



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Laura Staskevičiūtė

**PAŽANGIOS OKSIDACIJOS METODŲ KOMPLEKSINIS
PANAUDOJIMAS MAISTO PRAMONĖS NUOTEKŲ GALUTINIAM
VALYMUI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

doc. dr. Viktoras Račys

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**PAŽANGIOS OKSIDACIJOS METODŲ KOMPLEKSINIS
PANAUDOJIMAS MAISTO PRAMONĖS NUOTEKŲ GALUTINIAM
VALYMIUI**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Vadovas

doc. dr. Viktoras Račys

Recenzentas

lekt. I. Radžiūnienė

Projektą atliko

Laura Staskevičiūtė

KAUNAS, 2018



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Laura Staskevičiūtė

Aplinkosaugos inžinerija (621H17001)

„Pažangios oksidacijos metodų kompleksinis panaudojimas maisto pramonės nuotekų galutiniam valymui“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2018 m. gegužės 28 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Lauros Staskevičiūtės, baigiamasis projektas tema „Pažangios oksidacijos metodų kompleksinis panaudojimas maisto pramonės nuotekų galutiniam valymui“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nėra 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 mokėjusi.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

ĮVADAS	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Maisto pramonės nuotekos	14
1.2. Mėsos pramonės nuotekų kiekiai ir koncentracijos	14
1.3. Mėsos pramonės nuotekų valymo metodai	15
2. METODINĖ DALIS	29
2.1. Darbo metodologija	29
2.2. Eksperimento įrangos aprašymas	29
2.3. Eksperimento planas	31
2.4. Tyrimo metu naudoti analizės metodai.....	35
3. REZULTATAI	39
3.1. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimas	39
3.2. Sunkiai skaidžių teršalų daromos įtakos nustatymas.....	47
3.3. Mikrobiologinės taršos tyrimo analizė	51
3.4. Išvalyto vandens cheminiai parametrai	54
IŠVADOS	56
LITERATŪROS SĄRAŠAS	58

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Nuotekų valymo proceso stadijų schema.....	16
2 pav. Riebalų ir BDS priklausomybė nuo skysčio ir oro emulsijos ir nuotekų kiekio.....	21
3 pav. Pažangiosios oksidacijos įrenginys.....	30
4 pav. Eksperimento schema.....	34
5 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (1).....	41
6 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (2).....	42
7 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (3).....	44
8 pav. Išvalytų nuotekų efektyvumo didėjimas nuo pasirinktų sąlygų.....	45
9 pav. Metileno mėlio koncentracijos nustatymas spektrofotometriniu metodu.....	48
10 pav. Sunkiai skaidžių junginių skaidymo eksperimento schema.....	49
11 pav. Sunkiai skaidžių junginių skaidymo dinamikos tyrimas.....	52
12 pav. Po 48 valandų mikroorganizmų kolonijų skaičius lėkštelėje.....	53

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Pramonėje susidarantių mėšos nuotekose užterštumo koncentracijos.....	15
2 lentelė. Mėšinės nuotekų valymo efektyvumai naudojant skirtingus koguliantus.....	19
3 lentelė. Flotatoriaus be cheminio reagentų ūkio (flokulatoriaus) taikymo mėšos perdirbimo įmonėje susidarantioms nuotekoms valyti pavyzdys.....	20
4 lentelė. Flotatoriaus su flokulatoriumi taikymo skerdykloje susidarantių nuotekų išvalymo efektyvumas pagal skirtingus užterštumo parametrus	21
5 lentelė. Mėšos perdirbimo gamyklos Santa Catarina valstijos pradinių nuotekų sudėtis ir išvalymo kiekiai.....	22
6 lentelė. Teršalų šalinimo efektyvumas skirtinguose miestuose, %.....	24
7 lentelė. UAB „Samsono“ mėšinės nuotekų parametrai.....	31
8 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (1)	40
9 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (1)	40
10 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (2)	41
11 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (2)	42
12 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (3)	43
13 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (3)	43
14 lentelė. Mėšinės nuotekų mikrobiologinės taršos tyrimo rezultatai.....	53
15 lentelė. POS išvalyto vandens cheminiai parametrai.....	54

SANTRUMPOS

O₃ – ozonas

UV – ultravioletinė spinduliuotė

TiO₂ – titano oksido katalizatorius

H₂O₂ – vandenilio peroksidas

BOA – bendroji organinė anglis

BDS – biocheminis deguonies suvartojimas

ChDS – cheminis deguonies suvartojimas

POS – Pažangiosios oksidacijos sistema

Staskevičiūtė, Laura. Pažangios oksidacijos metodų kompleksinis panaudojimas maisto pramonės nuotekų galutiniam valymui. *Magistro* baigiamasis projektas. Vadovas doc. dr. Viktoras Račys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos tefakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: aplinkosaugos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *pažangiosios oksidacijos sistema, pramonės nuotekos, antrinis panaudojimas*

Kaunas, 2018. 62 p.

SANTRAUKA

Šiuolaikinėje visuomenėje vis didesnis dėmesys skiriamas apsaugoti mus supančią aplinką nuo taršos. Kiekvienais metais teisės aktuose parodomas didėjantis susirūpinimas dėl nuotekų apdorojimo ir tvarkymo. Nors didžiausi susidariusių nuotekų kiekiai yra paviršiniuose vandenyse, tačiau tyrinėjant nuotekų sudėtį kenksmingiausios yra pramonės nuotekos, į kurių sudėtį įeina ir mėšinių nuotekos. Jų sudėtyje galima rasti tiek biogeninių, tiek mineralinių ir organinių teršalų, taip pat virusų ir ligų platintojų – įvairių mikroorganizmų [1]. Vis labiau kalbama apie tokių nuotekų galutinį išvalymą, kad būtų minimalizuojami suvartoti vandens kiekiai, panaudojus tokias nuotekas antrą kartą.

Eksperimentui atlikti nuotekos buvo imamos iš UAB „Samsonas“ mėšinės. Prieš išleidžiant į aplinką jos yra biologiškai apdorojamos. Tyrimui naudotos skerdyklos nuotekos išleidimo metu, po biologinio valymo. Mėšinės nuotekoms, norint jas realizuoti antrą kartą ir taip minimalizuoti vandens sunaudojimo sąnaudas, vien biologinio apdorojimo nepakanka. Siekiant tokias nuotekas galutinai išvalyti ir norint jas panaudoti pakartotinai, galima pritaikyti sistemai tinkamus pažangios oksidacijos metodus. Buvo išsikeltas šis darbo tikslas – biologiniuose nuotekų valymo įrenginiuose valytų mėsos pramonės nuotekų paruošimas antriniam panaudojimui.

Vykdam tyrimą su pažangios oksidacijos įrenginiu, pagrindiniai kintamieji buvo pasirinktos įrenginio ir keičiamos skirtingos sąlygos ir išbuvimo reaktoriuje laikai. Išvalymo efektyvumui tirti buvo stebima bendrosios organinės anglies mažėjimo tendencija. Optimalus nuotekų tyrimas vykdomas po 2 valandas su kiekviena reaktoriaus sąlyga. Mėginiai imami kas 20 minučių, išvalytų nuotekų efektyvumas nustatomas vertinant bendrosios organinės anglies sumažėjimą. Po nuotekų apdorojimo pažangios oksidacijos įrenginiu išnyksta gelsva spalva ir kvapas, o mikrobiologinė tarša dingsta jau po 20 minučių. Pastebėta, kad nuotekų išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo pažangios oksidacijos skaidymo

trukmės nėra tiesinė – išvalymo efektyvumo padidėjimas stebimas iš pradžių, imant pirmuosius mėginius. Nuotekų išvalymo efektyvumas didėja ilgėjant jų buvimo laikui reaktoriuje, tačiau tarša mažėja tik iki tam tikro laiko ir toliau skaidyti būtų ekonomiškai neefektyvu. Parinktomis reaktoriaus sąlygomis O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2 buvo gautas didžiausias efektyvumas – 75 % pagal bendrąjį organinės anglies (BOA) kiekį.

