai) teršalai yra suoksiduojami naudojant OH• radikalus. Dažniausiai naudojami pažangiosios oksidacijos metodai yra:

- oksidacija ozonu (O₃);
- oksidacija vandenilio peroksidu (H₂O₂);
- oksidacija UV spinduliuote arba UV kartu su H₂O₂;
- fotokatalitinė oksidacija naudojant katalizatorius;
- Fentono ir foto-Fentono procesas;

Lyginant su tradicinėmis, daug organinių teršalų turinčių nuotekų, valymo technologijomis, pažangiosios oksidacijos metodai yra geresni, nes:

- suskaido teršalus iki CO₂, H₂O ir nedidelio kiekio kitų junginių, o ne perkelia juos iš vienos agregatinės būsenos į kitą;
- dėl didelio OH• radikalo aktyvumo suskaidomi beveik visi teršalai, todėl pažangiosios oksidacijos metodus galima naudoti kai reikia pašalinti daug skirtingų organinių teršalų;
- dalis sunkiųjų metalų gali būti pašalinti kaip jų hidroksido junginiai;

Tačiau pažangiosios oksidacijos metodai turi ir trūkumų:

- didelė kaina, dėl oksidacijos prigimties, kuo daugiau teršalų – tuo daugiau OH• radikalų reikia – tuo daugiau reagentų reikia jų formavimui (O_3 , H_2O_2);
- kai kurioms technologijoms reikalingas pirminis nuotekų apdorojimas (pvz. HCO_3^- jonų pašalinimas)

Šiame darbe tiriami pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka galutiniam pramoninių, baldų fabriko, nuotekų valymo efektyvumui.

Darbo tikslas: Įvertinti pagrindinių pažangiosios oksidacijos veiksnių tarpusavio įtaką galutiniam pramoninių baldų fabriko nuotekų valymo efektyvumui.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę ir pagal ją parengti metodinę dalį;
2. ištirti ozono ir UV spinduliuotės poveikį baldų fabriko nuotekų išvalymo efektyvumui;
3. ištirti sinergetinį ozono, katalizatoriaus bei UV spinduliuotės veikimą valant šias nuotekas;
4. ištirti nuotekų pH įtaką pažangiosios oksidacijos metodų efektyvumui;
5. ištirti santykinį baldų fabriko nuotekų skaidymo efektyvumą atviroje sistemoje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Pažangiosios oksidacijos metodų taikymas nuotekoms valyti

Valant nuotekas pagrindinis tikslas yra suskaidyti teršalus iki nepavojingų CO_2 , H_2O ir nedidelių kiekių jonų, tokių kaip Cl^- arba suskaidyti teršalus iki mažiau pavojingų tarpinių produktų. Tradiciniai teršalus skaidantys metodai yra biologiniai, terminiai ir cheminiai, tačiau jie turi savų trūkumų. Biologinis teršalų skaidymas yra ilgas procesas, mikroorganizmai yra jautrūs toksinėms medžiagoms nuotekose ir gali būti neefektyvūs. Terminio proceso metu atsiranda antrinė tarša. Cheminiu metodu susidariusius junginius toliau reikia apdoroti.

Šių trūkumų neturi pažangiosios oksidacijos metodai, kuriais organiniai (kartais ir neorganiniai) teršalai yra suoksiduojami naudojant OH^\bullet radikalus. Dažniausiai naudojami pažangiosios oksidacijos metodai yra:

- oksidacija ozonu (O_3);
- oksidacija vandenilio peroksidu (H_2O_2);
- oksidacija UV spinduliuote arba UV kartu su H_2O_2 ;
- fotokatalitinė oksidacija naudojant katalizatorius;

Naudojant pažangiosios oksidacijos metodus valymas vyksta aplinkos temperatūroje bei slėgyje, organiniai teršalai visiškai suoksiduojami iki mineralinių medžiagų ir nedidelio kiekio kitų nepavojingų medžiagų, o ne perkeliama iš vienos agregatinės būsenos į kitą. POM naudojami, kai norima pakartotinai panaudoti vandenį, kuriam keliami aukšti kokybės reikalavimai arba nuotekos yra stipriai užterštos patvariais arba nuodingais organiniais teršalais [3], [4].

POM esmė – teršalų suskaidymas naudojant OH^\bullet radikalus, tačiau šie radikalai gali būti gaunami skirtingais būdais. Toliau nagrinėjami, papildomų reagentų nereikalaujantys POM.

1.2. Ozonavimas

Ozonavimas yra draugiškas aplinkai metodas, nes:

- nesiformuoja dumblas;
- potencialiai pašalina nuotekų spalvą ar suskaido teršalus vienu etapu;
- likutinis ozonas virsta deguonimi;
- nereikia sandėliuoti vandenilio peroksido.

Todėl $H_2O_2/OH\cdot$ gavimui yra rekomenduojama naudoti ozoną.

Valant pramonės nuotekas ozonu, galimi du teršalų skaidymo keliai, kurie priklauso nuo nuotekų pH. 1) jei nuotekos rūgštinės – ozonas veikia dvigubuosius ryšius, taip susidaro aldehidai, karboksi rūgštys ir kiti šalutiniai produktai. 2) jei nuotekos bazinės – dažų skaidymas vyksta kompleksiniu keliu: susiformuoja $OH\cdot$, $HO_2\cdot$ ir $HO_4\cdot$ radikalai, tačiau $OH\cdot$ radikalas yra dominuojantis ir gali suskaidyti nuotekose esančius dažus atidarydamas jų aromatinius žiedus [3].

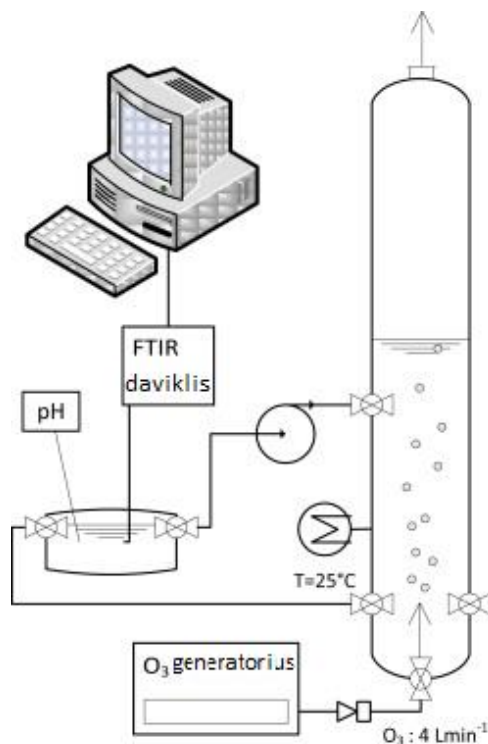
Turhan ir kt. tyrė pH įtaką teršalų skaidymo efektyvumui ir nustatė, kad ChDS pašalinimo efektyvumas siekia 23,33 %, kai ozonuojama 2 valandas, ChDS siekia 1136 mg/L, o pH – 6,5. Tačiau padidinus pH iki 12, efektyvumas padidėja iki 64,96 % [5]. Kaip teršalai buvo naudoti metileno mėlynieji dažai $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Eksperimentui atlikti buvo naudojamas Fischer 502 ozono generatorius, stiklinis cilindras – reakcijos kamera bei du dujų plovimui skirti buteliai, kuriuose yra neutralizuojamas nesunaudotas ozonas. Ozonas gaminamas iš sauso 99,9 % grynumo deguonies. Plovimo buteliai naudojami nesureagavusiam ozonui nustatyti, juose yra 500 mL parūgštinto KI tirpalo. Reakcijos cilindras pripildytas 2000 mL dažų tirpalo ir į jo apačią tiekiamas ozono ir deguonies mišinys. Nuotekų pH keičiamas naudojant 0,1 N NaOH bei H_2SO_4 tirpalus. Dažų tirpalo koncentracija nustatyta naudojant „Agilent“ 8453 spektrofotometrą esant 665 nm bangos ilgiui. Turhan ir kt. nustatė, kad ilgėjant ozonavimo laikui – ChDS šalinimo efektyvumas taip pat didėja. Padidinus ozono koncentraciją dujose nuo 4,21 g/m³ iki 24,03 g/m³, dažų skaidymo trukmė sumažėja 88,43 %. Padidinus pH nuo 2 iki 12 – dažų skaidymo trukmė sumažėja 59,62 % [5].

Wu ir kt. naudojo ozoną mėsos perdirbimo pramonės nuotekų dezinfekavimui pusiau periodiniame reaktoriuje. Tikslas – panaudoti šias nuotekas pakartotinai. Naudotoms mėsos perdirbimo pramonės nuotekoms buvo atliktas tik pirminis valymas – filtravimas per 1 mm grotas ir nuotekos, šaldytuvuose, buvo gabenamos į laboratoriją, kur buvo laikomos žemiau nei 4 °C. Ozonas buvo pagamintas ozono generatoriumi, jo koncentracija matuojama ozono matavimo įranga. Perteklinis ozonas buvo suardomas naudojant koloną su „Carulite“ katalizatoriumi. Eksperimento metu buvo keičiami ozono srautas bei slėgis. Kaip reakcijos kamera buvo naudojamas dujų plovimo butelis į kurį nuolatos tiekiamos dujos. Difuzoriaus skersmuo 60 mm,

porų dydis 40 ~ 60 μm . Tyrimas pradedamas į dujų plovimo butelį su 300 mL nuotekų, tiekiant ozono ir dujų mišinį 0,76 bar. slėgiu ir 0,63 NL/min srautu. Eksperimentas atliekamas 20 °C. Natūraliam bakterijų žuvimui įvertinti, lygiagrečiai atliekamas toks pat eksperimentas, tik be ozono [6].

Dezinfekavimas ozonu buvo labai efektyvus, 99 % aerobinių bakterijų, koliformų bei *Escherichia coli* buvo neaktyvios, kai ozonavimas truko 8 min, o ozono dozė siekė 23,09 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$. Tačiau ChDS ir BDS₅ sumažėjo tik 10,70 % ir 23,60 % atitinkamai.

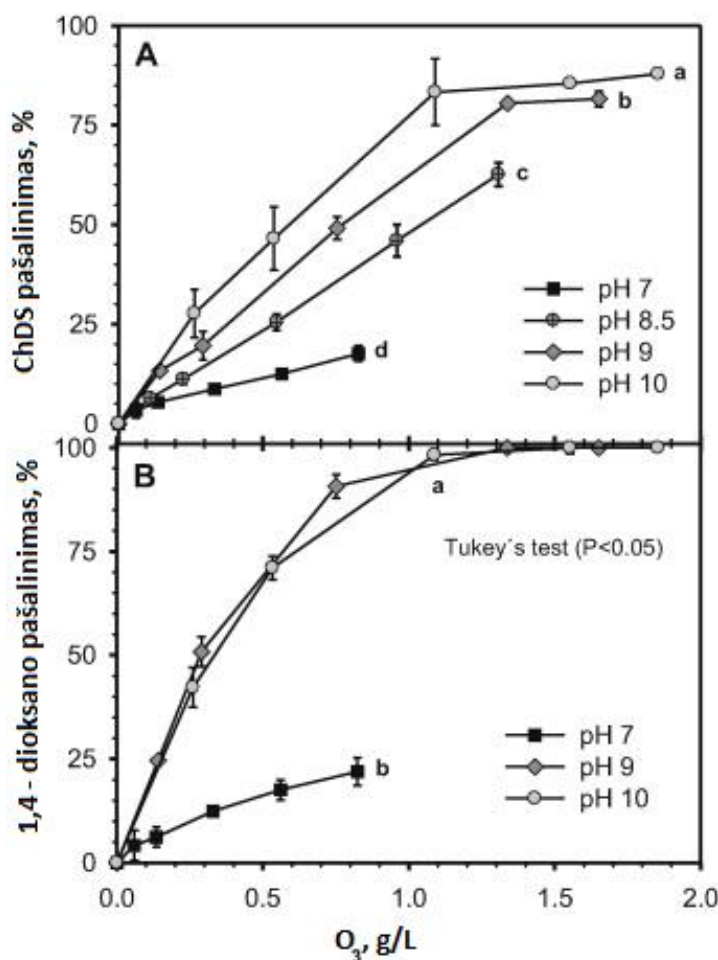
Barndok ir kt. tyrė skirtingų veiksnių įtaką 1,4 – dioksano pašalinimui iš pramoninių nuotekų naudojant ozoną. Autorių tyrimo metu buvo išsiaiškinta, kad esant skirtingam nuotekų pH, nuotekų skaidymas vyksta skirtingu keliu ir yra efektyviausias jei pH yra ne mažesnis nei 9. 1,4 – dioksanas plačiai naudojamas kaip tirpiklis, tokiose pramonės šakose kaip medikamentų, pesticidų, popieriaus, kosmetikos, dažų, tepalų, sintetinių įkrovų pramonė ir pan. Eksperimentas atliktas 25 °C temperatūroje, cilindriniam reaktoriuje, kurio aukštis 1 m, o skersmuo 5 cm. Į reaktorių nepertraukiamai tiekiamas ozono ir dujų mišinys, kurio srautas yra 4 L/min. Aparatūra susideda iš ozonatoriaus, ozono ir dujų mišinio srauto keitiklio ir dviejų elektroninių ozono matuoklių. Eksperimento metu 1000 mL mėginio cirkuliuojama reakcijos kolonoje, o ozonas tiekiamas iš apačios [7].



1.1 pav. Principinė eksperimento schema [7].

Optimalioms sąlygoms nustatyti buvo naudojamas sintetinis 1,4 – dioksano tirpalas (247,8 mg/L; 450 mg/L ChDS). Tirpalo pH buvo keičiamas pridodant NaOH. Suradus optimalias sąlygas buvo naudojamos tikros nuotekos ir eksperimentas pakartojamas tris kartus. Tarpiniams produktams nustatyti naudojamas Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometras. Taikant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrijos metodą buvo naudojamas didesnės koncentracijos 1,4 - dioksano tirpalas bei vietoje NaOH – NaHCO₃ buferinis tirpalas. Tirpalo pH matuojamas naudojant pH elektrodą. ChDS matuojamas standartiniu kolorimetriniu metodu kai bangos ilgis yra 600 nm. 1,4 – dioksano koncentracija nustatyta naudojant dujų – skysčių chromatografiją su liepsnos jonizacijos detektoriumi [7].

Optimalių sąlygų nustatymo metu pastebėta, kad kai palaikomas pH yra apie 9, 1,4 – dioksano suskaidymo efektyvumas siekia 80 %, o kai pH 10 – efektyvumas yra artimas 90 %. Tuo tarpu kai tirpalo pH yra 7 – efektyvumas siekia vos 20 %. Tai galima paaiškinti tuo, kad esant dideliame tirpalo pH vyrauja OH• radikalų generavimas, kurie skaido 1,4 – dioksaną ir tarpinius produktus geriau negu ozonas. Skaidymas ozonu vyrauja, jei terpė yra rūgštinė [7].



1.2 pav. Teršalų skaidymo priklausomybė nuo ozono kiekio esant skirtingam pH [7].

Didžiausias ozono panaudojimo efektyvumas yra kai nuotekų pH siekia 10, tuomet buvo pašalinta 82 % ChDS, o ozono sunaudojimas siekia 1 g/L. Tuo tarpu, padidinus ozono sunaudojimą iki 2 g/L ChDS pašalinimas papildomai padidėja tik 6 % [7].

Nustačius optimalias sąlygas eksperimentas buvo pakartotas su tikromis nuotekomis ir rezultatai buvo analogiški kaip ir naudojant 1,4 – dioksino tirpalą – pasiektas 85 % ChDS pašalinimo efektyvumas [7].

Kitų autorių atlikti tyrimai parodė, kad teršalų skaidymas naudojant ozoną yra efektyviausias, kai nuotekų pH yra ne mažesnis nei 9. Taip yra dėl to, kad esant tokiam pH ozonas ne pats tiesiogiai veikia teršalus, bet sudaro $\text{OH}\cdot$ radikalus, kurie yra aktyvesni nei ozonas ir geba greičiau ir efektyviau išvalyti nuotekas. $\text{OH}\cdot$ radikalai suskaido tiek pirminius teršalus, tiek ir susidariusius tarpinius produktus. Tuo tarpu kai pH yra žemesnis nei 9, ozonas pats skaido teršalus, tačiau skaidymas yra lėtesnis, mažiau efektyvus ir dažnai ne pilnas, o tik iki tarpinių produktų.

1.3. Fotokatalitinis teršalų skaidymas naudojant katalizatorius

Vienas iš pažangiosios oksidacijos metodų yra fotokatalitinis metodas. Šio metodo metu yra naudojami puslaidininkiai katalizatoriai tokie kaip TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP ir ZnS . Heterogeninė fotokatalizė pasižymi dideliu efektyvumu skaidant sunkiai skaidomus, stabilus organinius teršalus iki tarpinių, lengviau skaidomų, produktų ir galiausiai juos suskaidant iki mineralinių CO_2 ir H_2O . Iš visų katalizatorių geriausiai ištirtas ir plačiausiai naudojamas yra TiO_2 . TiO_2 yra aktyviausias kai jį veikia nuo 300 nm iki 390 nm bangos ilgio spinduliuotė, išlieka stabilus naudojant jį pakartotinai. Tuo tarpu CdS ar GaP suyra ir sudaro nuodingus junginius. Titano dioksidas pasižymi ir kitomis savybėmis, dėl kurių jis yra plačiausiai naudojamas nuotekų valymui, tokiomis kaip cheminis ir terminis stabilumas, atsparumas cheminiam ardymui bei tvirtumas [8].

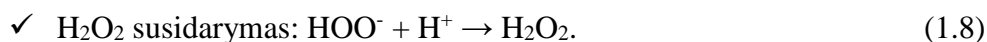
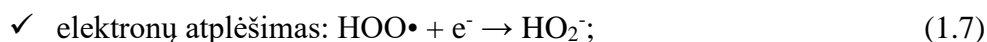
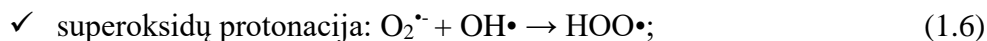
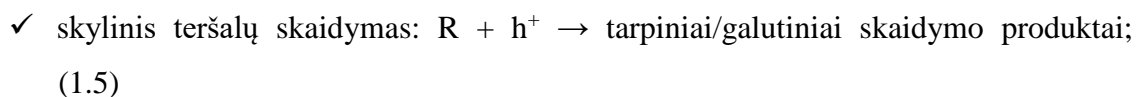
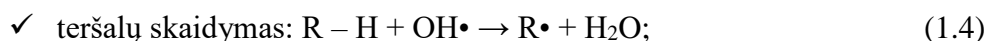
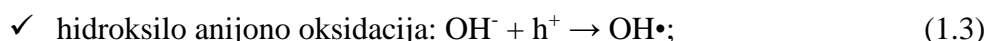
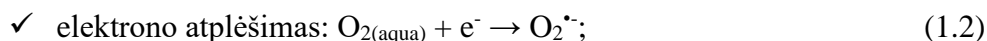
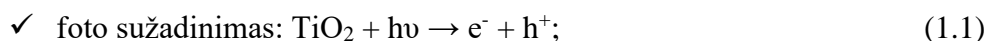
Heterogeninė fotokatalizė vis dažniau naudojama nuotekoms valyti, nes pasižymi šiais privalumais:

- veikimas aplinkos temperatūroje ir slėgyje;
- visiškas teršalų ir tarpinių produktų suoksidavimas iki mineralinių medžiagų, nesukeliant antrinės taršos;
- nedidelės eksploatacinės sąnaudos.

Tačiau vis dar susiduriama su keliais techniniais iššūkiais. Didžiausias trūkumas yra katalizatoriaus pašalinimas iš nuotekų po jų valymo. Eksploatacijos metu, dėl mažo TiO_2 dalelių dydžio, didelio paviršiaus ploto bei paviršiaus energijos, katalizatorius yra linkęs sulipti. Dėl šios

savybės pasikeičia dalelių dydis, sumažėja paviršiaus plotas bei sutrumpėja katalizatoriaus tarnavimo laikas. Dar vienas trūkumas yra tas, kad TiO_2 yra aktyvus siaurame UV spindulių spektre. Taip pat trūksta išmanymo apie fotokatalizės reaktoriaus parametrus ir jų tarpusavio sąveiką, todėl yra sunku parinkti optimalias veikimo sąlygas [8].

Apšvietus TiO_2 trumpesne nei 400 nm UV spinduliuote įvyksta foto sužadinimas ir ant katalizatoriaus paviršiaus susidaro elektrono-skyklės pora ($e^- - h^+$), tuomet jo paviršiuje gali vykti įvairios oksidacijos – redukcijos reakcijos:



Ant TiO_2 katalizatoriaus paviršiaus susidaręs $\text{HO}\cdot$ radikalas suskaido daugelį organinių teršalų bei tarpinių produktų, tokių kaip aldehidai, karboksi rūgštys iki mineralinių CO_2 ir H_2O [8].

Visa fotokatalizės reakcija gali būti padalinta į 5 atskirus žingsnius:

1. organinių teršalų pernaša iš skysčio ant katalizatoriaus paviršiaus;
2. organinių teršalų adsorbicija ant katalizatoriaus paviršiaus bei katalizatoriaus sužadinimas;
3. fotokatalitinė reakcija – teršalų skaidymas;
4. susidariusių produktų desorbicija;
5. susidariusių produktų difuzija skystyje.

Bendras reakcijos greitis priklauso nuo lėčiausio žingsnio. 1 ir 5 žingsniai dažniausiai vyksta greitai, o 3, 4, 5 – lėčiau, todėl bendrą reakcijos greitį galima būtų padidinti naudojant daugiau katalizatoriaus ir suintensyvinant UV spinduliuotę. Jei lėčiausi žingsniai yra 1 ir 5 – galima padidinti skysčio srauto judėjimą šalia katalizatoriaus [8].

Yra atlikta daug tyrimų, siekiant sukurti skirtingo dydžio bei savybių TiO_2 katalizatorių ir įvertinti jų fotokatalitines savybes. Nano dydžių TiO_2 katalizatoriai turi didelį paviršiaus plotą, todėl vyksta intensyvesnė teršalų adsorbicija ant jų paviršiaus ir skaidymas. Nepaisant šių teigiamų savybių, didžiausia kliūtis praktiniam šio katalizatoriaus panaudojimui yra jo dalelių dydis. Šios kliūtis pašalinimui yra naudojamos įvairios pamatinės medžiagos, tokios kaip:

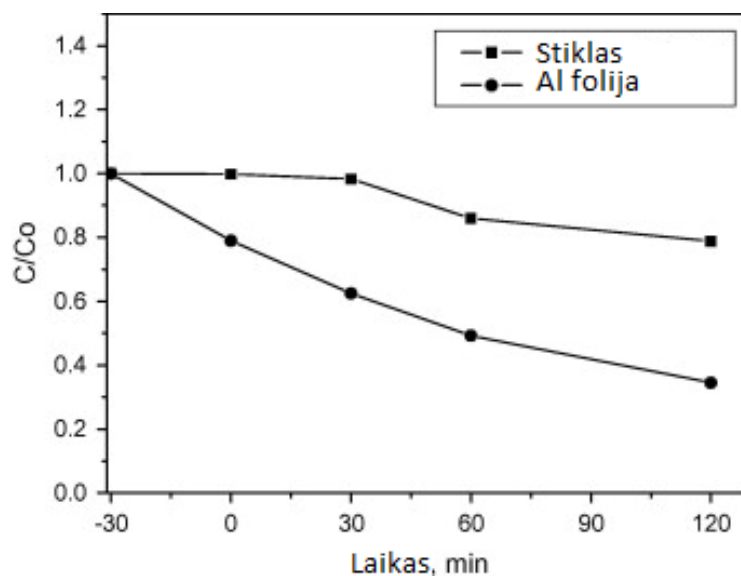
- poringi moliai;
- nano pluoštas, nano siūlai, nano strypai;
- membranos;
- inertiniai nešikliai.

Poringi moliai ir nano medžiagos yra naudojamos fotokatalitiniuose reaktoriuose, kuriuose katalizatorius yra suspenduotų dalelių formoje. Inertiniai nešikliai yra naudojami reaktoriuose, kuriuose katalizatoriai yra nusodinti ant kieto, nejudančio pagrindo. Membraniniai reaktoriai yra tarpinio tipo, nes juose katalizatorius yra užneštas ant membranos bei gali būti ir suspenduotas vandenyje, bet jis neprasiskverbs pro membraną ir nebus prarastas.

Stambolova it kt. tyrė TiO_2 katalizatoriaus naudojimą, plėvelių pavidalu, dažų skaidymui. Plonos TiO_2 nano kristalų plėvelės buvo gautos atskiedus 98 % etanolio ir 2 % titano tetraisopropoksido tirpalą vandeniui bei etanolio santykiu 1:1:30. Gautas mišinys sumaišomas su acetil-acetonu santykiu 1:1, praskiedžiamas izopropanoliu ir butil-karbitoliu ir valandą maišomas kambario temperatūroje. Šis tirpalas išpurškiamas ant acetonu ir vandeniui nuplautų mikroskopo stikliukų bei aliuminio folijos gabalėlių. Folijos ir stiklo gabalėliai buvo įkaitinti iki 300 – 400 °C ir tirpalas, naudojant Ar dujas, išpurkštas ant jų. Pagaminti trys katalizatoriai su skirtingais TiO_2 kiekiais: 1,3 mg/cm², 2,2 mg/cm² ir 3,2 mg/cm². Pusė plėvelių buvo džiovinama 400 °C temperatūroje 1 valandą, o kita pusė 2 valandas keliant temperatūrą 5 °C/min greičiu [9].

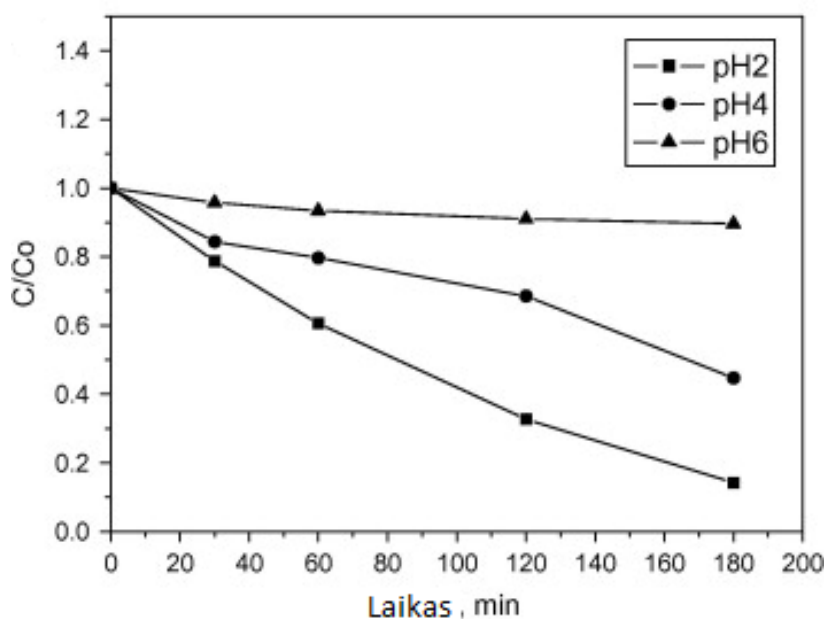
Kaip organiniai teršalai buvo naudoti aktyvieji juodieji 5 dažai, kurie dažnai naudojami medvilnei dažyti. Jų koncentracija keista nuo 5 iki 80 ppm. Pažangiosios oksidacijos metodui naudojama 370 nm bangos ilgio UV spinduliuotė, kurios intensyvumas $5 \cdot 10^{-5}$ W/cm². Katalizatoriaus plėvelė patalpinta inde su 150 mL dažų tirpalu taip, kad būtų visiškai apsemta. Dažų suskaidymo efektyvumas buvo išmatuotas naudojant UV spektrofotometrą. Mėginiai imami reguliariais intervalais ir matuojama jų UV spinduliuotės absorbciją [9].

Rentgeno fotoelektronų spektroskopija parodė, kad katalizatoriuje, kuris buvo išpurkštas ant stikliuko, yra 1,9 % Si ir 4 % Na, todėl šio katalizatoriaus efektyvumas buvo mažesnis, nes Na ir Si veikia kaip elektronų – skylių rekombinacijos centrai. Tai rodo, kad pasiekti tokį patį efektyvumą, katalizatoriaus plotas turi būti daug didesnis negu naudojant katalizatorių nusodintą ant aliuminio folijos. Aliuminio folijos paviršius yra nelygus, todėl padidėja ir katalizatoriaus nelygumai, o dėl to atsiranda daugiau aktyvių vietų dažų molekulių adsorbcijai vyksti. Taigi, galima teigti, kad teršalų skaidymo efektyvumas stipriai priklauso nuo medžiagos ant kurios užneštas katalizatorius. Autoriai nustatė, kad TiO_2 plėvelių fotokatalitinis efektyvumas, priklausomai ant kokios medžiagos jos yra nusodintos, mažėja šia tvarka: Ti → Ti padengtas plienas → grafitas → silicio dioksidas → stiklas [9].



1.3 pav. Dažų skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko naudojant skirtingus TiO₂ nešiklius [9].

Stambolova it kt. nustatė, kad pH yra svarbus veiksnys įtakojantis fotokatalitinės reakcijos efektyvumą. Teršalų skaidymo efektyvumas buvo didžiausias vidutiniškai rūgščioje terpėje (pH 2 – 4), tuo tarpu kai pH yra 6 – reakcija vyksta lėtai. Tai galima paaiškinti tuo, kad esant skirtingam pH, katalizatoriaus paviršiuje susidaro skirtingas krūvis, kuris įtakoja teršalų adsorbciją ant paviršiaus. Kai pH yra nuo 4,5 iki 7 – TiO₂ paviršiaus krūvis yra neutralus ir adsorbcija yra silpniausia, nes nėra elektrostatinės sąveikos. Neutralaus krūvio pH ribos gali šiek tiek kisti priklausomai nuo to koks tiksliai TiO₂ yra naudojamas. Kai pH yra mažesnis nei 4,5 – TiO₂ paviršius įgauna teigiamą krūvį, kai pH didesnis nei 7 – neigiamą. Dauguma vandenyje randamų dažų turi tirpias – SO₃⁻ grupes, kurios turi neigiamą krūvį. Todėl yra palankiau skaidyti tokius dažus rūgštiniėje terpėje, nes atsiranda elektrostatinė sąveika, dėl to padidėja adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus ir dažų skaidymo efektyvumas [9].

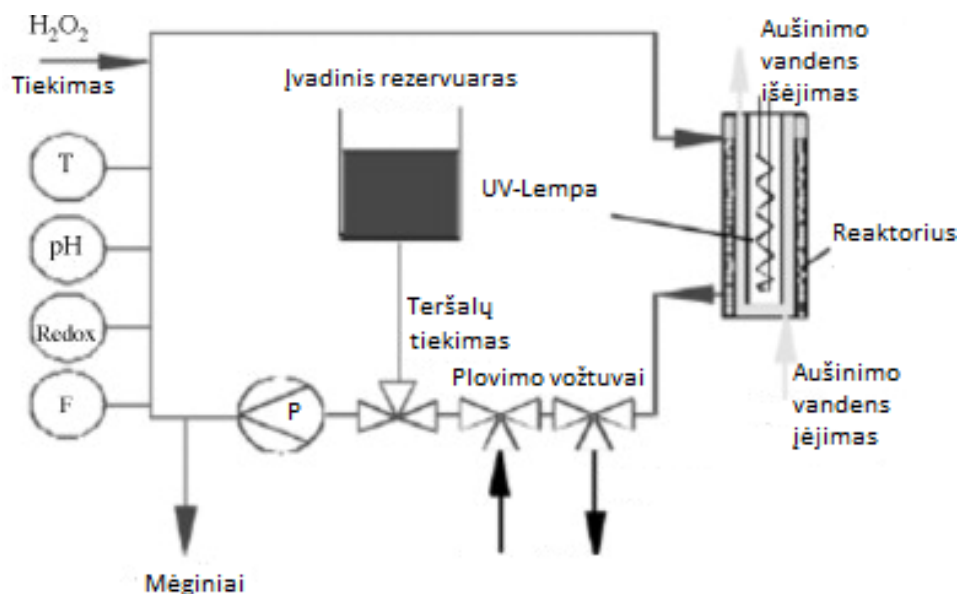


1.4 pav. Dažų suskaidymo efektyvumo priklausomybė nuo laiko esant skirtingiems pH [9].

Dažų suskaidymo efektyvumas išreikštas santykiu C/C_0 (C_0 – pradinio tirpalo UV spinduliuotės absorbcija, C – tirpalo UV spinduliuotės absorbcija tam tikru laiko momentu). Pradinio tirpalo dažų koncentracija buvo keičiama nuo 10 iki 80 ppm ir nustatyta, kad esant didesnei pradinei koncentracijai, fotokatalitinis efektyvumas sumažėja minimaliai [9].

Katalizatoriaus plėvelės, kurios po išpurškimo ant nešiklio buvo termiškai apdorotos, pasižymi didesniu fotokatalitiniu efektyvumu, nei neapdorotos. Efektyviausios plėvelės buvo tos, kurios buvo 1 valandą laikomos 400 °C. Aktyvieji juodieji 5 dažai buvo suskaidyti iki CO_2 , H_2O , N_2 ir/arba NH_3 . Dėl NH_3 susidarymo šiek tiek padidėjo tirpalo pH. Katalizatoriaus plėvelės efektyvumas po 3 jo naudojimo ciklo sumažėja, greičiausiai dėl katalizatoriaus užnuodijimo tarpiniais ar galutiniais produktais arba dėl pasikeitusios katalizatoriaus morfologijos [9].

Badawy ir kt. tyrė homogeninės ir heterogeninės fotokatalizių efektyvumą valant alyvuogių aliejaus spaudyklos nuotekas. Šiose nuotekose yra dideli kiekiai biologiškai sunkiai skaidžių medžiagų, tokių kaip taninai, poli alkoholiai, polisacharidai, pektinai, proteinai ir keliolika monociklinių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių, kuriuos paprastai vadina fenoliniais junginiais. Prieš atliekant eksperimentą, alyvuogių aliejaus spaudyklos nuotekos nufiltruojamos, praskiedžiamos vandeniu santykiu 1:1, joms leidžiama 1 valandą nusistovėti ir tuomet nuotekos laikomos plastikiniuose buteliuose –15 °C. Po šios procedūros nuotekų ChDS sumažėja iki 117,86 mg/L, kietųjų dalelių koncentracija sumažėja iki 8510 mg/L. Eksperimentui naudotos aparatūros principinė schema pavaizduota 1.5 pav.[10].



1.5 pav. Fotokatalitinio teršalų skaidymo tyrimo principinė schema [10].