Staskevičiūtė, Laura. Complex application of advanced oxidation methods for the final cleaning of food industry wastewater Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Viktoras Račys. Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Environmental Engineering

Key words: *advanced oxidation system, industrial waste water, secondary use,*

Kaunas, 2018. 62 p.

SUMMARY

In today's society, an increasing attention is being devoted to protect the environment surrounding us from pollution. Every year there is an increased concern about wastewater treatment and handling shown in the legislation. Although the largest amounts of discharged wastewater are in surface waters, the most polluting wastewater is industrial wastewater, which includes wastewater from meat. Such wastewater contains both biogenic and both mineral and organic pollutants. Also, various microorganisms – viruses and disease distributors [1]. More and more attention is being paid to the final cleaning of such sewage in order to minimize the consumption of water by using such sewage for a second time.

The sewage for the experiment was taken from the UAB “Samsonas” butchery. The wastewater is biologically treated before being released to the environment. The sewage used for the experiment was taken at the time of discharge, after biological treatment. Biological treatment for butchery's wastewater alone is not enough to use them for the second time in order to minimise the usage of water. In pursuance to completely clean such wastewater and to reuse it, it is possible to adapt the advanced oxidation methods suitable for the system. The purpose of this work was to prepare biologically treated wastewater from the meat processing industry for second use.

During the study with an advanced oxidation device, the main variables were selected devices and changed different conditions and periods of extinction in the reactor. In order to study the treatment efficiency, the trend of organic carbon decline was observed. Optimal wastewater analysis is carried out after 2 hours for each reactor condition. Samples are taken every 20 minutes. The efficiency of the treated wastewater is determined by assessing the reduction of total organic carbon. After wastewater treatment with advanced oxidation device, the yellowish color and smell disappears and microbiological contamination disappears after 20 minutes. It has been noticed that the dependence of wastewater treatment efficiency on the progressive oxidation degradation duration is not linear, and an increase in

the efficiency of treatment is observed at the beginning, during the first sampling. The efficiency of wastewater treatment increases with the increase in their residence time in the reactor, however, the pollution decreases only up to a certain time and further degradation would be economically inefficient. In the chosen reactor conditions, O₃, UV, TiO₂, H₂O₂ yielded a maximum efficiency of 75% by total organic carbon (TOC).

ĮVADAS

Pastaruoju metu visuomenėje ypatingas dėmesys skiriamas maisto produktų savybėms, ne išimtis ir mėsos gaminiai. Rinkoje jų yra labai didelis pasirinkimas. Kiekvienais metais pasaulyje suvartojama vis daugiau mėsos, todėl plečiasi ir mėsos perdirbimo pramonė. Be abejo, dėmesys kreipiamas į gaminamos produkcijos kokybę ir į kokybinius rodiklius. Siekiama, kad mėsa ir jos produktai, kuriuos žmonės vartoja maistui, būtų aukštos biologinės vertės ir pasižymėtų geromis technologinėmis bei kulinarinėmis savybėmis. Atsižvelgiant ne tik į kiekybinius, bet ir į kokybinius mėsos produkcijos rodiklius, daugelyje intensyvios žemdirbystės šalių atliekama gyvulių selekcija. Mėsos kokybę apibūdina nemažai mitybinių, biologinių ir technologinių veiksnių [1, 2].

Siekiant apsaugoti mus supančią aplinką ir gamtą nuo susidariusio neigiamo pramonės taršos poveikio, keliami vis aukštesni nuotekų išvalymo reikalavimai. Maisto tvarkymo vietos privalo turėti tvarkingą centralizuotą arba vietinę nuotekų kanalizaciją. Visos nuotekų linijos turi būti taip sukonstruotos, kad galėtų atlaikyti galimas didžiausias apkrovas ir nekiltų pavojaus užteršti maistą, ar geriamąjį vandenį. Buitinė kanalizacija privalo būti efektyviai atskirta nuo gamybinės, kad nekiltų maisto užteršimo pavojaus. Susidariusiose nuotekose gali būti didelė organinių, mineralinių ir biogeninių medžiagų koncentracija, o jose galima aptikti patogeninių mikroorganizmų, galinčių sukelti įvairias ligas. Susidarius tokioms nuotekoms įprastai naudojami biologinio valymo metodai. Griežtėjant aplinkosauginiams reikalavimams, būtina ieškoti naujų ir pažangesnių valymo technologijų, kad jas pritaikius būtų pasiektas dar didesnis nuotekų išvalymo laipsnis, o išvalytas vanduo būtų tinkamas panaudoti dar kartą. Pavyzdžiui, kad juo būtų galima plauti įrangą ar patalpas. Pritaikant antrinį vandens panaudojimą būtų gerokai sumažintos vandens sąnaudos. Variantų, kurie susiję su atliekų, šiuo atveju, nuotekų mažinimu ar pakartotiniu vandens naudojimu, atsiranda palyginti nedaug. Antrinis vandens panaudojimas atvertų galimybes sumažinti vandens sąnaudas, taip labiau prisitaikant prie griežtėjančių aplinkosauginių reikalavimų [2, 4].

Norint pagaminti vieną kilogramą mėsos yra sunaudojama nuo 4325 iki 15 415 litrų vandens [3]. Galutinio produkto sudėtyje rastume tik kelis procentus viso suvartoto vandens kiekio, visa kita dalis patenka į nuotekų srautą. Sprendžiant pagal biocheminį deguonies suvartojimą (toliau – BDS) ir riebalus, mėsos pramonės nuotekų užterštumas yra didelis. Didelė cheminio deguonies suvartojimo (toliau – ChDS), BDS7, riebalų, skendinčiųjų medžiagų tarša tipiška mėsos pramonės nuotekoms. Negalime pamiršti labai svarbių komponentų – bakteriologinės ir nuo sunkiai skaidžių medžiagų atsirandančios

taršos nuotekose. Susidarančių nuotekų kiekiai mėsos perdirbimo pramonėje yra labai nepastovūs ir priklauso nuo to, koks procesas tuo metu vykdomas [3, 4].

Darbo tikslas – biologiniuose nuotekų valymo įrenginiuose valytų mėsos pramonės nuotekų paruošimas antriniam panaudojimui.

Darbo objektas – mėsos pramonės įmonėje susidarančios biologiniu būdu išvalytos nuotekos.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti mėsos perdirbimo pramonės apdorotų nuotekų užterštumo specifikos ir taikomų alternatyvių nukenksminimo technologijų analizę.
2. atlikti technologinius nuotekų valymo tyrimus prototipinėje pažangios oksidacijos sistemoje (POS), veikiant skirtingiems POS veiksmų deriniams.
3. nustatyti sunkiai skaidžių medžiagų skaidymo dėsningumą POS.
4. nustatyti POS daromą įtaką išvalyto vandens likutiniam mikrobiologiniam užterštumui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Maisto pramonės nuotekos

Šiuolaikinėje visuomenėje pramonės sektoriuose viena iš pagrindinių gamybos taisyklių yra pasiekti kuo švaresnę gamybą. Norint saugoti gamtą ir mus supančią aplinką nuo neigiamo pramonės taršos poveikio, keliami vis aukštesni nuotekų išvalymo reikalavimai. Nuolat didėjantis susirūpinimas dėl nuotekų atsispindi ir norminiuose aktuose, kuriuose vis daugiau dėmesio skiriama nuotekų valymo temai [1, 2].

Lietuvoje nuotekos skirstomos į tris pagrindines grupes: pramonės, paviršinės ir buitinės. Pagal savo kiekį buitinės nuotekos daro didelę įtaką paviršiniams vandenims, bet atkreipus dėmesį į nuotekų sudėtį nustatyta, kad pramonės nuotekos yra pavojingiausios dėl jų sudėtyje esančių teršalų. Pramonės, dar kitaip vadinamoms gamybinėms, nuotekoms priskiriamos ir mėsos pramonės nuotekos [1,2].

Mėsos pramonės nuotekose esančių teršalų koncentracija, sprendžiant pagal biocheminį deguonies suvartojimą (BDS) ir riebalus, yra didelė. Didelė cheminio deguonies (ChDS) suvartojimo, BDS7, riebalų, skendinčiųjų medžiagų tarša tipiška mėsos pramonės nuotekoms. Susidarančių nuotekų kiekiai mėsos perdirbimo pramonėje yra labai nevienodi – jie priklauso nuo to, koks procesas tuo metu yra vykdomas ir kiek įmonė gali leisti sutaupyti vandens. Įrangai ar skerdienai plauti sunaudojami kur kas didesni vandens kiekiai nei mėsai perdirbti. Dirbant pamainomis skerdykloje, mėsa pirmiausia turi būti apdorojama (tai gali trukti nuo 8 iki 10 valandų), po to plaunama (nuo 6 iki 8 valandų) [3,4].

1.2. Mėsos pramonės nuotekų kiekiai ir koncentracijos

Mėsos pramonė – svarbi maisto pramonės šaka, nes vaidina reikšmingą vaidmenį susidarant organinės vandens taršai. Jungtinėse Amerikos Valstijose buvo paskaičiuota, kad beveik pusė vartotojų suvartoto vandens yra naudojama galvijams auginti. Mėsos pramonės nuotekos – vienos iš žalingiausių dėl savo organinės sudėties ir jų patekimo į vandens telkinius. Reikšmingiausi aplinkosaugos klausimai, susiję su mėsos perdirbimo pramone, yra vandens naudojimas ir jo užterštumas [3].

Išsamiai išnagrinėjus mėsos nuotekų sudėtį, būtų galima rasti įvairių medžiagų: kraujo, minkštųjų audinių, pašalintų apipjaustymo metu, kaulų, šlapimo ir fekalijų, taip pat gali būti dirvožemio ar šiaudų nuo kailio. Pagrindiniai mėsos nuotekų teršalai – įvairūs ir gana sunkiai skaidomi organiniai junginiai: riebalai, baltymai, esantys tiek kietos, tiek skystos formos. Svarbu paminėti, kad prieš vykdamas

valymo procesą susidariusios nuotekos yra filtruojamos per sietą, kuriame sulaikomi kietieji teršalai. Žinoma, net ir po šio valymo mėsos pramonės nuotekos, lyginant su buitinėmis nuotekomis, gali pasižymėti dideliu BDS bei ChDS rodikliu ir didele azoto bei fosforo koncentracija [3].

Produktyviai realizavus 100 kilogramų mėsos, kraujo gali būti iki 3,2 kilogramų, – tai padidina BDS rodiklio vertę. Be kraujo, BDS koncentraciją didina su skerdykloje apdorotu vandeniu atitekėjęs šlapimas, fekalijos ir riebalai. Azoto ir fosforo koncentracijos augimui didelę įtaką daro išmatos ir šlapimas. Reikia nepamiršti vieno iš svarbiausių nuotekų rodiklių – virusų ir ligų užkratų, tai yra bakteriologinio užterštumo, kuris neatsiejamas nuo nuotekų. Pirmoje lentelėje pateikiama informacija apie pramonėje susidarančioms mėsos nuotekoms būdingą užterštumą (žr. 1 lentelę) [2, 3].

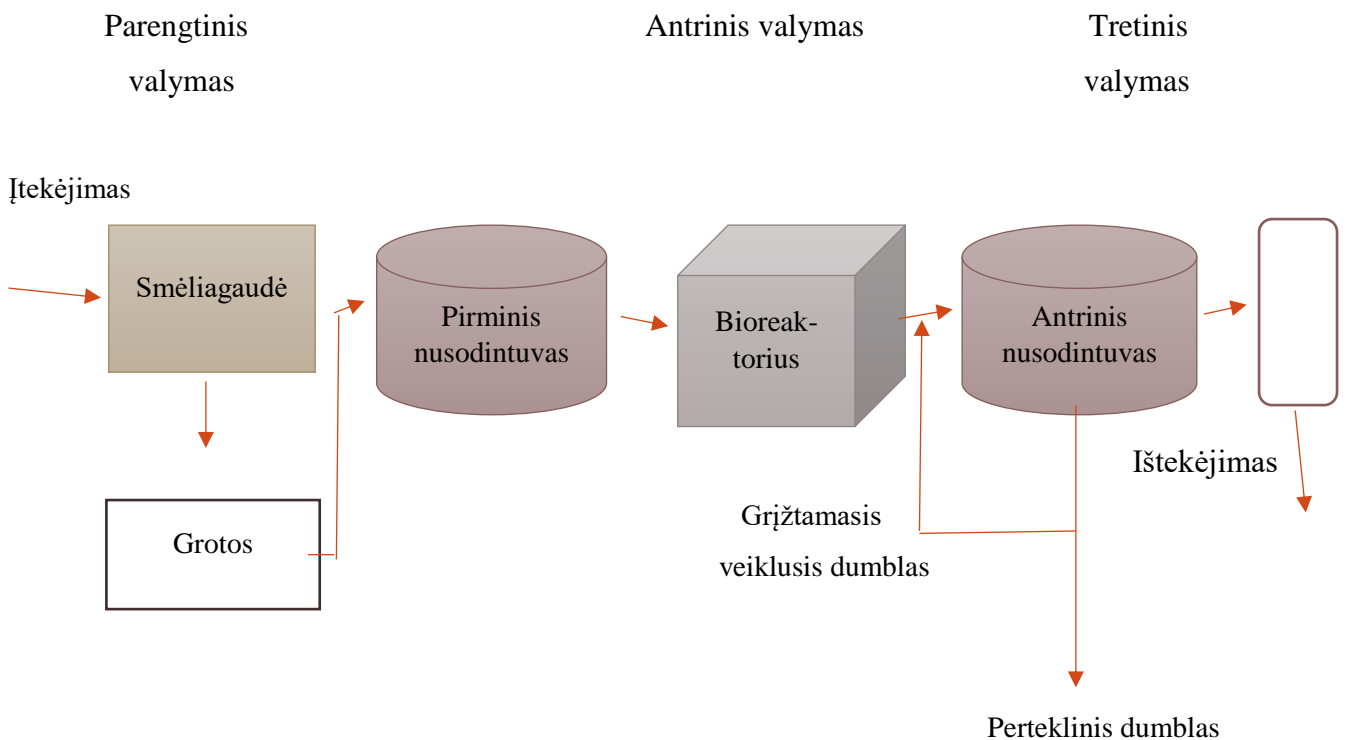
2 lentelė. Pramonėje susidarančių mėsos nuotekų užterštumo koncentracija

Užterštumo rodiklis	Koncentracija, mg/l		Leidžiama koncentracija mg/l
	Intervalas [2, 3]	Vidutinė reikšmė	ES standartai [47]
BOA	70–1200	546	
ChDS	500–15900	4221	125
BDS₅	150–4635	1209	25
Bendrasis azotas	50–841	427	10
Bendrasis fosforas	25–200	50	1
Kietosios dalelės	270–6400	1164	35

1.3. Mėsos pramonės nuotekų valymo metodai

Mėsos pramonė yra vienas iš sparčiausiai augančių sektorių, nes mėsos produktų suvartojimas nuolat didėja, tad ir gamybos procesai tampa intensyvesni. Nuotekoms, susidariusioms apdorojant mėsą, valyti įrengti įrenginiai ir vykdomi procesai panašūs į buitinių nuotekų valymo sistemas. Tokius nuotekų kiekius reikia minimalizuoti, o tai galima padaryti valant nuotekas, kurias po to būtų galima naudoti pakartotinai. Atsižvelgiant į tai, skerdyklose sunaudoti vandens kiekiai būtų kompensuojami perdirbamu vandeniu.

Nuotekų valymo procesas susideda iš *parengtinio, pirminio, antrinio* ir *tretinio* nuotekų valymo grandžių (žr. 1 pav.), kuriuos praėjusios nuotekos išvalomos iki reikiamų koncentracijų [5].