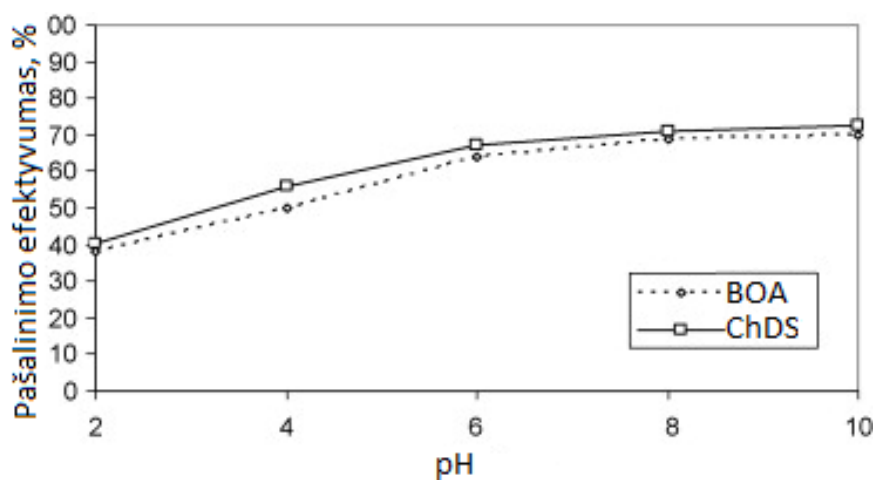
Aparatūra susideda iš išoriškai maišomos talpos, kurioje patalpintas iš kvarco pagamintas 0,85 L fotokatalitinis reaktorius. Reaktoriuje įdėta 150 W vidutinio slėgio UV gyvsidabrio lempa, kuri skleidžia polichromatinę radiaciją nuo 100 iki 280 nm. UV lempa yra aušinama vandeniu. Reakcijos kamera pripildyta nuotekomis, kurios yra tarp reakcijos kameros sienelių ir UV lempos. Sistema suprojektuota taip, kad būtų galima keisti nuotekų srautą, apkrovą ir cirkuliaciją. Maišymas buvo vykdomas naudojant cirkuliaciją apšviestoje reakcijos kameros dalyje naudojant peristaltinį siurbį. Sistema sumontuota naudojant politetrafluoretileno arba stiklinius vamzdžius ir jungtis [10].

Reakcijos kamera buvo pripildyta 0,85 L nuotekų. Tinkamam nuotekų pH pasiekti naudojama H_2SO_4 arba NaOH. Tuomet pridedama katalizatoriaus ir mišinys cirkuliuojamas 180 L/h srautu per apšviestą reakcijos kameros dalį 10 min, kol susimaišo. UV lempos įjungimas laikomas pradiniu laiko momentu, o išjungimas galutiniu – po 60 min. Po reakcijos mėginiai neutralizuojami, centrifuguojami ir nustatomas ChDS ir kiti parametrai. Mėginiai imami tam tikrais laiko tarpais ir iš karto analizuojami, siekiant užkirsti kelią tolimesnėms reakcijoms. Analizei mėginiai praskiedžiami distiliuotu vandeniu santykiu 1:1 ir analizuojami pagal standartinę metodiką. Periodiškai buvo imami 1 mL mėginiai ir nustatoma jų bendrosios organinės anglies koncentracija. BOD nustatymui naudojamas Phoenix TOC (Model 8000) analizatorius. Matavimai pakartojami 3 kartus [10].

Autoriai nustatė, kad naudojant heterogeninę fotokatalizę su TiO_2 katalizatoriumi ir UV spinduliuote buvo pasiektas 68,8 % išvalymo efektyvumas pagal ChDS, 67,3 % bendrosios anglies pašalinimo efektyvumas, 40,19 % lignino bei 48,9 % kietųjų dalelių pašalinimo efektyvumai.

Fotokatalitinės reakcijos efektyvumas labiausiai priklauso nuo pH. Autoriai nurodo, kad pH pokytis gali:

- pakeisti skaidomų teršalų adsorbcijos efektyvumą ant katalizatoriaus;
- skylė h^+ gali sureaguoti su OH^- anijonu, taip susidarytų aktyvus $OH\cdot$ radikalas ir padidėtų teršalų skaidymo efektyvumas;
- TiO_2 dalelės yra linkę sulipti esant rūgštinei terpei, taip sumažėja katalizatoriaus paviršiaus plotas ant kurio gali vykti teršalų adsorbcija ir sumažėja fotokatalizės efektyvumas.



1.6 pav. Nuotekų valymo efektyvumo priklausomybė nuo pH [10].

Padidinus nuotekų pH nuo 2 iki 10, BOA pašalinimo efektyvumas padidėja nuo 38,4 % iki 70,1 %, o ChDS pašalinimo efektyvumas padidėja nuo 40,5 % iki 72,4 %, kai reakcija trunka 60 min. Kadangi nuotekų valymo efektyvumo skirtumas esant 8 ir 10 pH yra labai nedidelis, laikoma, kad optimalus pH yra 8, kai TiO_2 kiekis yra 2 g/L, o reakcijos laikas 60 min. Tai rodo, kad $OH\cdot$ radikalai lengvai skaido organinius teršalus. Kita vertus, kai pH buvo nuo 2 iki 4, stebimas TiO_2 sulipimas, dėl to sumažėja katalizatoriaus paviršiaus plotas, tuomet sumažėja teršalų adsorbcijos efektyvumas bei nuotekų valymo efektyvumas. Po 60 min trukusios reakcijos yra pasiektas 68,8 % ChDS išvalymo efektyvumas bei 67,3 % BOA pašalinimo efektyvumas. Po 90 min šie efektyvumai padidėja iki 71,9 % ir 71,4 % atitinkamai.

Šie rezultatai rodo, kad ilginti reakcijos laiką yra nenaudinga. Siekiant išsiaiškinti optimalų katalizatoriaus kiekį buvo imama nuo 0 iki 3 g/L katalizatoriaus ir tiriamas nuotekų išvalymo efektyvumas. Visi kiti parametrai nekinta. Autoriai nustatė, kad didinant katalizatoriaus kiekį didėja ir nuotekų išvalymo efektyvumas [10]. Padidinus katalizatoriaus koncentraciją nuo 1 g/L iki 2 g/L – BOA pašalinimo efektyvumas padidėjo nuo 38,5 % iki 69,0 %, o ChDS pašalinimo efektyvumas padidėja nuo 45,6 % iki 71,2 %, kai reakcija trunka 60 min. Toliau didinant

katalizatoriaus kiekį nuotekų išvalymo efektyvumas kinta nežymiai, tai galima paaiškinti tuo, kad TiO_2 dalelės esant didesnei koncentracijai sulimpa ir taip sumažėja katalizatoriaus paviršiaus plotas. Kita versija gali būti tokia, kad padidėja nuotekų drumstumas, todėl mažiau UV radiacijos pasiekia katalizatoriaus paviršių. Dėl šių priežasčių optimalus katalizatoriaus kiekis priimamas 2 g/L [10].

Kiti autoriai išsiaiškino, kad dažniausiai heterogenines reakcijas stabdantis veiksnys yra teršalu adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus bei skylių h^+ generavimas. Dažniausiai naudojamas katalizatorius, dėl savo pigumo ir efektyvumo yra TiO_2 . Kuo katalizatoriaus dalelės mažesnės – tuo didesnis paviršiaus plotas – tuo greičiau vyksta teršalų adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus – tuo efektyvesnis yra nuotekų valymas. Tačiau susiduriama su kita problema – sunku atgauti katalizatorių iš išvalytų nuotekų. Pageidautina, kad katalizatorius būtų kuo grynesnis, nes jame esančios priemaišos veikia kaip skylių – laisvų elektronų rekombinacijos taškai, todėl mažėja katalizatoriaus efektyvumas. Optimalus katalizatoriaus kiekis nustatomas eksperimentiškai. Vyrauja tendencija, kad didėjant katalizatoriaus kiekiui didėja ir teršalų pašalinimo efektyvumas, tačiau tik iki tam tikro kiekio, nes toliau didinant suspenduoto katalizatoriaus kiekį nuotekose sumažėja nuotekų skaidrumas, todėl mažiau UV radiacijos pasiekia katalizatoriaus paviršių. Tuo tarpu didinant katalizatoriaus kiekį ant kieto nešančiojo paviršiaus, jis tampa lygesnis, todėl susidaro mažiau aktyvių taškų teršalams adsorbuoti. Didelę įtaką nuotekų išvalymo efektyvumui daro nuotekų pH. Esant skirtingam pH, katalizatoriaus paviršiuje susidaro skirtingas krūvis, kuris įtakoja teršalų adsorbciją ant paviršiaus. Kai pH yra nuo 4,5 iki 7, TiO_2 paviršiaus krūvis yra neutralus ir adsorbcija yra silpniausia, nes nėra elektrostatinės sąveikos. Neutralaus krūvio pH ribos gali šiek tiek kisti priklausomai nuo to koks tiksliai TiO_2 yra naudojamas. Kai pH yra mažesnis nei 4,5 – TiO_2 paviršius įgauna teigiamą krūvį, kai pH didesnis nei 7 – neigiamą. Taigi yra svarbu žinoti kokio krūvio teršalai vyrauja nuotekose ir pagal tai pasirinkti tinkamą pH [9]. Kiti autoriai nustatė, kad rūgštinėse nuotekose suspenduotas katalizatorius yra linkęs sulipti. Tuo tarpu, kai pH yra šarminis, padidėja OH^- jonų koncentracija nuotekose, kurie dalyvauja OH^\bullet radikalų susidaryme, todėl padidėja fotokatalizės efektyvumas [10].

1.4. Teršalų skaidymas naudojant UV spinduliuotę

Vienas iš pažangiosios oksidacijos metodų yra teršalų skaidymas naudojant UV spinduliuotę. UV lempos yra skirstomos pagal jų spinduliuojamų bangų ilgius [11]:

- UVC 180 – 280 nm;
- UVB 280 – 320 nm;

- UVA 320 – 420 nm.

Tačiau UV lempos turi kelis trūkumus, tokius kaip:[11],[12]

- didelės elektros sąnaudos;
- trumpas tarnavimo laikas;
- lempos stipriai įkaista;
- trumpas UV spindulių prasiskverbimo atstumas;
- ilgas reakcijos laikas.

Pagrindinis UV oksidacijos pranašumas yra tas, kad nereikalingi papildomi reagentai, užtenka tik elektros energijos. Kitas pranašumas – teršalai yra suskaidomi iki nepavojingų neorganinių medžiagų, o ne perkeliama iš vienos agregatinės būsenos į kitą, kaip paprastai nutinka naudojant įprastus nuotekų valymo būdus.

Prieš pradėdant naudoti UV lempos teršalų oksidavimui/dezinfekavimui būtina atsižvelgti į tokius veiksnius kaip [12]:

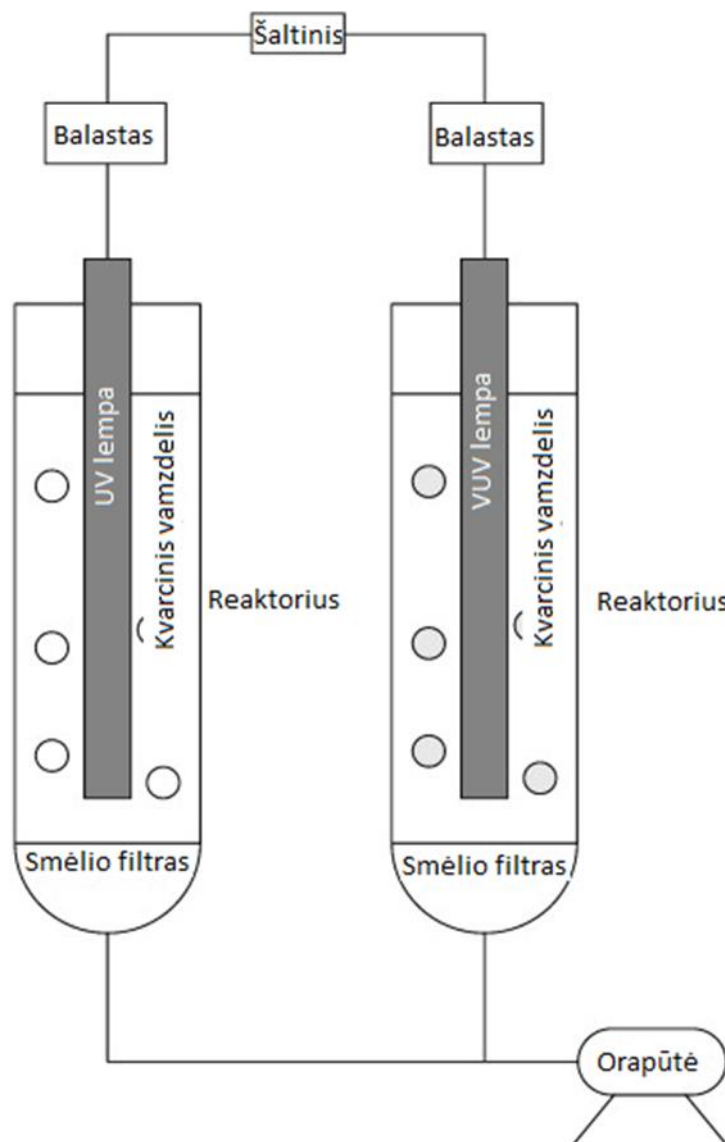
- nuotekų skaidrumas;
- kietųjų dalelių koncentracija;
- nuotekų srautas ir slėgis,
- geležies kiekis nuotekose;
- vandens kietumas;
- UV spindulių dozė;
- nuotekų pirminis valymas.

Xing ir kt. tyrė UV ir vakuuminės UV (VUV) spinduliuotės pritaikymą kokso pramonės nuotekų pirminiam ir galutiniam valymui. Kokso pramonės nuotekų savybės pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Kokso pramonės nuotekų savybės [13].

Vandens kokybės rodiklis	pH	ChDS (mg/L)	BOA (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	Bendras N (mg/L)
6 kartus praskiestos nuotekos	8,3–8,8	262,7–452	78,6–99,3	1,6–1,9	0,04–0,5	30,8–50,2	69,8–76,7
Nuotekos po biologinio valymo	7,3–7,6	40–60	11,7–18,6	0,1–0,8	7,4–26,8	16,4–38,9	32,7–53,8

Eksperto įranga susideda iš dviejų stiklinių cilindrinė indų, kurių skersmuo 60 mm, ilgis 200 mm, o tūris 0,4 L. Kiekviename inde yra po lempa, kurių fiziniai išmatavimai yra vienodi. UV lempa skleidžia 254 nm ilgio spinduliuotę, o VUV – 95 % 254 nm ir 5 % 185 nm bangos ilgio spinduliuotę. Jų spinduliavimo intensyvumas 1850 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ir 2950 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ atitinkamai. Abi lempos įmontuotos fotolizės reakcijos kameros centre su apsauginiu kvarco vamzdelio apvaskalu. Dėl saugumo abu reaktoriai uždengti aliuminio folija. Principinė eksperimento schema pavaizduota 1.7 pav.



1.7 pav. UV ir VUV fotooksidacijos tyrimo įrangos principinė schema [13].

UV ir VUV spinduliuotė nuotekoms valyti buvo naudojama atskirai, pirmiausia kaip pirminis nuotekų valymas, vėliau – po biologinio valymo. Abiem atvejais buvo imama 250 mL nuotekų, kurios, eksperimento metu, buvo aeruojamos oru (4 – 5 mg/L ištirpusio deguonies). Mėginiai imami tam tikrais intervalais. Reakcija truko 24 valandas. ChDS nustatomas

standartiniais metodais naudojant ChDS analizatorių (HACH, JAV), BDS₅ nustatytas Kinijos nacionalinių standartų metodu, o BOA kiekis išmatuotas naudojant bendrosios organinės anglies analizatorių (Shimadzu, Japonija) [13].

Xing ir kt. nustatė, kad naudojant UV ir VUV spinduliuotę pirminiam nuotekų valymui, po 24 valandų veikimo buvo pašalinta 15,9 % ir 35,4 % BOA atitinkamai. Naudojant UV ir VUV spinduliuotę galutiniam nuotekų valymui, po biologinio valymo, po 8 valandų buvo pašalinta 37 % ir 47 % BOA atitinkamai. Taigi, VUV spinduliuotės naudojimas nuotekų valymui yra efektyvesnis negu UV spinduliuotė [13]. Tai galima paaiškinti tuo, kad 185 nm bangos ilgio spinduliuotė turi daugiau energijos negu 254 nm bangos ilgio spinduliuotė, taip pat įtakos turi ir didesnis VUV lempos spinduliuotės intensyvumas. VUV spinduliuotės metu, dėl vandens fotolizės, susiformuoja OH• radikalai, o vėliau ir ozonas [13].

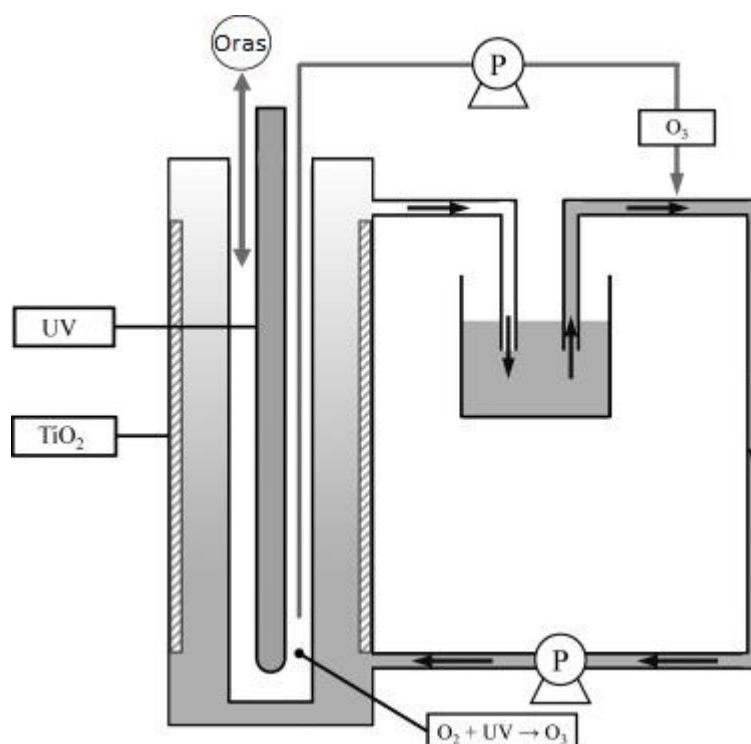
Zangeneh ir kt. tyrė pažangiosios oksidacijos metodu, tarp jų ir UV spinduliuotės, gebą išvalyti linijinio alkilbenzeno (C₆H₅C_nH_{2n+1}, n = 10 – 16) gamyklos nuotekas. Susidariusiose nuotekose yra keroseno ir benzeno junginių, kurie biologiškai yra sunkiai skaidomi. Nuotekų ChDS yra apie 300 – 350 mg/L, pH – 7,5; BDS₅/ChDS – nuo 0,25 iki 0,28. Naudojama 7 cm skersmens plieninė reakcijos kamera, kurios tūris yra 2000 mL (kartu su lempa). UV spinduliuotei gauti naudojama 15 W UV lempa „Hitachi“, kurios bangos ilgis – 365 nm, o spinduliuotės intensyvumas – 60 mW/cm². Lempa įdėta į apsauginį kvarco vamzdelį ir panardinta nuotekose reaktoriaus centre. Lempos ilgis – 452 mm [14].