1 pav. Nuotekų valymo proceso stadijų schema [5]

Kanados mokslininkai (Bustillo-Lecompte, C. F., Mehrvar, M., 2015) atliko tyrimą, kurio metu buvo tiriama skerdimo metu susidariusių nuotekų kokybė, poveikis sveikatai ir daroma įtaka aplinkai. Taip pat aptariamos geriausios valymo technologijos ir jų kombinacijos [6].

Didėjantis pasaulio gyventojų skaičius dėl didelio nuotekų kiekio ir netinkamo nuotekų apdorojimo ir išleidimo veikia gėlo vandens kokybę. Tinkamam visuomenės vystymuisi labai svarbu kokybiško vandens tiekimas gyvenamojoje aplinkoje. Mažėjantis gėlo vandens prieinamumas pasaulyje pertvarkė 2008 m. nuotekų valymo tikslus, nuo šalinimo iki pakartotinio naudojimo ir perdirbimo. Atsižvelgiant į vietą, ekonominius išteklius, skirtingų šalių gyvenimo lygį ir vandens kokybės rodiklius, daugelis šalių taiko įvairias vandens technologijas (pažangią oksidaciją, membranas, biologinius reaktorių) ir jų kombinacijas nuotekoms valyti [6, 7, 8].

Mėsos perdirbimo sektoriuje dėl skerdžiamos mėsos apdorojimo ir skerdykloje esančių įrenginių priežiūros susidaro didelis kiekis nuotekų. Mėsos perdirbimo pramonė naudoja 24 % viso gėlo vandens, sunaudojamo maisto ir gėrimų pramonėje [7, 9].

Per pastaruosius tris dešimtmečius pasaulinė mėsos gamyba buvo padvigubinta. Prognozuojama, kad mėsos gamyba nuolat didės (du kartus iki 2050 m.) [9]. Didėjant poreikiui, didėja ir gaminamos mėsos kiekis, todėl nuotekų ir susidariusios taršos kiekis taip pat didėja. Mėsinės nuotekoms valyti naudojami ir biologiniai procesai. Biologinis gydymas yra suskirstytas į anaerobines ir aerobines sistemas. Aerobinės sistemos dažnesnės, nes veikia greičiau nei anaerobinės, kadangi anaerobinėms sistemoms reikia ne tokios sudėtingos įrangos ir nereikia vėdinimo sistemos. Nepaisant to, tiek anaerobinės, tiek aerobinės sistemos turi savo privalumų ir trūkumų [10].

Valymo sistemos prasideda nuo skendinčių dalelių atskyrimo. Tai daroma su skirtingo skersmens sietais. Išskirtiniai rotaciniai filtrai sistemose naudojami norint išvengti užteršimo ir įrangos sugadinimo. Filtrai sulaiko didesnes kaip 0,5 mm daleles. Po pirminio apdorojimo rekomenduojama naudoti fizikocheminius metodus. Naudojant pirminius, antrinius apdorojimus (skirtingus cheminius ir fizikinius technologinius procesus) yra ypač sumažinamas riebalų kiekis – tai gali būti koaguliacija, flokuliacija, elektrokoaguliacija ir membranų technologijos [6, 8].

Membranų technologijos ir procesai gali iš mėsinės nuotekų pašalinti skirtingo dydžio daleles priklausomai nuo membranos porų dydžio. Šie procesai susiję su atvirkštiniu osmosu, nanofiltracija, ultrafiltracija ir mikrofiltracija. Membraniniai procesai vis dažniau naudojami mikroorganizmų, kietųjų dalelių ir organinių medžiagų pašalinimui iš nuotekų [6].

Pažangios oksidacijos procesai – puiki valymo ir dezinfekavimo alternatyva. Naudojant ozoną ozonavimo procesams, kurie naudojami nuotekoms valyti, buvo pasiektas 42 % bendrosios organinės anglies išvalymo efektyvumas. Šis procesas parodo ozono efektyvumą dezinfekuojant nuotekas per 8 min., naudota ozono dozė – 23,09 mg/ml. Vertinant vienos lempos UV/H₂O₂ fotoreaktoriaus procesą valant mėsinės nuotekas buvo pastebėta, kad UV/H₂O₂ apdorojimas buvo efektyvesnis už įprastą UV vien tik pašalinant organines medžiagas. UV/H₂O₂ procesas buvo penkis kartus greitesnis šalinant aromatinius angliavandenilius nei UV [6].

Didžiausias dėmesys per pastarąjį dešimtmetį skiriamas organinėms medžiagoms išvalyti. Siekiant išvalyti mėsinės skerdyklų nuotekas naudojami tiek pavieniai, tiek kombinuoti procesai. Naudojant pažangios oksidacijos įrenginius galima perdirbti nuotekas iki pakankamai aukštos kokybės, o tai leistų jas naudoti pakartotinai.

1.3.1. Parengtinis valymas

Parengtinio nuotekų valymo paskirtis – iš nuotekų pašalinti stambesnes priemaišas (smėlį, tepalus ir riebalus). Šis valymo būdas taikomas kaip parengiamoji nuotekų valymo stadija, kai nuotekos paruošiamos tolimesniam valymui. Pagrindiniai nuotekų parengtinio valymo įrenginiai:

➤ *Grotos* – pirmasis nuotekų valyklos technologinės grandies įrenginys, kuriame pašalinami stambūs nešmenys. Šiuo atveju iš mėsinėje susidariusių nuotekų pašalinamos tokios priemaišos: gyvūninės kilmės kaulų atraižos, sukietėjusios riebalų dalelės, galimi kailio ir ant kailio buvusių šiaudų pėdsakai. Grotos skirtos užtikrinti sėkmingą už jų įrengtų kitų nuotekų valymo įrenginių veikimą ir išvengti nuotekų vamzdžių užsikimšimo. Grotų protarpių dydžio parinkimas priklauso nuo numatomo apdorojimo būdo arba išleidžiamų valytų nuotekų reikalavimų [5, 11].

➤ *Smėliagaudės* – nuotekų valymo įrenginys, įrengiamas už grotų ir skirtas smulkiųjų mineralinių dalelių (daugiausia smėlio ir žvyro) atskyrimui iš susidariusių nuotekų. Skendinčiosios medžiagos sėda daug lėčiau, todėl jos kartu su kitomis nuotekomis gali tekėti į kitus nuotekų valymo įrenginius. Norint išvengti biologiškai neskaidomų organinių medžiagų nusodinimo smėliagaudėse, jos turi būti aeruojamos, įrengiama smėlio plovimo įranga. Smėliagaudės padeda apsaugoti mechaninės įrangos ir siurblių dėvėjimąsi ir sumažina teršalų kaupimąsi latakuose, bioreaktoriuose ir kituose valymo įrenginiuose [12, 13].

➤ *Sietai*. Pagal tai, kokio dydžio daleles norima sulaikyti, pasirenkami sietai su atitinkamo dydžio protarpiais. Norint pasiekti didesnę išvalymo lygį dažniausiai diegiami keletas sietų. Pirmasis sietas sulaikys stambesnes daleles, nes jo protarpių skersmuo gali būti 10–25 mm. Antrasis sietas sulaikys smukesnes daleles, kurios praeina pro pirmąjį sietą, protarpių skersmuo gali būti nuo 3 iki 10 mm. Naudojant parengtinį valymą galima pasiekti 50–75 % efektyvumą [12, 13].

1.3.2. Pirminis valymas

Ši nuotekų valymo proceso grandis dar kitaip vadinama pirminiu nusodinimu, kurio tikslas – atskirti iš nuotekų sėdančiąsias priemaišas (nuosėdas). Pirminiai nusodintuvai – nusodinimo rezervuarai, kuriuose iš parengtinai valytų nuotekų atskiriama dauguma sėdančiųjų medžiagų. Pirminis nuotekų valymas padeda sumažinti įtekančių nuotekų biocheminį deguonies suvartojimą 20–30 %, o SM kiekį –

50–70 %. Pirminio valymo etape mėsinės nuotekoms išvalyti taikomi efektyvūs fizikocheminiai procesai: *koaguliacija, flotacija, flokuliacija* [14].