Mėginių analizė atlikta naudojant dujų chromatografą su masės spektrometru. ChDS nustatytas naudojantis Amerikos sveikatos asociacijos standartiniais metodais. Mėginių šviesos absorbcijai nustatyti naudojamas spektrofotometras (DR 5000, JAV). pH nustatyti naudojamas pH – metras (JENWAY 3510). Tyrimo metu autoriai nustatė, kad kai pH yra 3, o reakcija trunka 180 min – pašalinama 40 % ChDS. Kaip pH 7 ir 11 – ChDS pašalinimo efektyvumas siekia 32 % ir 25 % atitinkamai. Iš rezultatų matyti, kad tiesioginės fotooksidacijos efektyvumas mažėja didėjant nuotekų pH [14].

Kiti autoriai nustatė, kad didėjant UV spinduliuotės energijai (trumpėjant bangos ilgiui) kartu auga ir nuotekų išvalymo efektyvumas. Tai galima paaiškinti tuo, kad susidaro daugiau aktyvių OH• radikalų [13]. Taip pat pastebėta, kad didėjant nuotekų pH, tiesioginės fotooksidacijos efektyvumas mažėja [14].

1.5. Sinergetinis O₃, TiO₂ ir UV poveikis

Suzuki ir kt. tyrė pažangiosios oksidacijos metodus, tokių kaip ozonavimas, UV spinduliuotė ir fotokatalizė naudojant TiO₂ katalizatorių, efektyvumą skaidant sunkiai biologiškai skaidomą fenolį vandenyje bei šių metodų tarpusavio sinergetinį poveikį [15]. Fenolio randama chemijos pramonės nuotekose. Tam tikslui buvo sukurtas reaktorius, kuris generuoja O₃ ir OH• radikalus. Ozonas generuojamas UV spinduliuote veikiant ore esantį deguonį, o OH• radikalai pagaminami TiO₂ katalizatoriaus paviršiuje dėl fotokatalitinės reakcijos, naudojant tą patį UV spinduliuotės šaltinį bei ozono su vandeniu reakcijos metu. Taip sumažinamos energijos sąnaudos. Principinė įrangos schema pateikta 1.8 pav. Reaktorius pagamintas iš dvigubo kvarcinio vamzdelio, vidinio vamzdelio skersmuo yra 22 mm, o išorinio – 40 mm. Tirpalas tiekiamas į ertmę esančią tarp šių vamzdelių, kurios tūris yra 230 cm³. UV šaltinis yra UV lempa, kurios galia 10,5 W, o vyraujantis bangos ilgis yra 184,9 nm ir 253,7 nm.

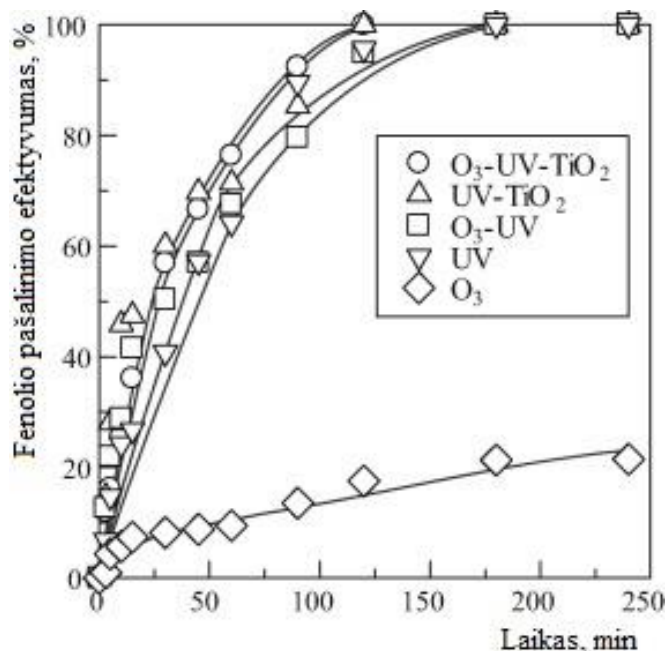


1.8 pav. O₃, TiO₂, UV sinergetinio poveikio tyrimo įrangos principinė schema [15].

Pagamintas ozonas iš ertmės tarp vamzdelių paimamas plieniniu vamzdeliu, naudojant oro siurbį ir tiekiamas į tirpalą. Kai ištirpęs ozonas paveikiamas UV spinduliuote, jis reaguoja su vandens molekulėmis ir susidaro OH• radikalai, kurie skaido fenolio molekules. POM efektyvumas tiriamas tiek naudojant O₃ ir UV spinduliuotę atskirai, tiek O₃, UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių kartu [15].

Eksperimentui naudotas 50, 100 ir 200 mg/L fenolio tirpalas. 500 mL šio tirpalo cirkuliuojama sistemoje 1000 mL/min srautu. Oras su ozonu tiekiamas 50 mL/min srautu. Mėginiai imami kas 120 min. Fenolio kiekis mėginiuose nustatomas naudojant dujų chromatografiją (GC-17A; Shimadzu), ChDS nustatomas naudojant ChDS matuoklį (COD-60A; DKK-TOA Co., Ltd.) [15].

Lygiagrečiai naudojant O_3 , UV spinduliuotės ir TiO_2 katalizatoriaus metodus kartu, pradinio tirpalo koncentracija keičiama nuo 50 iki 200 mg/L. Kai fenolio koncentracija tirpale siekia 50 mg/L ir 100 mg/L, jis pašalinamas beveik visiškai, kai reakcija trunka 120 min ir 240 min atitinkamai. Kai fenolio koncentracija tirpale siekia 200 mg/L, po 240 min reakcijos, jo pašalinimo efektyvumas pasiekia 84,3 %. Taip yra dėl to, kad kuo didesnė teršalų koncentracija, tuo daugiau $OH\cdot$ radikalų reikia jiems suskaidyti. Kombinuoto O_3 , UV spinduliuotės ir TiO_2 katalizatoriaus lygiagretaus veikimo tyrimo rezultatai pateikiami 1.9 pav. Naudojant ozoną atskirai po 240 min pasiektas 21,5 % fenolio pašalinimo efektyvumas, kai pradinė fenolio koncentracija siekė 50 mg/L. Lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę ir TiO_2 katalizatorių kartu, po 120 min reakcijos, fenolis pašalinamas visiškai, kai fenolio koncentracija buvo ta pati. Taigi, fenolio pašalinimui naudoti tik ozoną atskirai yra neefektyvu. Tačiau naudojant tik UV spinduliuotę, esant tai pačiai fenolio koncentracijai, po 180 min pasiektas 100 % fenolio pašalinimo efektyvumas. Vadinasi, fenolio skaidymas naudojant UV spinduliuotę yra efektyvus procesas [15].



1.9 pav. Fenolio pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko, naudojant skirtingus POM [15].

Pažangiajai oksidacijai lygiagrečiai naudojant O_3 , UV spinduliuotę ir TiO_2 katalizatorių, 100 % fenolio pašalinimo efektyvumas pasiektas po 120 min, kai fenolio pradinė koncentracija vandenyje yra 50 mg/L. Tačiau 100 % ChDS pašalinimo efektyvumas pasiekiamas tik po 240 min. Taip nutiko dėl tolimesnės tarpinių teršalų oksidacijos. Autoriai patvirtino sinergetinį O_3 , UV spinduliuotės ir TiO_2 katalizatoriaus metodų poveikį, kai šie metodai naudojami kartu. Kombinuotas metodas pašalina fenolį greičiau ir efektyviau, lyginant su kiekvienu šių metodų efektyvumu atskirai.

1.6. Apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje analizuoti pažangiosios oksidacijos metodai. Nuotekų valymas ozonu, fotokatalizės būdu su TiO_2 katalizatoriumi bei UV spinduliuote išanalizuoti plačiau. Įvertinta galimybė lygiagrečiai naudoti O_3 , UV spinduliuotės ir TiO_2 katalizatoriaus nuotekų valymo metodus kartu, patvirtintas šių metodų sinergetinis poveikis..

Išsiaiškintas $OH\bullet$ radikalų susidarymo mechanizmas. Autorių darbuose pastebėta, kad fotokatalitinių reakcijų metų nuotekų išvalymo efektyvumas yra gana didelis. Jis siekia iki ~ 70 %, priklausomai nuo nuotekų prigimties, tačiau efektyvumas labai priklauso nuo nuotekų pH. Valant nuotekas ozonu ar UV spinduliuote atskirai pastebima, kad išvalymo efektyvumas nėra didelis ir priklauso nuo nuotekų prigimties. Šių trūkumų galima išvengti naudojant šiuos 3 metodus kartu, tuomet pasireiškia sinergetinis poveikis ir įmanoma pasiekti iki 100 % nuotekų išvalymo efektyvumą.

Literatūros apžvalgoje matyti, kad vienas svarbiausių veiksnių, įtakančių nuotekų išvalymo efektyvumą, yra nuotekų pH. Naudojant tik ozoną nuotekų išvalymo efektyvumas yra didesnis kai nuotekų pH yra šarminis. Tai aiškinama tuo, kad kai pH yra rūgštinis, ozonas pats reaguoja su teršalais, o kai pH šarminis – susidaro aktyvūs $OH\bullet$ radikalai, kurie geriau skaido teršalus. Tuo tarpu, kai nuotekų valymui yra naudojama UV spinduliuotė – nuotekų išvalymo efektyvumas didėja mažėjant nuotekų pH. pH įtaka fotokataliziniams procesams yra nevienareikšmiška ir priklauso nuo nuotekų sudėties bei katalizatoriaus savybių. Esant skirtingam pH, TiO_2 katalizatoriaus paviršius įgauna skirtingą krūvį, dėl to atsiranda elektrostatinė sąveika tarp katalizatoriaus paviršiaus ir teršalų, ko pasekoje vienos molekulės yra adsorbuojamos stipriau nei kitos. Jei nuotekose vyrauja neigiamą krūvį turintys teršalai – nuotekų išvalymo efektyvumas bus didesnis kai katalizatoriaus paviršius turės teigiamą krūvį ir atvirkščiai, jei nuotekose vyrauja teigiamą krūvį turintys teršalai – nuotekų išvalymo efektyvumas bus didesnis kai katalizatoriaus paviršius turės neigiamą krūvį.

Reikia atlikti daugiau tyrimų su pramoninėmis nuotekomis, o ne pasigamintomis modelinėmis. Pramoninės nuotekos nuo modelinių skiriasi tuo, kad jose yra daugiau skirtingų junginių, o ne vienas junginys. Dažnai nėra žinoma kas įeina į pramoninių nuotekų sudėtį ir kokie šių junginių kiekiai bei savybės. Kai kurie, nuotekose esantys junginiai, gali trukdyti nuotekų valymui ar patys pasižymėti dideliu stabilumu. Šiame darbe bus naudojamos baldų fabriko pramoninės nuotekos, tiriamas jų išvalymo efektyvumas naudojant skirtingus POM bei jų derinius, ieškoma efektyviausio metodo ar POM derinio. Bus nustatoma pH įtaka būtent šių pramoninių nuotekų išvalymo efektyvumui naudojant kelis skirtingus metodus ar jų derinius. Nustačius optimaliausias sąlygas šioms nuotekoms valyti bus tiriamas santykinis teršalų skaidymas atviroje sistemoje. Šio eksperimento metu bus apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis ir patikrinama ar nesusidaro tarpiniai produktai, kurie neleistų pasiekti didesnio nei 90 % nuotekų išvalymo efektyvumo.

Šiame tyrime, pažangiajai oksidacijai, bus naudojamas ozonas, UV spinduliuotė bei TiO_2 katalizatorius, nes šie metodai nereikalauja papildomų cheminių medžiagų, todėl yra draugiškesni aplinkai nei, pavyzdžiui, oksidacija vandenilio peroksidu ir todėl, kad šie metodai gali veikti sinergetiškai. Kaip katalizatorius pasirinktas ant stiklinių vamzdelių nusodintas TiO_2 , nes jis yra sąlyginai pigus bei ištirta jog šis junginys yra vienas iš efektyviausių, naudojant jį teršalų skaidymui. Kaip inertinis nešiklis pasirinkti stikliniai vamzdeliai, nes jų kaina nėra didelė ir yra patogu su jais dirbti, nusodinus katalizatorių ant inertinio nešiklio yra išsprendžiama katalizatoriaus atgavimo iš tirpalo problema. Katalizatoriaus naudojimas yra draugiškas aplinkai, nes jis nesusinaudoja reakcijose, todėl jį galima naudoti daugybę kartų.

Šis darbas iš kitų išsiskira tuo, kad bus naudojamos baldų fabriko pramoninės nuotekos, į kurių sudėtį įeina keli skirtingi teršalai bei gali būti nedideli kiekiai kitų priemaišų. Paprastai POM tyrimai atliekami su modelinėmis nuotekomis, kurių sudėtis ir koncentracija yra tiksliai žinoma. Viso tyrimo metu stengiamasi kuo efektyviau išvalyti būtent šias pramonines nuotekas, todėl naudojami keli skirtingi POM bei jų deriniai, keičiamas nuotekų pH. Galiausiai, apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis būtent šioms nuotekoms. Šiame tyrime gauti rezultatai gali būti panaudoti pramoninio nuotekų valymo įrengio kūrimui.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Eksperimento planas

Šiame darbe tiriamas pažangiosios oksidacijos metodų: ozonavimo, fotokatalitinės oksidacijos (katalizatorius ant inertinio nešiklio) bei UV fotooksidacijos sinergetinis poveikis pramoninių baldų fabriko nuotekų išvalymo efektyvumui. Pasirinkti šie pažangiosios oksidacijos metodai, nes naudojant juos nėra papildomų reagentų sąnaudų ir jie pasižymi sinergetiniu poveikiu. Pramoninių baldų fabriko nuotekų sudėtyje daugiausiai yra polivinil acetato, formaldehido ir beico bei gali būti nedideli kiekiai kitų nežinomų junginių. Po pirminio valymo šios nuotekos pasižymi dideliu BOA kiekiu bei ChDS, todėl yra šalinamos kaip pavojingos atliekos. Baldų fabriko nuotekose yra sunkiai biologiškai skaidomų junginių, tokių kaip beicas (konservantas) ar formaldehidas, todėl joms valyti reikia naudoti naujus, pažangius nuotekų valymo metodus [16]. Dėl šių priežasčių, šioms nuotekoms valyti pasirinkta naudoti POM. Nuotekos praskiedžiamos iki 50 mg/L bendrosios organinės anglies, nes pastebėta, kad nuotekos, kuriose yra mažesnė sunkiai skaidomų junginių koncentracija yra išvalomos efektyviau [17]. Tyrimas atliekamas pagal susidarytą planą:

1. paruošiamos baldų fabriko nuotekos;
2. pažangiosios oksidacijos metodų efektyvumo, pramoninių nuotekų valymui, tyrimas;
3. sinergetinio poveikio tyrimas;
4. skirtingo nuotekų pH įtakos nuotekų valymo efektyvumui tyrimas;
5. santykinio nuotekų skaidymo efektyvumo tyrimas atviroje sistemoje.

Nuotekų išvalymo efektyvumas nustatomas matuojant nuotekų BOA koncentraciją prieš nuotekų valymą ir po jo bei matuojant tarpines vertes. BOA kiekiui nustatyti naudojamas bendrosios organinės anglies analizatorius (TOC-L, Shimadzu, Japan). pH matuojamas naudojant rankinį pH matuoklį WTW pH/Cond 340i.

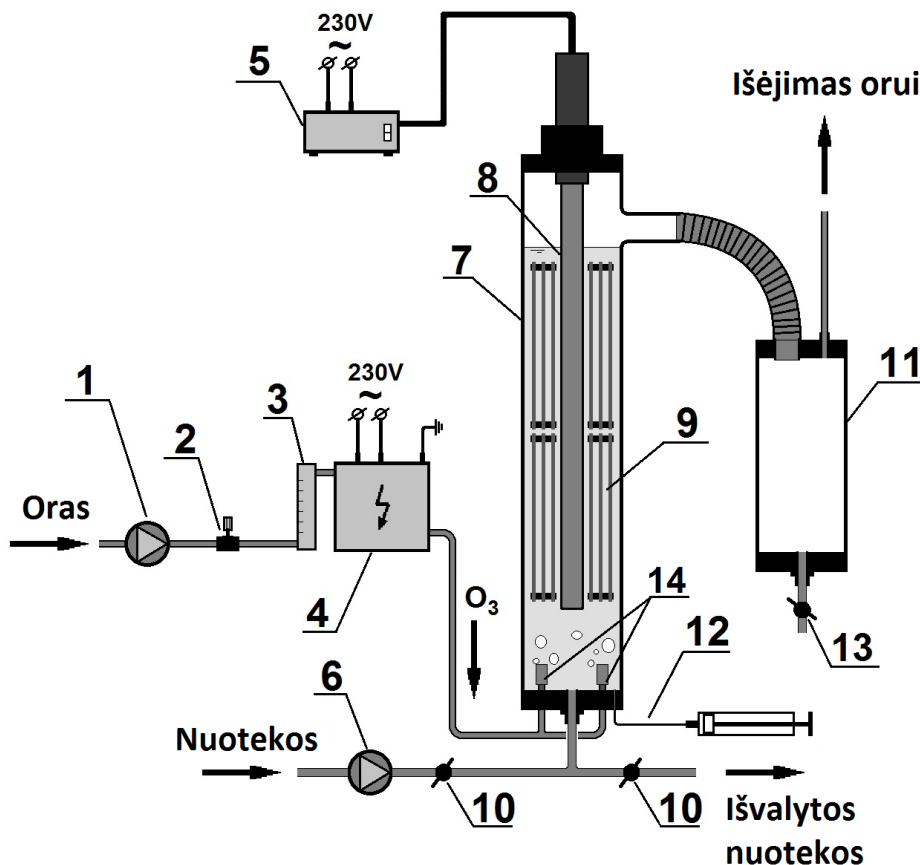
2.2. Tyrimo objektas

Eksperimente naudojamos baldų fabriko AB „Klaipėdos baldai“, esančio Klaipėdoje, nuotekos. Šios nuotekos paimtos iš trijų gamybos linijų: baldų surinkimo linijos, šiose nuotekose vyrauja polivinil acetatas (PVAc), baldų dekoravimo ir galutinio paruošimo linijos, šiose nuotekose daugiausia yra formaldehido bei baldų konservavimo linijos, kuriose vyrauja beicas (spalva ir apsauga nuo biodegradacijos). Nuotekos iš šių trijų gamybos linijų yra sumaišomos ir atliekamas pirminis valymas. Po pirminio valymo nuotekos pasižymi dideliu BOA kiekiu

(6220 mg/L), nes jose yra daug polivinil acetato, formaldehido ir mažesni kiekiai kitų organinių teršalų. Tokios nuotekos yra šalinamos kaip pavojinga atlieka, todėl norint jas išleisti į kanalizacijos tinklus yra būtinas tolimesnis jų apdorojimas. Šiose nuotekose yra sunkiai skaidomų teršalų (formaldehidas, beicas), kurių skilimo produktai gali būti dar sunkiau skaidomi nei pirminiai junginiai, todėl jos praskiedžiamos iki 50 mg/L bendrosios organinės anglies koncentracijos (124,4 kartus). Tolimesniems tyrimams naudojamos skiestos nuotekos.