➤ **Koaguliacija** – procesas, kurio metu naudojant tam tikrus koaguliantus (reagentus) yra šalinamos neištirpusios nestambios priemaišos. Nuotekose naudojami koaguliantai skatina priemaišinius teršalus sukibti (koaguluoti) į stambesnius junginius, kurie veikiami gravimetrinių jėgų gebės sėsti į dugną. Koaguliantai yra aliuminio ir geležies druskos (aliuminio sulfatas $Al_2(SO_4)_3$, geležies (III) chloridas $FeCl_3$, geležies (III) sulfatas $Fe_2(SO_4)_3$ ir kt. Dažniausiai apdorojant nuotekas naudojami koaguliantai yra geležies chloridas ir aliuminio chloridas. Koaguliacijos rūšis, kai esa polimerinis koaguliantas ir susidaro į dribsnius panašios nuosėdos, vadinama flokuliacija [15, 16].

➤ **Flotacija** – procesas, kurio metu smulkios kietosios dalelės perskiriamos naudojant skirtingą medžiagų vilgumą. Nuotekoms valyti flotacijos metu naudojamas oras. Padedant sudarytiems oro burbuliukams yra išskiriamos daugiausiai emulguotos skystos priemaišos, kaip antai riebalai, nafta, aliejai ir kiti produktai. Flotacijos proceso metu didelę įtaką turi oro burbuliukų dydis, kuris svyruoja nuo 30 iki 50 mikronų. Susidarę oro burbuliukai prikimba prie nuotekose esančių priemaišų, teršalų ir juos iškelia į flotatoriaus paviršių, taip išskiriama medžiaga – prisotintas putų sluoksnis. Flotacijos procesas naudojamas pirminiam nuotekų valymui [17].

Flotatorius žymiai pagreitina procesus, vykstančius nusodintuve, – greičiau atskiriamos sėdančios ir išplaukiančios dalelės. Kuo didesnis oro burbuliukų bendras paviršiaus plotas ir kuo didesnis kontakto su išskiriama medžiaga plotas, tuo flotacijos procesas vyksta greičiau [16].

Mokslininkai O. S. Amudaa ir A. Alade atliko tyrimą, susijusį su pramonės nuotekomis. Tyrimo esmė susijusi su nuotekų veikimu apdorojant jas skirtingais koaguliantais. Pirminio apdorojimo metu nuotekos laikomos sėdintuve, po kurio veikiant gravimetrinėms jėgoms kietųjų dalelių koncentracija sumažėja 65 %, o bendrojo fosforo kiekis – 32 %. Mėsinės nuotekas veikiant skirtingais koaguliantais (geležies chloridu, geležies sulfatu, aliuminio sulfatu), išvalymo efektyvumas yra skirtingas. Kaip matome iš pateiktų duomenų (žr. 2 lentelę), optimali koagulianto dozė pasirenkama 750 mg/l [15].

2 lentelė. Mėsinės nuotekų valymo efektyvumas naudojant skirtingus koaguliantus [15]

Rodikliai	Efektyvumas		
	Aliuminio sulfatas	Geležies chloridas	Geležies sulfatas
ChDS	65 %	63 %	65 %
Kietųjų dalelių	34 %	28 %	20 %
Bendras fosforas	45 %	32 %	39 %

Iš pateiktų rezultatų galime daryti išvadą, kad didžiausias efektyvumas gaunamas naudojant aliuminio sulfatą. Su šiuo koaguliantu valant pramonės ir mėsinių nuotekas galima pasiekti aukštą jų išvalymo efektyvumą. Optimali pasirinkto koagulianto dozė – 750 mg/l [15].

Mėsos perdirbimo įmonėje susidaranti nuotekos iš išlyginamosios talpos siurbliu tiekiamos į flotacijos įrenginį, kuriame be cheminių reagentų panaudojimo sumažinama organinių medžiagų koncentracija, atskiriami riebalai. Atliktame tyrime nuotekų kiekis – 10–15 m³/h. Biocheminis deguonies suvartojimas stebimas 7 paras. Susidariusios išplūdės gaunamos sąlyginai sausos, jose lieka 8–9 % sausųjų medžiagų. Išplūdės yra tiekiamos siurbliu į 5 m³ kaupimo talpą. Taikant flotacijos metodą gaunamas aukštas riebalų pašalinimo efektyvumas – 89–90 % (žr. 3 lentelę) [18].

3 lentelė. Flotatoriaus be cheminio reagentų ūkio (flokulatoriaus) taikymo mėsos perdirbimo įmonėje susidarantioms nuotekoms valyti pavyzdys [18]

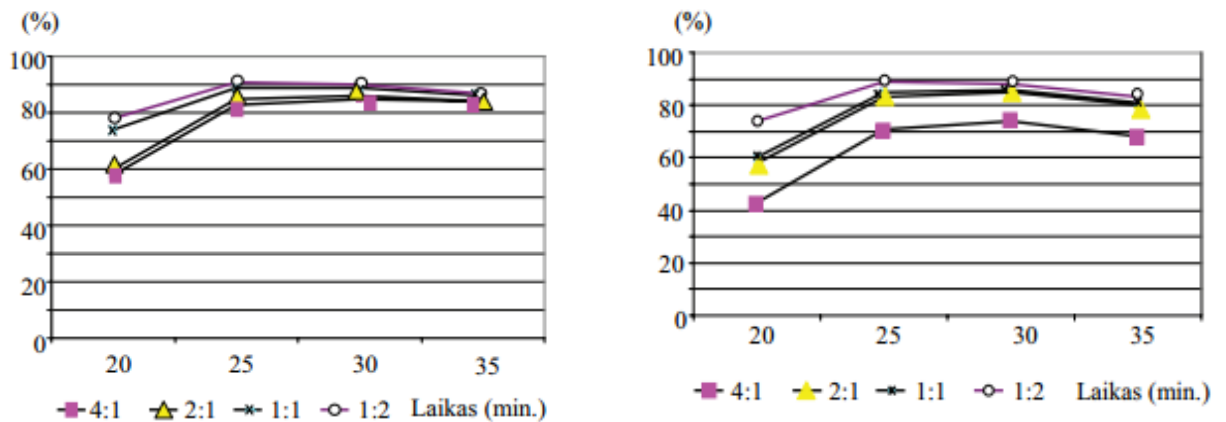
Rodikliai	Nuotekų įtėkis į flotatorių	Nuotekų ištėkis iš flotatoriaus	Nuotekų išvalymo efektyvumas
BDS ₇	3000 mg/l	1200 mg/l	60 %
ChDS	3225 mg/l	690 mg/l	70 %
Riebalai	423 mg/l	38-48 mg/l	89–90 %

Skerdykloje susidarantis nuotekų kiekis (30 m³/h) tiekiamas per grotas, kurių plyšių plotis (tarpas tarp strypų) yra 1 mm. Tokiu būdu iš nuotekų atskiriami didesni nei 1 mm dydžio nešmenys. Pašalinus stambius nešmenis užtikrinamas efektyvesnis flotacijos įrenginio darbas. Biocheminis deguonies suvartojimas stebimas 5 paras, vėliau nuotekos surenkamos siurblinėje. Iš jos mechaniškai apvalytos nuotekos tiekiamos per flokuliatorių į flotatorių. Flokuliatoriuje įterpiamas aliuminio chloridas ir polielektrolitas. Dėl oro burbuliukų susiformavusios flokulės kyla į vandens paviršių ir čia pašalinamos grandikliais. Fizikiniu-cheminiu būdu valytos nuotekos išleidžiamos į buitinių nuotekų valymo įrenginius [18].

4 lentelė. Flotatoriaus su flokulatoriumi taikymo skerdykloje susidarantių nuotekų išvalymo efektyvumas pagal skirtingus užterštumo parametrus [18].