2.3. Įrangos aprašymas

Eksperimento įrangos principinė schema pateikta 2.1 pav. Įranga veikia periodiškai, vienu metu galima valyti iki 2 L nuotekų.



2.1 pav. Eksperimento metu naudojamos įrangos principinė schema [18].

1 – orapūtė, 2 – adatinis vožtuvas; 3 – rotametas; 4 – ozono generatorius; 5 – UV lempos maitinimo šaltinis; 6 – siurblys; 7 – reakcijos kamera; 8 – UV lempa; 9 – katalizatorius; 10 – rutuliniai ventiliai; 11 – tarpinė talpa; 12 – atvamzdis mėginių paėmimui; 13 – tarpinės talpos drenažas; 14 – keramikiniai difuzoriai.

Reakcijos kamera pagaminta iš kvarcinio stiklo vamzdelio, kurio centre patalpinta 40 W UV lempa (F980078BU, LightTech, Vengrija). Aplink UV lempą, ant specialaus tefloninio rėmo, išdėlioti stikliniai vamzdeliai, ant kurių nusodintas TiO₂ katalizatorius. Ozonas gaminamas dielektrinio barjerinio išlydžio reaktoriuje (DBI) (4), oras į jį tiekiamas ventiliatoriumi (1). DBI reaktorius praturtina orą ozonu iki 1,3 mg/L koncentracijos, kai oro srautas yra 10 L/min, o reaktoriaus galia – 28,8 W. Ozonu praturtintas oras, per keramikinius (14) difuzorius, yra tiekiamas į reaktorių. Oras iš sistemos pašalinamas į ventiliaciją, per orui išėiti skirtą angą tarpinėje talpoje (11). Tarpinė talpa yra skirta surinkti pertekliniam skysčiui ar putoms, kurios susidaro nuotekų valymo metu. Reakcijos kamera užpildoma nuotekomis naudojant siurbį (6). Rutuliniai ventiliai (10) naudojami reakcijos kamerai užpildyti ir ištuštinti. Mėginiai analizei paimami per mėginių ėmimo atvamzdį (12), naudojant švirkštą.

Gauti mėginiai analizuojami bendrosios organinės anglies analizatoriumi (TOC-L, Shimadzu, Japan). Šio analizatoriaus veikimas pagrįstas mėginio mineralizavimu naudojant katalizinį oksidavimą deginant bei nedispersinės infraraudonosios spinduliuotės absorbcija [19]. Mėginių mineralizavimas pasiekiamas tiekiant mėginius į vamzdelius, kurie yra užpildyti platininiu katalizatoriumi, o juose palaikoma deguonimi prisotinta aplinka. Vamzdeliai įkaitinami iki 680 °C ir įvyksta oksidacija. Kadangi procesas yra gana paprastas, papildomas mėginių paruošimas, naudojant oksidatorius, prieš ar po analizės yra nereikalingas. Susidariusios anglies dioksido dujos yra aptinkamos infraraudonųjų spindulių detektoriumi. Naudojant šį detektorių yra pasiekama 4 µg/L anglies dioksido aptikimo riba [20].



2.2 pav. Bendrosios organinės anglies analizatorius TOC – L (Shimadzu)

2.4. Eksperimento aprašymas

Eksperimentai atliekami nuotekų valymo reaktoriuje, kurio principinė schema pateikta 2.1 pav. Kiekvieno eksperimento metu buvo palaikomas 10 L/min oro srautas bei valoma 1,6 L iki 50 mg/L BOA praskiestų nuotekų. Šios optimalios sąlygos nustatytos pradinių paruošiamųjų bandymų metu, nes esant joms užtikrinamas pakankamas UV lempos aušinimas, nuotekų maišymas, minimalus nuotekų putojimas bei didžiausia ozono išeiga vienam kW energijos. Užpildžius reakcijos kamerą nuotekomis yra paimamas pirmas mėginys, vėliau mėginiai imami kas 20 min. Reakcija trunka 180 min. Surinkus visus mėginius yra nustatoma BOA koncentracija juose ir braižomas BOA koncentracijos kitimo laike grafikas. Eksperimentai pakartojami 3 kartus. Toliau pateikiama detalesnė informacija apie kiekvieną tyrimo dalį.

2.4.1. Nuotekų išvalymo efektyvumų palyginimas naudojant ozoną ir UV spinduliuotę

Šioje tyrimo dalyje buvo lyginami du pažangiosios oksidacijos metodai: ozonavimas ir UV spinduliuotė - fotooksidacija. Nuotekų pH yra artimas neutraliam (6,5) ir nebuvo keičiamas. Ozonavimo metu palaikomas 10 L/min oro srautas, kuriame ozono koncentracija siekia 1,3 mg/L. Pirmasis mėginys paimamas užpildžius reakcijos kamerą, kiti mėginiai imami kas 20 min. Reakcija trunka 180 min. Surinkus visus mėginius matuojama BOA koncentracija juose, matavimai pakartojami 3 kartus ir išvedamas jų aritmetinis vidurkis. Naudojant gautus rezultatus braižomas BOA koncentracijos kitimo laike grafikas. Rezultatai pateikiami 3.1 lentelėje bei 3.1 pav.

2.4.2. Sinergetinio O₃, UV spinduliuotės bei TiO₂ katalizatoriaus efekto tyrimas

Ši tyrimo dalis susideda iš 4 skirtingų eksperimentų:

1. ozonavimo su UV spinduliuote;
2. ozonavimo su TiO₂ katalizatoriumi;
3. UV spinduliuotės su TiO₂ katalizatoriumi - fotokatalizės;
4. ozonavimo su UV spinduliuote bei TiO₂ katalizatoriumi.

Visų eksperimentų metu palaikomas 10 L/min oro srautas. Nuotekų valymui naudojant ozoną, DBI ozono generatoriaus pagalba yra palaikoma 1,3 mg/L ozono koncentracija. Naudojant ozoną kartu su UV spinduliuote, eksperimentas atliekamas analogiškai kaip praeitoje dalyje, skirtumas tik tas, kad abu metodai naudojami kartu. Teršalų skaidymo reakcijoms pagreitinti

panaudotas TiO₂ katalizatorius, kuriuo yra padengti stikliniai vamzdeliai. Stikliniai vamzdeliai tvirtinami tefloniniame rėme po 30 vamzdelių, taip, kad apsuptų UV lempą ir tilptų į reakcijos kamerą. Jų skersmuo – 5 mm, o ilgis – 200 mm, viso naudojami 2 tokie rėmai. Tuomet atliekami eksperimentai, kuriais nustatomas baldų fabrikos nuotekų išvalymo efektyvumas naudojant katalizatorių kartu su ozonu bei katalizatorių kartu su UV spinduliuote. Galiausiai atliekamas eksperimentas su visais trimis metodais lygiagrečiai – ozonu, UV spinduliuote bei TiO₂ katalizatoriumi. Šių eksperimentų metu nuotekų pH nebuvo keičiamas. Pirmasis nuotekų mėginys paimamas užpildžius reakcijos kamerą, kiti mėginiai imami kas 20 min. Nuotekų skaidymas trunka 180 min. Surinkus visus mėginius, matuojama BOA koncentracija juose, matavimai pakartojami 3 kartus ir išvedamas jų aritmetinis vidurkis. Naudojant gautus rezultatus braižomas BOA koncentracijos kitimo laike grafikas. Gauti rezultatai pateikiami 3.1 pav. bei 3.1 lentelėje.

2.4.3. pH įtakos, nuotekų išvalymo efektyvumui, tyrimas

Iš anksčiau atliktų eksperimentų pasirenkami trys efektyviausi. Šie eksperimentai pakartojami keičiant nuotekų pH nuo stipriai rūgštinio iki stipriai šarminio. pH keitimui naudojama 1 mol/L koncentracijos sieros rūgštis bei 1 mol/L koncentracijos natrio šarmas. Iš viso pasirinkti penki skirtingi nuotekų pH: 3, 5, 7, 9, 11. Visų eksperimentų metu palaikomas 10 L/min oro srautas. Nuotekų valymui naudojant ozoną, DBI ozono generatoriaus pagalba yra palaikoma 1,3 mg/L ozono koncentracija. Pirmasis nuotekų mėginys paimamas užpildžius reakcijos kamerą, kiti mėginiai imami kas 20 min. Nuotekų skaidymas trunka 180 min. Surinkus visus mėginius matuojama BOA koncentracija juose, matavimai pakartojami 3 kartus ir išvedamas jų aritmetinis vidurkis. Naudojant gautus rezultatus braižomas BOA koncentracijos kitimo laike grafikas. Eksperimentų rezultatai pateikiami 3.2, 3.3, 3.4 lentelėse bei 3.2, 3.3 ir 3.4 pav.

2.4.4. Santykinio nuotekų skaidymo efektyvumo tyrimas atviroje sistemoje

Norint pritaikyti pažangiosios oksidacijos metodu pagrįstą nuotekų valymo technologiją, reikia sukurti tokį nuotekų valymo įrenginį, kuris pasižymėtų dideliu našumu ir patogiu valdymu. Šiam tikslui nuolatinio veikimo reaktoriai yra patrauklesni nei periodinio veikimo, nes juose nuotekos yra nuolatos tiekiamos į reaktorių, lengviau užtikrinamos optimalios veikimo sąlygos, galima automatizuoti proceso valdymą. Naudojant nuolatinio veikimo reaktorių, nuotekas reikėtų skiesti tik vieną kartą, tokiu būdu būtų sutaupoma švaraus vandens. Norint suprojektuoti tokį reaktorių, pirmiausia reikia nustatyti BOA skaidymo greitį. Pagal BOA skaidymo greitį galima

apskaičiuoti nuolatinio veikimo nuotekų valymo įrenginio našumą bei dydį. Šio eksperimento tikslas yra nustatyti santykinę BOA skaidymo greitį ir patikrinti ar nesusidaro dar sunkiau skaidomų produktų, kurie trukdytų pasiekti 90 % nuotekų išvalymo efektyvumą. Optimalios sąlygos šiam bandymui pasirenkamos pagal ankstesniuose bandymuose gautus rezultatus.

Nuolatinio veikimo nuotekų valymo įrenginyje teršalų koncentracija negali didėti. Didžiausias nuotekų valymo našumas pasiekiamas, kai teršalų koncentracija bet kuriuo laiko momentu yra vienoda. Kad užtikrinti tokias sąlygas, reikia surasti santykinę BOA skaidymo greitį. Žinant BOA skaidymo greitį galima apskaičiuoti kokių srautu turi būti tiekiamos nuotekos, kad BOA koncentracija reaktoriuje nekistų. Eksperimento metu naudojamos įrangos principinė schema pateikta 2.1 pav. Reaktorius užpildytas atskiestomis iki ~50 mg/L BOA pramoninėmis baldų fabriko nuotekomis. Nuotekų tūris – 1,6 L. Kas 10 min, per mėginių paėmimo atvamzdį (12), švirkštu, reaktorius papildomas 5 mL neskiestų nuotekų. Šiose nuotekose BOA koncentracija siekia 6220 mg/L. Taip imituojamas nuolatinis nuotekų tiekimas į reaktorių, kurių srautas yra 0,5 mL/min. Po valandos nevalytų nuotekų tiekimas nutraukiamas ir jos valomos dar 2 valandas. Taip patikrinama ar nesusidaro tarpiniai produktai, kurie būtų atsparūs tolimesniam skaidymui ir galėtų trukdyti sklandžiam bei efektyviam nuotekų valymo įrenginio darbui. Jei tokie junginiai susidarytų – šių nuotekų valymui reikėtų ieškoti kito metodo. Nevalytų nuotekų tiekimo į reaktorių metu mėginiai analizei imami kas 10 min, nustojus tiekti naujas nuotekas į reaktorių – kas 15 min. Surinkus visus mėginius matuojama BOA koncentracija juose, matavimai pakartojami 3 kartus ir išvedamas jų aritmetinis vidurkis. Naudojant gautus rezultatus braižomas BOA koncentracijos kitimo laike grafikas (3.5 pav.). Pagal 2.1 formulę apskaičiuojama visa suminė BOA koncentracija nuotekų valymo įrenginyje, jei nuotekos nebūtų valomos.

$$C_v = \frac{V_0 \cdot C_0 + n \cdot V \cdot C}{V_0 + n \cdot V}, \text{ mg/L} \quad (2.1)$$

čia: C – naujų, nevalytų nuotekų BOA koncentracija, mg/L; V_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų tūris, L; C_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų BOA koncentracija, mg/L; n – naujų, nevalytų nuotekų pridėjimų skaičius; V – naujų, nevalytų nuotekų tūris, L;

Gauti rezultatai pateikiami 3.5 pav. Visas pašalintas BOA kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$M = (V_0 \cdot C_0 + n(V \cdot C)) - (C_1 \cdot (V_0 + n \cdot V)), \text{ mg} \quad (2.2)$$

čia: V_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų tūris, L; C_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų BOA koncentracija, mg/L; n – naujų, nevalytų nuotekų pridėjimų skaičius; V – naujų, nevalytų nuotekų tūris, L; C – naujų nevalytų nuotekų BOA koncentracija, mg/L; C_1 – BOA koncentracija reaktoriuje po 3 valandų, mg/L.

Santykinis BOA pašalinimo greitis nustatomas iš grafiko, pagal šią formulę:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (2.3)$$

čia: ΔC – BOA koncentracijų skirtumas tam tikrame laiko intervale, mg/L; Δt – laiko intervalas, min.

3.6 pav. pavaizduota BOA koncentracijos reaktoriuje kitimo dinamika. Grafikas (3.6 pav.) padalintas į dvi dalis: naujų neskiestų nuotekų tiekimo į reaktorių dalį bei visiško organinių teršalų suskaidymo dalį. Abi kreivės dalys yra aprašomos matematiniais modeliais. Matematiniai modeliai gali būti naudojami BOA koncentracijos, bet kuriuo laiko momentu, reaktoriuje prognozavimui.

Gauti rezultatai gali būti panaudoti didesnio reaktoriaus projektavimui ir gamybai. 3.5 pav. pateikiama BOA koncentracijos reaktoriuje (mg/L) kitimo dinamika ir visa suminė BOA koncentracija (mg/L). Apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis. 3.6 pav. pavaizduota BOA koncentracijos reaktoriuje kitimo dinamika (mg/L) bei matematiniai modeliai. Naudojantis matematiniais modeliais galima prognozuoti BOA koncentracijos reikšmę reaktoriuje bet kuriuo laiko momentu.

3. REZULTATAI

3.1. Nuotekų išvalymo efektyvumų palyginimas naudojant ozoną ir UV spinduliuotę

Atlikus bandymą nustatyta, kad pramoninių teršalų valymui naudojant ozoną, po 3 valandų pasiekiamas 9,47 % nuotekų išvalymo efektyvumas. Atrodo, kad tų pačių nuotekų valymui naudojant UV spinduliuotę, po 3 valandų teršalų nuotekose padaugėjo 0,76 %, tačiau toks rezultatas galimas dėl matavimų paklaidų. Taigi, nuotekų valymas ozonu yra efektyvesnis metodas nei naudojant UV spinduliuotę. Dėl tokio mažo nuotekų išvalymo efektyvumo, praktikoje šių metodų naudoti tiesiog neapsimoka. Šiame darbe toliau tiriamas sinergetinis poveikis naudojant TiO_2 katalizatorių. Rezultatai pateikiami 3.1 lentelėje ir 3.1 pav.

Cardoso ir kt. savo tyrime skaidė spalvotas tekstilės pramonės nuotekas, naudodami ozonavimą, fotooksidaciją, fotokatalizę bei fotoelektrokatalizę. Nustatyta, kad naudojant fotooksidaciją, po 60 min buvo pašalinta vos 3 %, o naudojant ozonavimą, per tą patį laiką pasiekiamas 90 % spalvos pašalinimo efektyvumas. Įvertinus rezultatus, galima teigti, kad ozonavimo metodas nuotekoms skaidyti yra efektyvesnis nei fotooksidacija. Šiame tyrime yra matuojama bendra organinė anglis, o ne spalva, dėl to nuotekų išvalymo efektyvumai skiriasi kelis kartus. Norint pašalinti spalvą, užtenka sunaikinti spalvą suteikiančius junginius, tačiau tarpiniai junginiai, turintys savo sudėtyje anglies, lieka nuotekose. Jiems suskaidyti iki anglies dioksido, vandens ir nedidelių kiekių kitų junginių reikia daugiau laiko[21], [22].