Užterštumas	ChDS	BDS ₅	Skendinčios medžiagos
Išvalymo efektyvumas	$\geq 70 \%$ (nuo $\geq 5000 \text{ mg/l}$ iki $\leq 500 \text{ mg/l}$)	$\geq 60 \%$	$\geq 95 \%$

V. Gerasimovas ir R. Urbanavičius atliko tyrimą, kurio metu naudodami flotacinį metodą tyrė išvalymo efektyvumą. Pirmiausia nuotekos iš rezervuaro tiekiamos į grotas, čia sulaikomi stambieji organiniai mėšos atliekų nešmenys. Tuomet apvalytos nuotekos keliauja į nuotekų rezervuarą, iš kurio siurbliais tiekiamos į flokuliatorių, jame sumaišomos su reagentais (koaguliantu ir flokuliantu) ir nukreipiamos į flotacinę flotatoriaus kamerą. Su valytais nuotekomis sumaišytas oras, 2 minutes laikytas nerūdijančiojo plieno talpykloje, kurioje buvo palaikomas 5 atmosferų slėgis [1].



2 pav. Riebalų ir BDS priklausomybė nuo skysčio ir oro emulsijos ir nuotekų kiekio [1]

Remiantis šiais duomenimis galima teigti, kad optimali nuotekų buvimo flotacinėje kameroje trukmė yra aštuonios minutės. Remiantis bandymo rezultatais, kurie pateikti 2 paveikslėlyje, daroma prielaida, kad ekonominiu ir eksploatacijos požiūriu efektyviau taikyti santykį 2 : 1, kadangi esant tokiam santykiui per trumpesnę laiką išvalomas didesnis nuotekų kiekis ir pasiekiamas 86 % nuotekų valymo efektyvumas [1].

Brazilijos mokslininkai atliko tyrimą: buvo siekiama flotacijos metu palyginti skirtingus koaguliantus. Nuotekos buvo imamos iš Santa Katarinos valstijoje (Pietų Brazilija) esančios mėsos perdirbimo gamyklos, kurios veikla apima mėsos skerdimą ir apdorojimo procesus. Pradinių nuotekų sudėtis ir išvalymas naudojant geležies sulfato koaguliantą pateikiami 5 lentelėje. Naudojami kaip koaguliantai, reagentai buvo geležies chloridas, geležies sulfatas ir geležies aliuminio sulfatas [5].

5 lentelė. Mėsos perdirbimo gamyklos Santa Katarinos valstijoje pradinių nuotekų sudėtis ir išvalymo kiekiai [5]

Rodiklis	Pradinių nuotekų	Geležies sulfato efektyvumas, %
Drumstumas	1000–1200 NTU	52–77
Kietųjų dalelių (KD)	2300–7000 mg/l	99
BDS ₅	1200–1760 mgO ₂ /l	52–77
ChDS	2800–3230 mgO ₂ /l	52–77
Alyvos ir tepalai	820–1050 mg/l	60–99

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima teigti, kad geležies druskas naudojant kaip koaguliantus pasiekiamas aukštas efektyvumo lygis. Naudojant geležies sulfato koaguliantą gaunamas aukščiausias efektyvumas lyginant su kitais geležies chlorido ir geležies aliuminio sulfato koaguliantais. Tačiau naudojant geležies chloridą efektyvumas mažėjo apie 7 %, o mažiausias efektyvumas buvo naudojant geležies aliuminio sulfatą, nes efektyvumas sumažėjo 10 % [5].

1.3.3. Antrinis – biologinis – nuotekų apdorojimas

Biologinis nuotekų valymas remiasi mikroorganizmų savybe ištirpusias organines medžiagas naudoti kaip maisto šaltinį ir mineralizuoti jas savo gyvybinės veiklos proceso metu. Jis skirtas komunalinių ir pramoninių nuotekų užterštumui mažinti. Biologinis valymas istoriškai buvo labiausiai vystomas ir šiuo metu yra plačiausiai naudojamas. Biologinis metodas, kaip ir bet kurie nuotekų valymo metodai, yra naudojamas tam, kad nuotekose esantys organinių ir neorganinių medžiagų kiekiai būtų sumažinti iki priimtinių. Antrinio, biologinio, nuotekų valymo etape išvalymo kokybei pasiekti naudojami aerobiniai ir anaerobiniai mikroorganizmai. Aerobiniai – tokie mikroorganizmai, kurių gyvybinei veiklai reikalingas deguonis, o anaerobiniai – tie, kurie išgyvena be deguonies [13, 19].

Aerotankas – biologiniam aerobinių nuotekų valymui naudojamas įrenginys. Jame vykstant intensyviai aeracijai, kuri reikalinga aerobiniams mikroorganizmams išgyventi, vyksta organinių teršalų skaidymas. Susidarius palankioms sąlygoms (deguonis ir intensyvus maišymas) aerobiniai organizmai gali daugintis naudodami teršalus kaip savo mitybinę terpę, reikalingą gyvybinėms funkcijoms palaikyti. Mikroorganizmai nuotekose esančias organines priemaišas gali suskaidyti iki paprastesnių junginių: nitratų, vandens, anglies dioksido ir kitų [19].

Aerobinei biologinio valymo sistemai nuotekoms valyti yra pasitelktas aktyvusis dumblas. Jo sudėtyje vyrauja tamsios rudos spalvos dribsniai, kurių sudėtyje yra apie 70 % mikroorganizmų ir apie 30 % teršalų priemaišų, palaikančių aktyviojo dumblo gyvybines funkcijas. Mėsos pramonėje teršalų kiekis po parengtinio ir pirminio valymo nėra toks didelis lyginant su labai užterštomis nuotekomis. Mėsos perdirbimo nuotekose pagal ChDS rodiklį randamas 400–1600 mg/l teršalų kiekis, kitose pramoninėse bendrovėse teršalų kiekis gali siekti iki 4000 mg/l ir daugiau. Aerobinis valymas mėsos pramonės nuotekoms dėl nuotekų sudėties yra efektyvesnis nei anaerobinis [19, 20].

Biologinio anaerobinio nuotekų valymo procese nuotekoms valyti taikomi hermetiški įrenginiai. Juose esant anaerobinėms sąlygoms (bedeguoje terpėje) mikroorganizmai organinius teršalus skaido iki anglies dvideginio, metano, sieros vandenilio ir kitų junginių. Anaerobinis procesas dažniau naudojamas pramoninėms nuotekoms valyti, nes šis skaidymo procesas naudojamas nuotekoms su didele teršalų koncentracija. Taikant anaerobinį skaidymą fosforo ir azoto junginių pašalinimas yra žemas, todėl norint išvalyti reikia papildomo valymo [20].

Irano mokslininkai M. Farzadkia, A. F. Vanani ir S. Golbaz atliko tyrimą, susijusį su galvijų skerdyklų nuotekų valymo technologijomis. Šiuo tyrimu norėta įvertinti įvairių tinkamų biologinių valymo įrenginių našumą, efektyvumą ir įvertinti galimybes naudoti nuotekas pakartotinai [14].

Vandens kiekis vienam paskerstam gyvuliui svyruoja nuo 1 iki 1,8 m³, o didžioji dalis yra išleidžiama į kanalizaciją. 80 % viso mėsinėje sunaudoto vandens išleidžiama kartu su nuotekomis. Pakartotinis išvalytų nuotekų naudojimas suteiktų puikias galimybes panaudoti vandenį žemės ūkyje, laistymui, pramoniniams tikslams [14].

Tyrimui buvo imamos nuotekos iš kelių Irano regionų: Ahvazo, Dezfulo, Šuštarų. Kiekvienas miestas sunaudoja skirtingą kiekį vandens: Ahvazas – 120 l vienam gyvuliui per dieną, Dezfulas – 101 l vienam gyvuliui per dieną, o Šuštaras – 139 l vienam gyvuliui per dieną. Ahvaze valymo įrenginiai yra aerobiniai hermetiški įrenginiai, Dezfule naudojami septikai, o Šuštaras neturi valymo įrenginių. Išvalymo efektyvumas pateiktas 6 lentelėje [14].

6 lentelė. Teršalų šalinimo efektyvumas skirtinguose miestuose % [14].

Miestas	Rodikliai				
	BDS ₅	ChDS	Drumstumas	Riebalai	Kietosios dalelės
Ahvaze	94,4	93	78	90,9	98,9
Dezfule	19	20	20	20	40

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad Ahvazo mieste išvalymo efektyvumas yra kur kas didesnis, nes naudojami biologinio valymo įrenginiai yra efektyvesni. Mėsos nuotekoms valyti efektyviau taikomas aerobinis skaidymas ir pasiekta išvalymo kokybė gali lygiuotis su pakartotinio naudojimo vandens reikalavimais.

1.3.4. Pažangios oksidacijos technologijų taikymas pramonės nuotekoms valyti

Noras kuo labiau išvalyti nuotekose esančius teršalus ir priemaišas skatina naujoves bei technologijas. Pažangios oksidacijos metodai sulaukia vis didesnio šios srities specialistų dėmesio ir susidomėjimo. Taikant šiuos metodus organiniai teršalai yra visiškai panaikinami nepernešant į kitą terpę ar nesudarant antrinės taršos – tai pagrindinis privalumas. Kitas labai svarbus privalumas, lyginant su cheminiais ir biologiniais procesais, – nekenksmingumas aplinkai, nes teršalai nėra transformuojami iš vienos fazės į kitą, kaip cheminio nusodinimo, adsorbcijos ar garinimo metu, ir nesusidaro milžiniškų dumblo kiekių, kaip taikant biologinio valymo metodą [21, 22].

Pažangios oksidacijos metu svarbiausia parinkti stipriuosius oksidatorius, pvz., ozoną (O_3) ar vandenilio peroksidą (H_2O_2). Prie oksidatorių tokiuose procesuose dėl didesnio efektyvumo dažnai naudojami katalizatoriai ir UV spinduliūtė. Pažangios oksidacijos būdai gali būti taikomi individualiai, atskirai nuo kitų valymo būdų, taip pat kartu su kitais valymo būdais. Galimos proceso generacijos: UV, H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$, O_3 , O_3/H_2O_2 , TiO_2/UV , $TiO_2/UV/H_2O_2$ [23, 24].

Mėsos pramonėje pažangios oksidacijos metodai nuotekoms valyti naudojami kartu su biologiniu valymu. Organiniai teršalai, kurie po biologinio valymo lieka mikroorganizmų nesuskaidyti, pažangios oksidacijos metu visiškai suskaidomi. Norint pašalinti mikrobiologinę taršą vienas iš geriausių būdų yra naudoti pažangios oksidacijos metodus. Mėsos pramonėje nuotekoms efektyviai valyti naudojamas fotoreaktorius – tai vienas iš pažangios oksidacijos metodų. Fotoreaktoriuje naudojami UV

spinduliai ir vandenilio peroksidas, kuriems veikiant susidaro aktyvus hidroksilio radikalas, oksiduojantis ir skaidantis teršalus [25].

Vokietijoje ir Slovėnijoje buvo atliktas tyrimas, susijęs su mėsos pramonės nuotekų išvalymo efektyvumu naudojant UV spinduliuotę ir UV spinduliuotę kartu su vandenilio peroksidu. Nuotekos tyrimui buvo imtos po biologinio valymo, tuomet jos papildomai buvo apdorotos koaguliantu (geležies sulfatu). Taip paruoštos nuotekos buvo apdorojamos dviem būdais: tik UV spinduliuote ir UV spinduliuote kartu su vandenilio peroksidu. Apdorojant tik UV spinduliuote, reikalingas ilgas laiko tarpas – 600–840 minučių, per jį pasiektas nuotekų išvalymo efektyvumas pagal ChDS rodiklį siekė 31 %. Taikant UV spinduliuotę kartu su vandenilio peroksidu, per žymiai trumpesnę laiką (100 minučių) buvo pasiektas geresnis rezultatas (nuotekų išvalymo laipsnis pagal ChDS rodiklį – 49 %). Abiem atvejais po valymo iš nuotekų buvo pašalinti mikroorganizmai [25, 26].

W. Cao atliko tyrimą – mėsos pramonės nuotekos buvo skaidomos kombinuotoje sistemoje. Iš pradžių nuotekos buvo apdorojamos anaerobiniame bioreaktoriuje (3,8 dienas), vėliau nuotekos – UV/H₂O₂ fotoreaktoriuje (3,6 valandos, vandenilio peroksido dozė – 3,5 mg/h vienam miligramui BOA). Nuotekas apdorojus tokioje sistemoje, išvalymo efektyvumas pagal bendrosios organinės anglies koncentraciją ChDS ir BDS rodiklius buvo atitinkamai 95 %, 98 % ir 97 % [26].

Nuo vandens kokybės priklauso žmonijos sveikata. Įvairios ligos plinta per vandenį, neatitinkantį higienos normų reikalavimų, tačiau toks vanduo vartojamas visame pasaulyje. Nuo per vandenį plintančių ligų kasmet miršta 1,5 milijono žmonių, – tai sukelia vandens užterštumas nuotekomis ir neefektyvus vandens valymas [27]. Vienas iš svarbiausių procesų valant nuotekas yra patogeninių organizmų identifikavimas ir su jais susijusių ligų išsiaiškinimas. Todėl dezinfekavimo procesas yra vienas iš esminių vandens ir nuotekų valymo etapų [28, 29]. Dezinfekcijai dažnai naudojamas chloras. Mokslininkai susirūpinę chloru kaip vėžio sukėlėju, todėl gaminama šalutinių dezinfekcijos produktų. Atlikta daug tyrimų, siekiant rasti naujų metodų vandens dezinfekcijai, siekiant pakeisti dabartinius metodus [30].

Pažangios oksidacijos procesai apima UV/H₂O₂ ir UV, H₂O₂. Hidroksilo radikalas yra labai stiprus dezinfekantas, kuris naikina pavojingus teršalus vandenyje. Tyrimui atlikti pasirenkami parametrai: kontaktinis laikas – 5–60 min., H₂O₂ koncentracija – 0–10000 mg/l. Šiame darbe buvo pasirinktos *B. subtilis* sporos. Vandeninių tirpalų paruošimui naudojamas vandentiekio vanduo. Taip pat imta 4 ml sporų suspensijos [23,27]. Eksperimento metu siekta išskirti *B. subtilis* sporų inaktyvaciją, kurią sukelia oksidaciniai procesai. Analizuojant duomenis dispersijos analizė (ANOVA) parodė, kad svarbūs *B. subtilis* sporų inaktyvacijos veiksniai yra kontakto palaikymo laikas ir vandenilio peroksidas. Tyrimo

rezultatai parodė, kad vien tik vandenilio peroksidas negali paveikti sporų, nes sporų paviršiaus sluoksnis yra kliūtis, o derinant su ultravioletinėje spinduliuotėje esančiais OH radikalais mikroorganizmai buvo naikinami geriausiai [28, 30].

Naudojant UV, H₂O₂ procesą buvo pastebėta, kad po apdoravimo *B. subtilis* sporų sluoksniai ir šerdys buvo pažeisti ir sunaikinti. Struktūriškai analizuojant sporas pastebimas ryškus jų sumažėjimas naudojant UV, H₂O₂ kombinuotąjį procesą. Taigi, UV, H₂O₂ dezinfekcijos efektyvumas prieš *B. subtilis* sporas – optimaliausias dezinfekcijos procesas lyginant su kitais [31].

Išanalizavus straipsniuose gautus rezultatus pastebėta, kad mėsos pramonės nuotekas valant kombinuotomis pažangios oksidacijos ir biologinio valymo sistemomis galima pasiekti aukštą išvalymo laipsnį palyginti mažomis sąnaudomis. Taikant pažangios oksidacijos metodus suskaidomi teršalai, kurių negali suskaidyti mikroorganizmai, nuotekos taip pat yra dezinfekuojamos.