3.2. Sinergetinio ozono, UV spinduliuotės bei TiO_2 katalizatoriaus efekto tyrimas

Šios tyrimo dalies rezultatai pateikiami 3.1 lentelėje bei 3.1 pav. Lygiagrečiai naudojant TiO_2 katalizatorių su ozonu pastebimas nežymus teršalų išvalymo efektyvumo padidėjimas (nuo 9,47 % iki 10,5 %). Lygiagrečiai naudojant katalizatorių su UV spinduliuote, pasireiškia fotokatalitinis procesas ir teršalų išvalymo efektyvumas padidėja nuo ~ 0 % iki 39,41 %. Taigi, pasireiškia gana stiprus sinergetinis poveikis, tačiau BOA pašalinimo efektyvumas nėra didelis (39,41 %). Lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote nustatytas stiprus sinergetinis poveikis, šiuo metodu valant nuotekas, po 3 valandų, BOA pašalinimo efektyvumas pasiekia 96,65 %. Stipriausias sinergetinis poveikis nustatytas lygiagrečiai naudojant visus tris metodus –

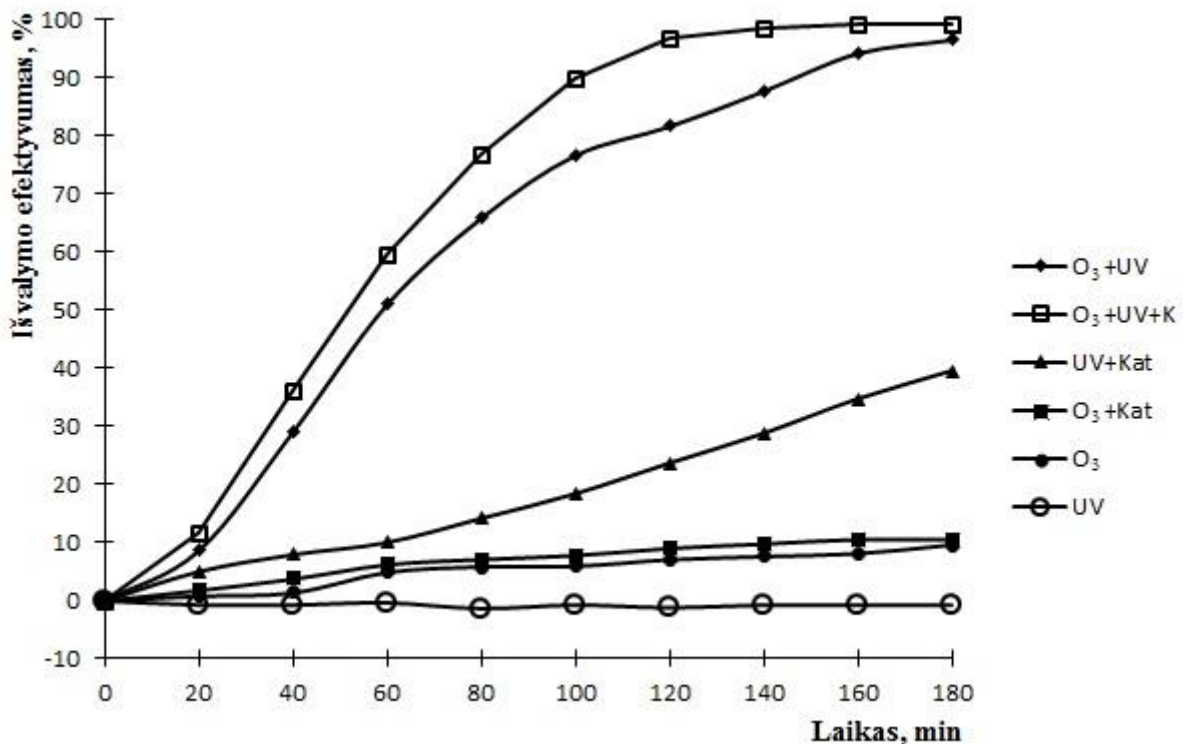
ozoną, UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių kartu, po 3 valandų pramoninių nuotekų išvalymo efektyvumas pasiekia 99,35 %.

Naudojant tik ozoną, po 3 valandų pasiekiamas 9,47 % BOA pašalinimo efektyvumas, o veikdama viena UV spinduliuotė teršalų koncentracijos nesumažina. Taigi, lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote pasireiškia stiprus sinergetinis poveikis ir teršalų išvalymo efektyvumas padidėja 10 kartų. Naudojant ozoną su UV spinduliuote pasiekiamas 96,65 % nuotekų išvalymo efektyvumas, kai nuotekų skaidymas trunka 3 valandas. Nuotekas lygiagrečiai valant ozonu, UV spinduliuote ir TiO₂ katalizatoriumi pasiekiamas 99,35 % nuotekų išvalymo efektyvumas, kai nuotekų poveikio trukmė yra 3 valandos. Taigi, šių dviejų metodų nuotekų išvalymo efektyvumai skiriasi tik 2,7 %. Jei nuotekų valymo trukmė būtų trumpesnė ir eksperimentas truktų dvi valandas, šis skirtumas padidėtų daugiau nei 5 kartus iki 15,06 %, antrojo metodo naudai (81,72 % ir 96,78 % atitinkamai).

Iš gautų duomenų matyti, kad stipriausiai sinergetinis poveikis pasireiškė lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote bei TiO₂ katalizatoriumi, nuo šio metodo šiek tiek atsilieka ozonas ir UV spinduliuotė, trečioje vietoje lieka fotokatalitinis UV spinduliuotės ir TiO₂ katalizatoriaus poveikis. Šie trys metodai bus naudojami nustatant pH įtaką, pramoninių baldų fabriko nuotekų valymo efektyvumui.

3.1 lentelė. Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui.

Laikas, min	Nuotekų išvalymo efektyvumas, %					
	O ₃ +UV	O ₃ +UV+Kat	UV+Kat	O ₃ +Kat	O ₃	UV
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	8,60	11,72	5,00	1,78	0,80	-0,76
40	29,00	35,97	7,91	3,72	1,34	-0,76
60	51,00	59,66	10,00	6,18	4,80	-0,34
80	65,90	76,70	14,13	7,09	5,75	-1,44
100	76,75	89,86	18,35	7,77	5,85	-0,76
120	81,72	96,78	23,60	8,99	6,97	-1,27
140	87,82	98,69	28,70	9,74	7,50	-0,76
160	94,34	99,35	34,60	10,50	7,98	-0,76
180	96,65	99,35	39,41	10,50	9,47	-0,76



3.1 pav. Pažangiosios oksidacijos veiksnių įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui.

Liu ir kt. tyrė galimybę iš municipalinių nuotekų pašalinti antibiotikus naudojant kombinuotą nano filtracijos ir pažangiosios oksidacijos metodą. Kaip reprezentatyvūs antibiotikai buvo pasirinkti 4, dažniausiai randami Dalian (Kinija) nuotekų valykloje. Nuotekų mėginiai buvo filtruojami naudojant nano filtraciją, o gautas koncentratas apdorojamas pažangiosios oksidacijos metodais: fotooksidacija UV spinduliuote, ozonavimu bei ozonu ir UV spinduliuote. Veiksmingiausiam pažangiosios oksidacijos metodui nustatyti buvo naudojamos modelinės nuotekos. Naudojant nano filtraciją sulaikoma daugiau nei 98 % antibiotikų. Liu ir kt. eksperimento metu paaiškėjo, kad fotooksidacija yra neefektyvus metodas nuotekoms valyti. 30 min veikiant nuotekas, tik vieno iš antibiotikų koncentracija sumažėjo per pus, o likusių antibiotikų koncentracija sumažėjo nežymiai. Ozonavimas pasirodė esąs daug efektyvesnis metodas ir po 20 min, sunkiausiai skaidomo antibiotiko koncentracija sumažėjo daugiau nei 99 %. Naudojant UV spinduliuotę ir ozoną kartu pasireiškė sinergetinis poveikis ir sunkiausiai skaidomo antibiotiko koncentracija sumažėjo daugiau nei 99 % jau po 10 min. Taigi, lyginant tik ozonavimą su lygiagrečiu ozono bei UV spinduliuotės panaudojimu kartu, nuotekos išvalomos dvigubai greičiau, nors atskirai UV spinduliuotės veikimas yra nežymus. Mūsų tyrimo atveju sinergetinis poveikis yra dar ryškesnis, nes po 3 val. nuotekų išvalymo efektyvumas lyginant tik ozoną ir ozoną kartu su UV spinduliuote skiriasi apie 10 kartų [23].

Mecha ir kt. tyrė sinergetinį fotokatalitinio ozonavimo poveikį skaidant municipalinėse nuotekose esantį fenolį. Siekiant išsiaiškinti sinergetinio poveikio dydį buvo pasigamintos modelinės nuotekos – distiliuotas vanduo sumaišytas su fenoliu. Pasigamintos nuotekos veikiamos ozonu, UV spinduliuote su TiO_2 katalizatoriumi bei ozonu su UV spinduliuote ir TiO_2 katalizatoriumi kartu. Naudojant visus 3 metodus lygiagrečiai, po 60 min pasiekiamas daugiau nei 4 kartus didesnis nuotekų išvalymo efektyvumas nei naudojant šiuos metodus atskirai. Šie rezultatai paaiškinami tuo, kad fotokatalizės metu, ant katalizatoriaus paviršiaus, veikia stipri elektronų ir skylių rekombinacija, dėl to pailgėja nuotekų valymo laikas, o naudojant ozoną atskirai, susiduriama su ozono selektyvumo bei oksidavimui ozonu atsparių rūgščių susidarymo problema. Naudojant abu metodus kartu, fotokatalizės metu susidarę elektronai dalyvauja $\text{OH}\cdot$ radikalus iš ozono sudarančioje reakcijoje, taip kartu sumažinama skylių ir elektronų rekombinacija ant TiO_2 katalizatoriaus paviršiaus. Mecha ir kt. tyrimas patvirtina šiame eksperimente gautus rezultatus. Eksperimento metu nustatyta, kad nuotekų išvalymo efektyvumas po 3 valandų veikiant ozonu pasiekia 9,47 %, UV spinduliuote su TiO_2 katalizatoriumi – 39,41 %, o lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO_2 katalizatorių kartu pasiekiamas daugiau nei 99 % nuotekų išvalymo efektyvumas. Taigi, naudojant visus 3 metodus lygiagrečiai pasiekiamas apie 2 kartus didesnis nuotekų išvalymo efektyvumas nei teoriškai sudėjus šių metodų nuotekų išvalymo efektyvumus kai jie veikia atskirai (99 % ir 49 %) [24].

3.3. pH įtakos, nuotekų išvalymo efektyvumui, tyrimas

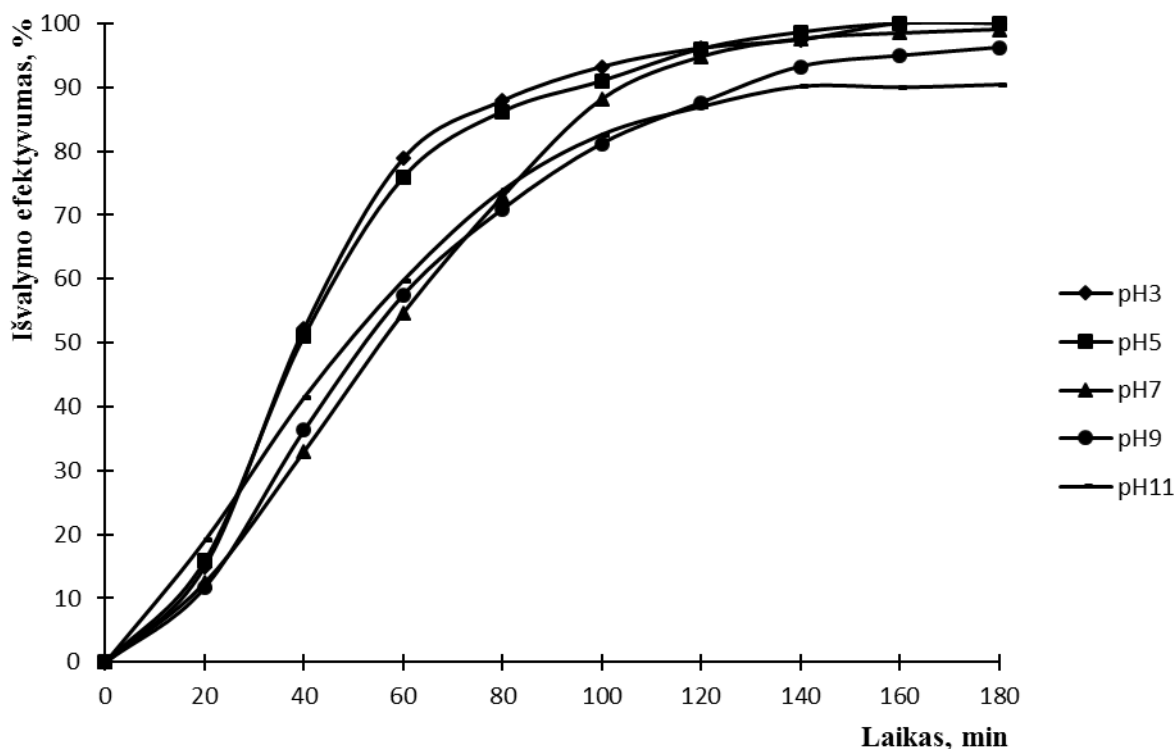
Keičiant nuotekų pH galimi trys variantai: (1) dėl OH^- jonų pertekliaus tirpale, vyksta greitesnė reakcija tarp OH^- jonų ir fotokatalizės metu, ant katalizatoriaus paviršiaus, susidariusių skylių. Taip pagreitėja $\text{OH}\cdot$ gamyba [24]. (2) dėl pakitusio pH gali pasikeisti katalizatoriaus paviršiaus krūvis ir dėl to pasikeis elektrostatinė sąveika tarp katalizatoriaus paviršiaus ir krūvį turinčių teršalų molekulių. Gali pasikeisti tiek teršalų adsorbcijos greitis ant katalizatoriaus paviršiaus, tiek elektrono pernašos greitis. Egzistuoja nulinio taško pH, kuriam esant katalizatoriaus paviršius neturi krūvio. Pakeitus pH pasikeičia ir katalizatoriaus paviršiaus krūvis, jei jis neigiamas tai – geriau adsorbuojamos teigiamą krūvį turinčios teršalų molekulės, jei jis teigiamas – geriau adsorbuojamos neigiamą krūvį turinčios teršalų molekulės. (3) tirpalo pH įtakoja ištirpusių ozono molekulių stabilumą tirpale bei ozonavimo proceso mechanizmą. Kiekviename tirpale egzistuoja kritinis pH taškas. Kai tirpalo pH yra mažesnis už šį tašką – ozonas reakcijose dalyvauja molekulinėje savo formoje, kai didesnis – pertekliniai OH^- jonai reaguoja su ozono molekulėmis ir susidaro $\text{OH}\cdot$ radikalai [26].

Lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote bei TiO₂ katalizatoriumi, po 3 valandų pasiekiamas 100 % pramoninių nuotekų išvalymo efektyvumas, kai nuotekų pH yra rūgštinis – 3 ir 5. Kai nuotekų pH yra neutralus pasiekiamas 99,07 % nuotekų išvalymo efektyvumas. Rūgštinė terpė šioms nuotekoms valyti yra šiek tiek tinkamesnė, nes po 60 min, kai pH yra 7, pasiekiamas 54,69 % bendrosios organinės anglies pašalinimo efektyvumas, o kai pH yra 3 ir 5 – 78,84 % bei 75,88 %, atitinkamai. Kai pH yra šarminis, stebimas nedidelis nuotekų valymo efektyvumo sumažėjimas, po 3 valandų pasiekiamas 96,19 % ir 90,34 % BOA pašalinimo efektyvumas, kai pH yra 9 ir 11 atitinkamai. Taigi, galima teigti, kad nuotekų išvalymo efektyvumas, lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote ir TiO₂ katalizatoriumi, didėja, mažėjant valomų nuotekų pH. Tačiau pokytis nėra esminis, nes visais atvejais, po 3 valandų pasiekiamas didesnis nei 90 % nuotekų išvalymo efektyvumas. Gauti duomenys pateikiami 3.2 lentelėje ir 3.2 pav.

Gautų rezultatų teisingumą patvirtina ir literatūros šaltiniai [27], [28]. Yildirim ir kt. naudojo fotokatalitinį ozonavimą azoto dažams (RR194) skaidyti ir nustatė, kad jų skaidymo procesas yra efektyvesnis, kai tirpalo pH yra rūgštinis. Tai paaiškinama tuo, kad RR194 dažai turi neigiamą krūvį turinčias sulfonato (R-SO₃⁻), grupes. TiO₂ katalizatoriaus paviršius įgauna teigiamą krūvį, kai tirpalo pH yra mažesnis nei 6,5 – todėl greičiau vyksta dažų adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus [27]. Gimeno ir kt. valė vyno gamybos metu susidariusias nuotekas naudojant O₃/UV spinduliuotę bei katalizatorių. Nustatyta, kad nuotekų išvalymo efektyvumas nuo nuotekų pH priklauso nedaug, tačiau yra didžiausias kai nuotekų pH yra apie 3 [28].

3.2 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO₂ katalizatorių.

Laikas, min	Nuotekų išvalymo efektyvumas, %				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	14,98	15,90	12,45	11,73	19,03
40	52,20	51,04	33,00	36,28	41,40
60	78,84	75,88	54,69	57,49	59,73
80	87,88	86,20	72,93	70,91	73,82
100	93,20	90,97	88,18	81,17	82,53
120	96,13	96,00	94,80	87,57	86,88
140	97,42	98,60	97,62	93,21	90,05
160	100,00	100,00	98,50	94,91	89,90
180	100,00	100,00	99,07	96,19	90,34



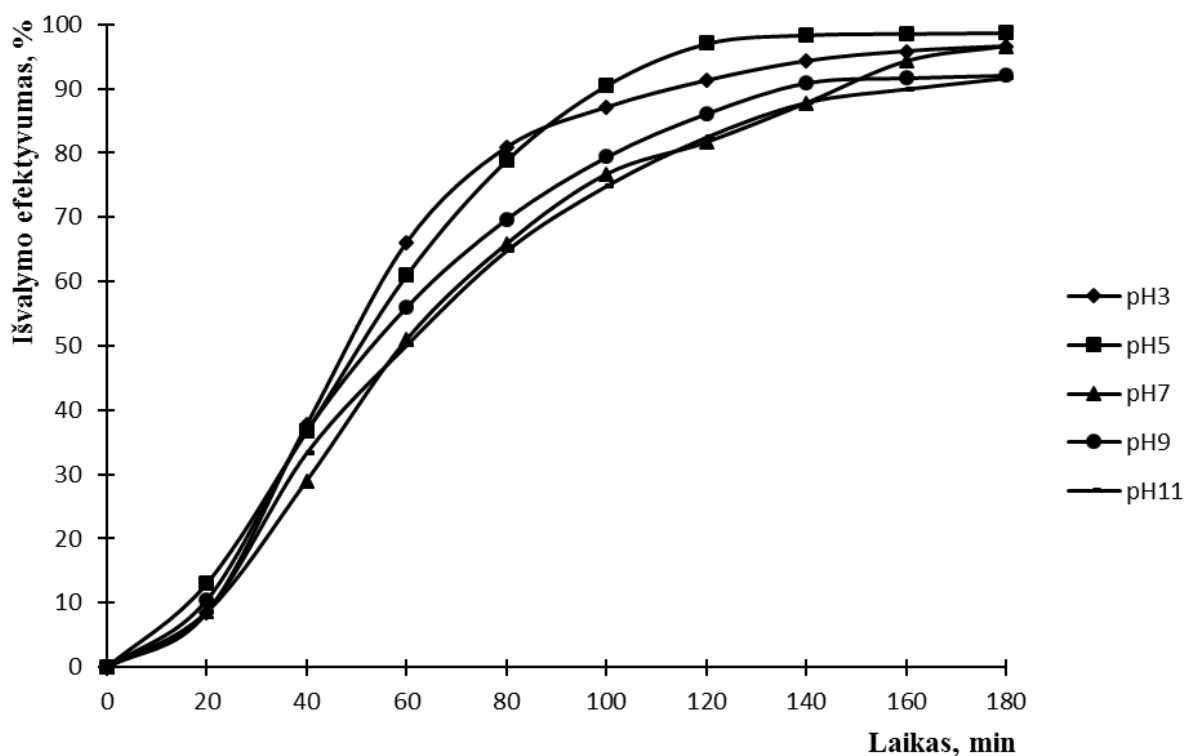
3.2 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO₂ katalizatorių.

Lygiagrečiai naudojant ozoną ir UV spinduliuotę, po 3 valandų, visais atvejais buvo pasiektas 90 % bendrosios organinės anglies pašalinimo efektyvumas. Didžiausias nuotekų išvalymo efektyvumas pasiektas, kai pH yra 5 – 98,75 %, mažiausias, kai pH yra 11 – 91,70 %. Lyginat nuotekų išvalymo efektyvumą tarp nuotekų, kurių pH yra 3 ir 5, ties 85 minute pastebimas lūžio taškas, iki šio taško efektyviau yra valomos nuotekos, kurių pH yra 3, po – nuotekos, kurių pH yra 5. Bendrai pastebima, kad BOA iš nuotekų yra pašalinama efektyviau, kai vyrauja rūgštinis ir neutralus pH, negu esant šarminiam pH. Po 2 valandų nuotekų valymo, esant neutraliam pH, nuotekų išvalymo efektyvumas siekia 81,72 %, o esant rūgštiniam – 91,26 % ir 97,06 %, kai nuotekų pH yra 3 ir 5 atitinkamai. Taigi, galima teigti, kad pramoninėms nuotekoms valyti naudojant ozoną ir UV spinduliuotę, procesas vyksta efektyviau, kai šių nuotekų pH yra rūgštinis ar neutralus, tačiau skirtumas nėra didelis. Duomenys pateikiami 3.3 lentelėje ir 3.3 pav.

Gautus rezultatus patvirtina Chang ir kt. tyrimas, kuriame jie skaidė insekticidą (metomilą) lygiagrečiai naudojant ozoną kartu su UV spinduliuote. Savo darbe jie pastebėjo, kad pH įtaka nėra svarbiausias veiksnys ir insekticidas yra geriausiai skaidomas nekeičiant jo pH. Oksidacijos metu susidaro tarpiniai rūgštiniai produktai, taigi vyrauja rūgštinė terpė [29]. Mūsų tyrime vyravo panaši tendencija ir BOA pašalinimo efektyvumas buvo didžiausias, kai nuotekų pH buvo neutralus arba rūgštinis.

3.3 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną ir UV spinduliuotę.

Laikas, min	Nuotekų išvalymo efektyvumas, %				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	8,49	13,02	8,60	10,45	8,70
40	37,66	36,68	29,00	36,74	33,30
60	66,04	60,99	51,00	56,02	50,10
80	80,85	78,84	65,90	69,70	64,80
100	87,09	90,53	76,75	79,40	74,90
120	91,26	97,06	81,72	86,15	82,50
140	94,28	98,40	87,82	90,93	87,90
160	95,82	98,63	94,34	91,70	90,00
180	96,57	98,75	96,65	92,10	91,70



3.3 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant ozoną ir UV spinduliuotę.

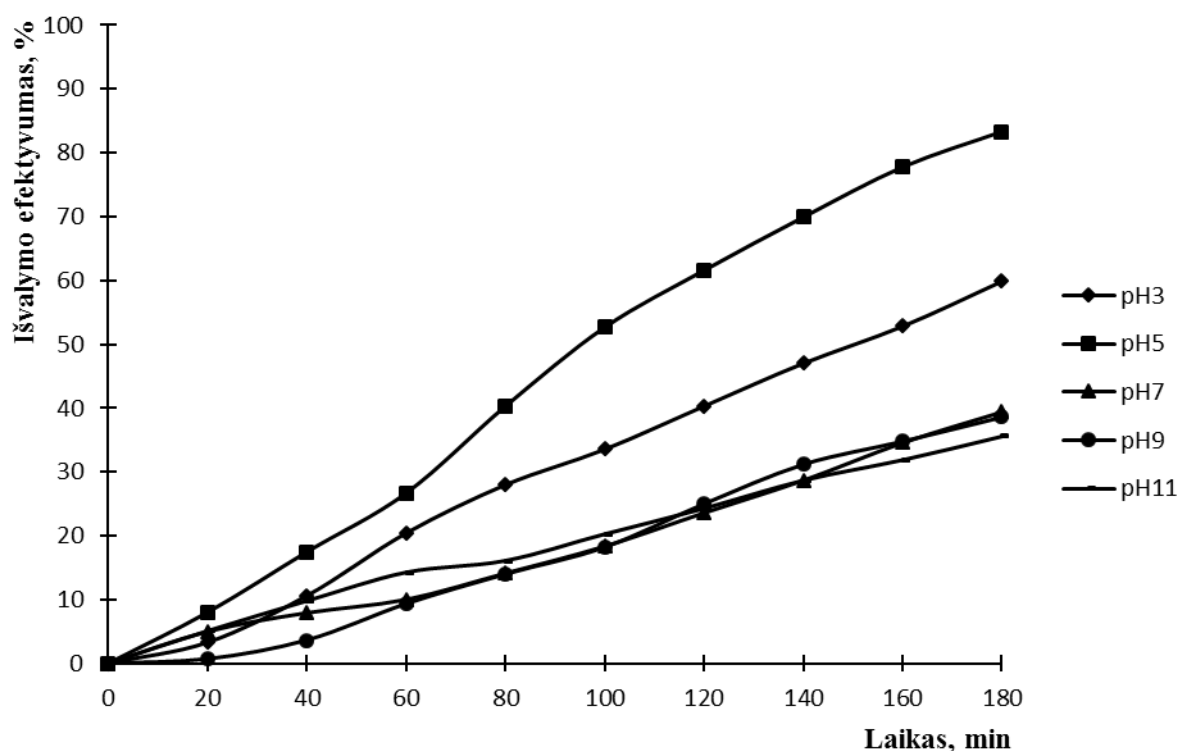
Lygiagrečiai naudojant UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių, kai pramoninių nuotekų pH buvo neutralus ir šarminis, nuotekų išvalymo efektyvumas skyrėsi nedaug ir siekė nuo 35,59 % iki 39,41 %. Nuotekos buvo valomos 3 valandas. Didžiausias nuotekų išvalymo efektyvumas

nustatytas, kai nuotekų pH buvo 5 ir per tą patį laiką pasiekė 83,30 %. Kai nuotekų pH buvo 3, bendrosios organinės anglies pašalinimo efektyvumas siekė 59,91 %, nors eksperimentas truko tiek pat laiko. Taigi, sumažinus nuotekų pH iki 5, bendrosios organinės anglies pašalinimo efektyvumas padidėja bent 2 kartus, lyginant su neutraliomis ar šarminėmis nuotekomis. Fotokatalitinis – naudojant UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių, nuotekų valymo procesas vyksta efektyviausiai, kai nuotekų pH yra 5. Gauti duomenys pateikiami 3.4 lentelėje ir 3.4 pav.

Villegas-Guzman ir kt. savo darbe skaidė izoksazolio penicilinus naudojant TiO₂ katalizatorių ir UV spinduliuotę. Eksperimento metu nustatyta, kad didžiausias penicilino suskaidymo efektyvumas pasiekiamas, kai pradinis tirpalo pH yra 5,8. Šie duomenys yra panašūs į gautus šiame darbe, kuomet didžiausias nuotekų išvalymo efektyvumas pastebėtas kai nuotekų pH yra 5. Villegas-Guzman ir kt. šiuos rezultatus paaiškina tuo, kad TiO₂ katalizatoriaus paviršius turi teigiamą krūvį, kai tirpalo pH yra žemesnis nei 6,5. Izoksazolio penicilino molekulės turi neigiamą krūvį, todėl vyksta katalizatoriaus paviršiaus bei teršalų molekulių elektrostatinė sąveika ir molekulės stipriau traukiamos prie katalizatoriaus paviršiaus, kur įvyksta jų skilimo reakcija [30].

3.4 lentelė. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių.

Laikas, min	Nuotekų išvalymo efektyvumas, %				
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	3,29	8,00	5,00	0,70	5,10
40	10,61	17,47	7,91	3,64	9,80
60	20,43	26,67	10,00	9,35	14,27
80	28,00	40,29	14,13	14,00	16,10
100	33,57	52,65	18,35	18,22	20,28
120	40,34	61,55	23,60	25,00	24,30
140	47,05	69,90	28,70	31,18	28,70
160	52,87	77,75	34,60	34,80	31,90
180	59,91	83,30	39,41	38,59	35,59



3.4 pav. pH įtaka nuotekų išvalymo efektyvumui, lygiagrečiai naudojant UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių.

3.4. Santykinio nuotekų skaidymo efektyvumo tyrimas atviroje sistemoje

Pagal ankstesnių eksperimentų duomenis nustatomos optimalios sąlygos. Nuotekų išvalymo efektyvumas buvo didžiausias lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote ir TiO₂ katalizatoriumi. Nustatyta, kad naudojant šiuos metodus kartu, pH įtaka nėra lemiamas veiksnys, todėl šiame eksperimente nuotekų pH nebus keičiamas. Eksperimento metu palaikomas 10 L/min oro srautas. DBI ozono generatoriaus pagalba yra palaikoma 1,3 mg/L ozono koncentracija.

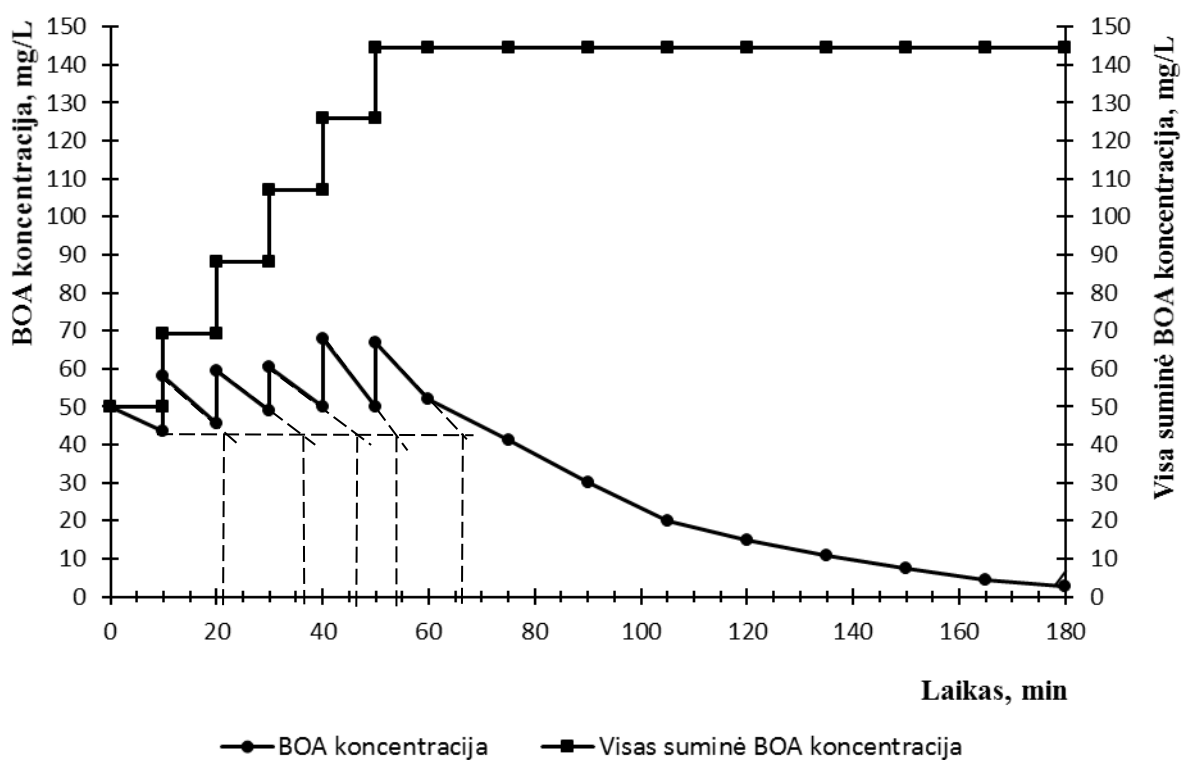
Tyrimo rezultatai pateikiami 3.5 pav. Paveiksle matome, kad kas 10 min pridėjus 5 mL neskiestų, pramoninių baldų fabriko nuotekų, BOA koncentracija reakcijos kameroje po truputį didėja. Šią problemą galima būtų išspręsti tiekiant mažesnę kiekį neskiestų nuotekų į reakcijos kamerą arba tiekti naują neskiestų nuotekų porciją didesniais laiko tarpais. Iš 3.5 paveikslo matyti, kad norint palaikyti vienodą BOA koncentraciją nuotekų valymo įrenginyje, naujas neskiestų nuotekų porcijas reikia tiekti kas 12 – 13 min (punktyrinės linijos). Nustojus tiekti neskiestas nuotekas į reakcijos kamerą, eksperimentas buvo atliktas kaip įprasta ir po 3 valandų, BOA pašalinimo efektyvumas siekė 94,5 %, lyginant su pradine bendrosios organinės anglies koncentracija. Todėl galime atmesti prielaidą, kad vis pridėdant naujų, neskiestų pramoninių nuotekų, susidarys dar sunkiau skaidomi tarpiniai produktai, kurie trukdytų visiškam nuotekų

išvalymui. Taip pat, 3.5 paveiksle pavaizduota visa suminė BOA koncentracija (mg/L), kuri būtų reakcijos kameroje, jei organiniai teršalai nebūtų suskaidyti. Matome, kad BOA koncentracija, lyginant su pradine BOA koncentracija praskiestose nuotekose, padidėja beveik 3 kartus, nuo 50 mg/L iki 145 mg/L. Valant nuotekas nepridedant naujų neskiestų nuotekų porcijų būtų valomi tik pirminiai 50 mg/L BOA. Kai nuotekų tūris siekia 1,6 L, o išvalymo efektyvumas – 99,35 % (iš 3.2. dalies), per 3 valandas būtų pašalinta 79,5 mg BOA. Kiek bendrosios organinės anglies pašalinta naudojant tokį metodą apskaičiuojama pagal šias formules:

$$M = (V_0 \cdot C_0 + n(V \cdot C)) - (C_1 \cdot (V_0 + n \cdot V)) , \text{ mg} \quad (3.1)$$

$$M = (1,6 \cdot 50 + 5(0,005 \cdot 6220)) - (2,75 \cdot (1,6 + 5 \cdot 0,005)) = 231 , \text{ mg} \quad (3.2)$$

čia: V_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų tūris, L; C_0 – pradinių, reakcijos kameroje esančių, nuotekų BOA koncentracija, mg/L; n – naujų, nevalytų nuotekų pridėjimų skaičius; V – naujų, nevalytų nuotekų tūris, L; C – naujų nevalytų nuotekų BOA koncentracija, mg/L; C_1 – BOA koncentracija reaktoriuje po 3 valandų, mg/L.



3.5 pav. Santykinio nuotekų skaidymo atviroje sistemoje tyrimo rezultatai.

Santykinis BOA pašalinimo greitis nustatomas iš grafiko (3.5 pav.), pagal šią formulę:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (3.3)$$

čia: ΔC – BOA koncentracijų skirtumas tam tikrame laiko intervale, mg/L; Δt – laiko intervalas, min.

Pirmiausiai apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis, kuomet reakcijos kamera buvo papildoma naujomis nuotekomis – nuo 0 iki 60 min. Imami intervalai kuomet vyko nuotekų skaidymas (nuo 0 min iki 10 min, nuo 10 min iki 20 min ir t.t.):

$$v = \frac{50 - 43,43}{10 - 0} = 0,657, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.4)$$

$$v = \frac{58,22 - 45,61}{20 - 10} = 1,261, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.5)$$

$$v = \frac{59,53 - 48,95}{30 - 20} = 1,058, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.6)$$

$$v = \frac{60,57 - 49,82}{40 - 30} = 1,075, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.7)$$

$$v = \frac{67,70 - 50,03}{50 - 40} = 1,767, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.8)$$

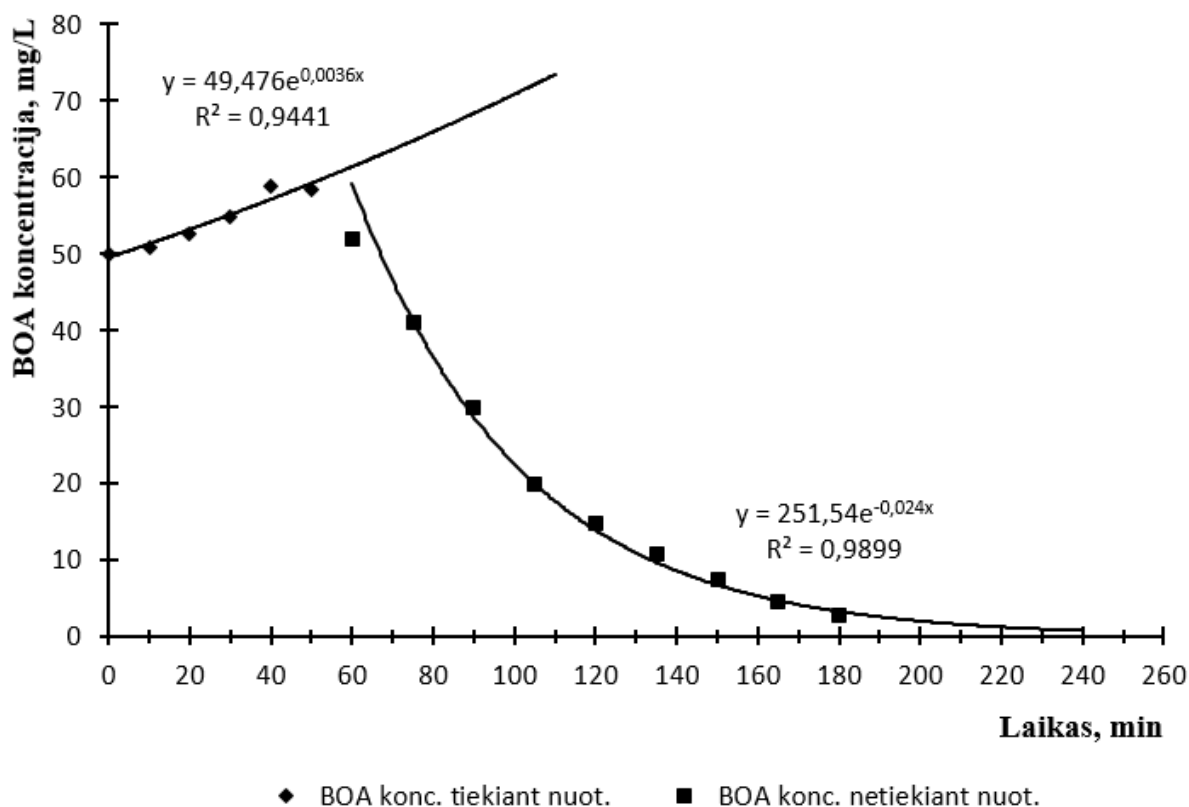
$$v = \frac{66,83 - 51,89}{60 - 50} = 1,494, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.9)$$

Apskaičiuojamas šių greičių aritmetinis vidurkis ir gaunama, kad per pirmas 60 min santykinis BOA skaidymo greitis siekė $1,219 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Nuo 60 min iki 105 min matomas charakteringas BOA koncentracijos mažėjimas. 3.5 pav. matyti, kad šiame laiko intervale BOA koncentracijos mažėjimas turi tiesinę priklausomybę. Apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis šiame laiko intervale:

$$v = \frac{51,89 - 19,99}{105 - 60} = 0,709, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.10)$$

Apskaičiuota, kad nuo 60 min iki 105 min santykinė BOA koncentracija mažėjo $0,709 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ greičiu. Ties 105 min matomas BOA koncentracijos kitimo laike kreivės krypties pokytis. Todėl apskaičiuojamas santykinis BOA skaidymo greitis nuo 105 min iki 180 min:

$$v = \frac{19,99 - 2,75}{180 - 105} = 0,230, \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \quad (3.11)$$



3.6 pav. BOA koncentracijos reaktoriuje kitimo dinamika ir matematiniai modeliai.

3.6 pav. pavaizduota BOA koncentracijos kitimo laike dinamika. Atliekant ši eksperimentą, naujų nuotekų tiekimo momentu buvo imami du mėginiai, prieš ir po naujų nuotekų tiekimą į reaktorių, todėl tuo pačiu laiko momentu buvo gaunamos 2 BOA koncentracijos. Braižant šį grafiką (3.6 pav.) naudojama šių laiko momentų vidutinė BOA koncentracija. Kreivė padalinta į dvi dalis. Pirmoji dalis parodo BOA koncentracijos kitimą laike, kai tiekiamos naujos neskiestos nuotekos, nuo 0 iki 50 min. Antroji dalis parodo BOA koncentracijos kitimą laike kai nustota tiekti naujas nuotekų porcijas, nuo 60 iki 180 min. Abi kreivės dalys aprašytos matematinio eksponentiniu modeliu. Matematinė modelių kreivės pratęstos dar 60 min. Iš pirmosios kreivės dalies matematinio modelio matyti, kad tiekiant naujas nuotekų porcijas kas 10 min, po 110 min būtų pasiekta ~75 mg/L BOA koncentracija. Iš antrosios kreivės dalies matematinio modelio matyti, kad pilnas teršalų suskaidymas būtų pasiektas po 240 min.

Apskaičiuota, kad pridėdant naujas neskiestų nuotekų porcijas, pašalinama 231 mg BOA. Tai sudaro 98,10 % visos BOA, kuri buvo tiekama į reakcijos kamerą. Valant tik pradines nuotekas būtų pašalinta 79,5 mg BOA. Taigi, pašalintos BOA kiekis padidėja apie tris kartus, nuo 79,5 mg iki 231 mg. Lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO₂ katalizatorių kartu, santykinis BOA skaidymo greitis per pirmąsias 60 min siekia 1,219 mg·L⁻¹·min⁻¹. Nuo 60 iki 105 min santykinis BOA skaidymo greitis sulėtėja apie 1,7 karto iki 0,709 mg·L⁻¹·min⁻¹. Kai BOA koncentracija sumažėja iki 20 mg/L, santykinis BOA skaidymo greitis sulėtėja apie 5 kartus iki

$0,230 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Tai parodo, kad nuotekas naudingiausia yra valyti, kai BOA koncentracija jose yra ne mažesnė nei 20 mg/L .

Gauti rezultatai gali būti panaudoti nuolatinio veikimo nuotekų valymo įrenginio projektavimui. Naudojant nuolatinio veikimo įrenginį, nuotekas reikėtų skiesti tik vieną kartą, todėl būtų sutaupoma švaraus vandens. Naudojant nuolatinio veikimo nuotekų valymo įrenginį galima nuolatos palaikyti optimalias sąlygas. Automatizavus tokio įrenginio veikimą, jo eksploatacija taptų paprastesnė.

IŠVADOS

1. Išanalizavus mokslinės literatūros šaltinius pasirinktas pažangiosios oksidacijos veiksmų ir jų tarpusavio sąveikos tyrimas baldų fabriko pramoninių nuotekų išvalymo efektyvumui, naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO_2 katalizatorių. Kaip išorinis veiksnys, pasirinkta nuotekų pH vertė.
2. Atskirų pažangiosios oksidacijos veiksmų taikymas šioms nuotekoms buvo mažai efektyvus. Naudojant tik UV spinduliuotę, teršalų pašalinta nebuvo. Naudojant ozoną, po 3 valandų pašalinta 9,47 % organinių teršalų, esančių pramoninėse baldų fabriko nuotekose.
3. Didžiausias sinergetinis poveikis pasireiškė lygiagrečiai naudojant ozoną su UV spinduliuote ir TiO_2 katalizatoriumi. Per 3 valandas pašalinta 99,35 % organinių teršalų, pagal bendrąją organinę anglį. Tai yra 10 kartų efektyviau nei naudojant šiuos metodus atskirai ir 2 kartus efektyviau nei naudojant UV spinduliuotę su TiO_2 katalizatoriumi.
4. Didžiausia pH įtaka nustatyta naudojant UV spinduliuotę su TiO_2 katalizatoriumi. Rūgštinėje terpėje pasiekiamas 80 % nuotekų išvalymo efektyvumas, o šarminėje ir neutralioje terpėse nuotekų išvalymo efektyvumas sumažėja 2 kartus iki 40 %. Lygiagrečiai naudojant ozoną, UV spinduliuotę bei TiO_2 katalizatorių kartu, organinių teršalų pašalinimo efektyvumas rūgštinėje terpėje padidėja 1 %, o šarminėje terpėje sumažėja 9 %, lyginant su neutralia terpe. Šiuo metodu apdorojant nuotekas tiek rūgštinėje, tiek šarminėje terpėse pasiekiamas 90 % nuotekų išvalymo efektyvumas, todėl galima teigti, kad nuotekų pH nėra esminis veiksnys nuotekų išvalymo efektyvumui.
5. Nustatyta, kad palaikant ~50 mg/L bendrosios organinės anglies koncentraciją reaktoriuje, bendrosios organinės anglies skaidymo greitis siekia $1,219 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Kai bendrosios organinės anglies koncentracija reaktoriuje yra tarp 50 mg/L ir 20 mg/L, bendrosios organinės anglies skaidymo greitis sumažėja apie 1,7 karto iki $0,709 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Kai bendrosios organinės anglies koncentracija reaktoriuje sumažėja iki 20 mg/L, bendrosios organinės anglies skaidymo greitis sumažėja apie 5 kartus iki $0,230 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

LITERATŪRA

- [1] Nigel W. Arnell. Climate change and global water resources. *Global Environmental Change* [interaktyvus]. 1999, vol. 9, p. 31–49. ISSN: 0959-3780. Prieiga per: doi:10.1016/S0959-3780(99)00017-5
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations. [žiūrėta 2016 metų birželio 18 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>
- [3] Anam Asghar, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2015, vol. 87, p. 826–838. ISSN: 0959-6526. Prieiga per: doi:10.1016/j.jclepro.2014.09.010
- [4] Meng Nan Chong, Ashok K. Sharma, Stewart Burn, Christopher P. Saint. Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralized wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2012, vol. 35, p. 230–238. ISSN: 0959-6526. Prieiga per: doi:10.1016/j.jclepro.2012.06.003
- [5] Kadir Turhana, Ilknur Durukanb, S. Arda Ozturkcana, Zuhul Turgut. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2012, vol. 92, p. 897–901. ISSN: 0143-7208. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2011.07.012
- [6] Jiangning Wu and Huu Doan. Disinfection of recycled red-meat-processing wastewater by ozone. *Chemical technology and biotechnology* [interaktyvus]. 2005, 828–833. ISSN: 1097-4660. Prieiga per: DOI: 10.1002/jctb.1324
- [7] Helen Barndök, Luis Cortijo, Daphne Hermosilla, Carlos Negro, Ángeles Blanco. Removal of 1,4-dioxane from industrial wastewaters: Routes of decomposition under different operational conditions to determine the ozone oxidation capacity. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. 280, p. 340–347. ISSN: 0304-3894. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2014.07.077
- [8] Meng Nan Chong , Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* [interaktyvus]. 2010, vol. 44, p. 2997–3027. ISSN: 0043-1354. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- [9] Irina Stambolovaa, Maria Shipochkaa, Vladimir Blaskova, Alexandre Loukanovb, Sasho Vassilevc. Sprayed nanostructured TiO₂ films for efficient photocatalytic degradation of textile azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [interaktyvus]. 2012, vol. 117, p. 19–26. ISSN: 1011-1344. Prieiga per doi:10.1016/j.jphotobiol.2012.08.006

- [10] M.I. Badawya, F.El. Goharya, M.Y. Ghalyb, M.E.M. Alia. Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation dye. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2009, vol. 169, p. 673–679. ISSN: 0304-3894. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.038
- [11] Seong Hee Kima, Sang Woo Leea, Gye Min Leeb, Byung-Tae Leec, Seong-Taek Yund, Soon-Oh Kim. Monitoring of TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2016, vol. 143, p. 106–114. ISSN: 0045-6535. Prieiga per doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.006
- [12] Gulsad Uslua, Ali Demircib, John M. Reganc. Disinfection of synthetic and real municipal wastewater effluent by flow-through pulsed UV-light treatment system. *Journal of Water Process Engineering* [interaktyvus]. 2016, vol. 10, p. 89–97. ISSN: 2214-7144. Prieiga per doi:10.1016/j.jwpe.2016.02.004
- [13] Rui Xing, Zhongyuan Zheng, Donghui Wen. Comparison between UV and VUV photolysis for the pre- and post-treatment of coking wastewater system. *Journal of Environmental Sciences* [interaktyvus]. 2015, vol. 29, p. 45–50. ISSN: 1001-0742. Prieiga per doi:10.1016/j.jes.2014.10.003
- [14] H. Zangeneha, A.A.L. Zinatizadeha, M. Feizyb. A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O₃/H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [interaktyvus]. 2014, vol. 20, p. 1453–1461. ISSN: 1226-086X. Prieiga per doi:10.1016/j.jiec.2013.07.031
- [15] Harufumi Suzuki, Sadao Araki, Hideki Yamamoto. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering* [interaktyvus]. 2015, vol. 7, p. 54–60. ISSN: 2214-7144. Prieiga per doi:10.1016/j.jwpe.2015.04.011
- [16] F. Omil, D. Méndez, G. Vidal, R. Méndez, J.M. Lema. Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial Technology* [interaktyvus]. 1999, vol. 24 p. 255–262. ISSN: 0141-0229. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00119-7)
- [17] D. Li, Q. Zhu, C. Han, Y. Yang, W. Jiang, Z. Zhang. Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2015, vol. 285, p. 398–408. ISSN: 0304-3894. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.024.

- [18] Martynas Tichonovas, Edvinas Krugly, Arturas Grybauskas, Dalia Jankunaite, Viktoras Racys, Dainius Martuzevicius. Advanced oxidation based treatment of furniture industry wastewater. *Environmental Technology*. 2017.
- [19] G. Visco, L. Campanella, V. Nobili. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* [interaktyvus]. 2005, vol. 79, p. 185 – 191. ISSN: 0026-265X. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018>
- [20] Shimadzu Europa GmbH. TOC – L bendrosios organinės anglies analizatoriaus veikimo principo aprašymas. [žiūrėta 2017 metų kovo 28 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.shimadzu.eu.com/680-%C2%B0c-combustion-catalytic-oxidation-method-measurement-principles>
- [21] Juliano Carvalho Cardoso, Guilherme Garcia Bessegato, Maria Valnice Boldrin Zanoni. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research* [interaktyvus]. 2016, vol. 98, p. 39–46. ISSN: 0043-1354. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>
- [22] Tichonovas M., Krugly E., Račys V., Hippler R., Kaunelienė V., Stasiulaitienė I., Martuzevičius D. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 2013, vol. 229, p. 9 – 19. ISSN 1385 – 8947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2013.05.095
- [23] Pengxiao Liu, Hanmin Zhang, Yujie Feng, Fenglin Yang, Jianpeng Zhang. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 2014, vol. 240, p. 211–220. ISSN: 1385-894. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.057>
- [24] Achisa C. Mecha, Maurice S. Onyango, Aoyi Ochieng, Christoffel J.S. Fourie, Maggy N.B. Mombab. Synergistic effect of UV–vis and solar photocatalytic ozonation on the degradation of phenol in municipal wastewater: A comparative study. *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 2016, vol. 314, p. 116–125. ISSN: 0021-9517. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.06.015>
- [25] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂ induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2007, vol. 141, p. 86–91. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.093>

- [26] Rein Munter. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *ChemInform* [interaktyvus]. 2001, vol. 50, p. 59–80. ISSN: 1522-2667. Prieiga per: DOI: 10.1002/chin.200141291
- [27] A. Özlem Yıldırım, Şermin Gül, Orkide Eren, Erdal Kuşvuran. A Comparative Study of Ozonation, Homogeneous Catalytic Ozonation, and Photocatalytic Ozonation for C.I. Reactive Red 194 Azo Dye Degradation. *CLEAN – Soil, Air, Water* [interaktyvus]. 2011, vol. 39, p. 795–805. ISSN: 1863-0669. Prieiga per: DOI: 10.1002/clen.201000192
- [28] Olga Gimeno, F. Javier Rivas, Fernando J. Beltrán, And María Carbajo. Photocatalytic Ozonation of Winery Wastewaters. *J. Agric. Food Chem* [interaktyvus]. 2007, vol. 55, p. 944–9950. ISSN: 1520-5118. Prieiga per: DOI: 10.1021/jf072167i
- [29] Chia-ChiChanga, ClaireTrinhb, Chun-YuChiuc, Ching-YuanChanga Sheng-WeiChianga, Dar-RenJia, Jyi-YeongTsenga, Chiung-FenChange, Yi-HungChenf. UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [interaktyvus]. 2015, vol. 49, p. 100–104. ISSN: 1876-1070. Prieiga per: <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.001>
- [30] Paola Villegas-Guzman, Javier Silva-Agrede, Oscar Florez, Ana L. Giraldo-Aguirre, Cesar Pulgarin, Ricardo A. Torres-Palma. Selecting the best AOP for isoxazolyl penicillins degradation as a function of water characteristics: Effects of pH, chemical nature of additives and pollutant concentration. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 2017, vol. 190, p. 72 – 79. ISSN: 0301-4797. Prieiga per: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.056>