1.3.5. Membranų technologijos pramonės nuotekoms valyti

Membranos gali būti taikomos įvairiuose etapuose: po parengtinio valymo, po biologinio valymo, taip pat gali būti įtvirtinamos ir biologinio reaktoriaus viduje. Membranų technologijos gali būti šios: atvirkštinė osmozė, nanofiltracija, ultrafiltracija ir mikrofiltracija, kuri iš mėsos pramonės nuotekų srauto sugeba pašalinti kietąsias daleles, koloidus ir makromolekules. Skirtingas išvalymo laipsnis priklauso nuo membranų porų dydžio, nes kuo mažesnis porų dydis, tuo didesnis išvalymo laipsnis gali būti pasiektas [6, 32].

Mikrofiltracijos efektyvumą valant mėsos pramonės nuotekas įvertino brazilų mokslininkai. Eksperimento pradžioje nuotekos praleidžiamos ir filtruojamos pro sietus. Jais sugaunamos atitinkamo stambumo priemaišos. Įvykdžius šį etapą, tokios nuotekos gali būti filtruojamos – leidžiamos pro membraną. Po sietų naudojamų membranų porų skersmens dydis siekia 0,090 μm. Filtruojant pro membraną palaikomas 100 kPa slėgis [32].

Apibendrinant galima pasakyti, kad eksperimento rezultatai parodė, jog po membraninio filtravimo kietųjų dalelių nuotekose visiškai nebeliko. Bakteriologiškai nuotekų išvalymo efektyvumas vidutiniškai pasiekia 90 %. Tiriant bendrojo fosforo ir bendrosios organinės anglies efektyvumą, pasiekiami atitinkamai apie 45 %, o cheminio deguonies suvartojimo – 90,63 %. Toks išvalymo efektyvumas parodo aukštą išvalymo lygį, kuris leidžia panaikinti kietąsias daleles nuotekose ir jas gana stipriai bakteriologiškai dezinfekuoti [32].

Vokiečių mokslininkai L. Gürel ir H. Büyükgüngör atliko tyrimą, kurio metu siekė ištirti efektyvumą, susijusį su membraniniu bioreaktoriu valant skerdyklų, mėšinių nuotekų vandenį. Pagrindiniai rodikliai, stebėti šio eksperimento metu, buvo mineralinių medžiagų kiekiai, bendrosios organinės anglies ir cheminio deguonies suvartojimas. Išanalizavus gautus rezultatus pastebėta, kad didžiausias išvalymo efektyvumas pasiektas valant BOA ir ChDS. Pasiektas efektyvumas atitinka 96 %. Organiniai teršalai šalinami geriau nei mineraliniai, kurių pašalinimo efektyvumas siekia nuo 44 iki 65 % [33].

Apibendrinant analizuotus tyrimus galima daryti išvadas, kad, norint pašalinti organinius teršalus, didelį efektyvumą galima pasiekti naudojant įvairius membraninius filtravimo metodus. Taikant membranas iš mėšinės nuotekų galima išvalyti riebalus, kietąsias skendinčias daleles ir dezinfekuoti nuotekas nuo bakterijų. Visų membranų trūkumas, keliantis rūpestį, – tai membranų efektyvumo sumažėjimas dėl jų polinkio užsikimšti kietosiomis dalelėmis. Dėl šios savybės membranos reikalauja papildomos priežiūros ir nuolatinio perplovimo naudojant tam tikrus cheminės paskirties reagentus, kurie užkirstų kelią membranos porų užsikimšimui nuosėdomis.

1.3.6. Tretinis nuotekų apdorojimas, taikomas nuotekoms valyti

Vis didėjanti pasaulinė problema, susijusi su vandens trūkumu ir su didėjančiomis jo kainomis, skatina labiau gilintis į technologijas, kurios padėtų panaudotą vandenį išvalyti ir realizuoti jį dar kartą. Griežtėjantys į paviršinius vandens telkinius išleidžiamų nuotekų reikalavimai sparčiai skatina renovuoti senąsias ir statyti naujas nuotekų valyklas. Vien pirminio ir antrinio valymo nepakanka, todėl po biologinio valymo turi būti integruotas tretinis valymas. Nuotekų valymas yra neatsiejamas nuo standartų, nustatytų nuotekų išvalymo kokybei gerinti. Modernios nuotekų valymo technologijos gali išvalyti nuotekas iki tokio grynumo, kurios savo kokybe atitiktų nuotekas, skirtas antriniam panaudojimui [34].

Tretinis nuotekų valymas yra pažangios technologijos darinys, vykdomas nepasiekus reikiamo efektyvumo po pirminio ir antrinio valymo. Tai galutinis nuotekų valymo etapas, kuris leidžia pasiekti reikiamą išvalymo laipsnį, norint išleisti nuotekas į aplinką. Po tokio pažangaus nuotekų valymo vanduo gali būti realizuojamas antrą kartą, taip minimalizuojant vandens sąnaudas. Toks vandens išvalymo laipsnis atitiktų vandens kokybę ir galėtų būti naudojamas skalavimui, plovimui, technologiniams įrenginiams aušinti bei žemės ūkio paskirties žemei ir kraštovaizdžiams drėkinti [34, 35].

Tretinis nuotekų apdorojimas gali sumažinti nuotekose po pirminio ir antrinio valymo esamą likutinę taršą. Priklausomai nuo reikiamos nuotekų išvalymo kokybės pasirenkamos skirtingos tretinio valymo technologijos (pagal išvalymo galimybes). Dažniausiai taikomi tretinio valymo būdai yra membranos, pažangios oksidacijos metodai, jonų mainų, įvairūs filtrai, flokuliacija ir koaguliacija, taip pat jų kombinacijos [34, 35].

1.4. Apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje analizuojama informacija susijusi su mėsos perdirbimo pramonėje susidarantiomis nuotekomis, jų kiekiu ir užterštumu. Taip pat aptariamos pramonės nuotekų valymo technologijos ir jų pritaikymas mėsos pramonės nuotekoms valyti. Mėsinės nuotekose galima aptikti kraujo, kaulų darinių, fekalijų, šlapimo, minkštųjų audinių, kailio, šiaudų ir kitų priemaišų. Šie nuotekose esantys junginiai yra pagrindiniai komponentai, sudarantys sunkiai skaidžias organines medžiagas. Dėl šių pavojingų junginių atsiranda didelė BDS₅, ChDS, bendrojo azoto ir fosforo koncentracija (žr. 1 lentelę). Buitinių nuotekų kiekiai yra didesni nei pramonės, tačiau pagal savo sudėtį dėl paminėtų teršalų pramonės nuotekos yra kenksmingesnės.

Pramonės nuotekoms valyti vykdoma keletas procesų. Pirmiausia stambiausioms priemaišoms panaikinti iš nuotekų jos leidžiamos pro sietus. Koagulantai ir flokulantai padeda nusodinti koloidines neištirpusias priemaišas. Vėliau nuotekos valomos biologiniame reaktoriuje. Jame esantys mikroorganizmai nuotekose esančius mikroorganizmus suskaido iki vandens ir anglies dioksido. Biologinio reaktoriaus trūkumas yra nepakankamas išvalymo laipsnis ir didelė mikrobiologinė tarša. Galutiniam tokio vandens išvalymui, kad būtų galimybė jį realizuoti pakartotinai mechaniniams procesams (įrangos plovimui, praplovimui ir kt.), reikalingas papildomas nuotekų apdorojimas. Vienas iš tokių metodų gali būti pažangios oksidacijos įrenginys, kuris yra vienas perspektyviausių technologinių įrenginių. Literatūros apžvalgoje aptariami galimo įrenginio taikymo pavyzdžiai, veikimo sąlygos ir galimybės.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Darbo metodologija

Eksperimentui atlikti buvo rastas tiriamasis objektas. Nuotekos naudojamos po biologinio apdorojimo proceso iš mėsos perdirbimo įmonės UAB „Samsonas“. Buvo apgalvota, kokie įrenginiai ir analizės metodai bus naudojami nuotekų išvalymo efektyvumui pagerinti. Sudarytas planas, kiek bandymo metu reikės mėginių ir pakartojimų dėl rezultatų patikimumo. Visi vykdomi veiksmai aprašomi tolimesniuose skyriuose.

2.2. Eksperimento įrangos aprašymas

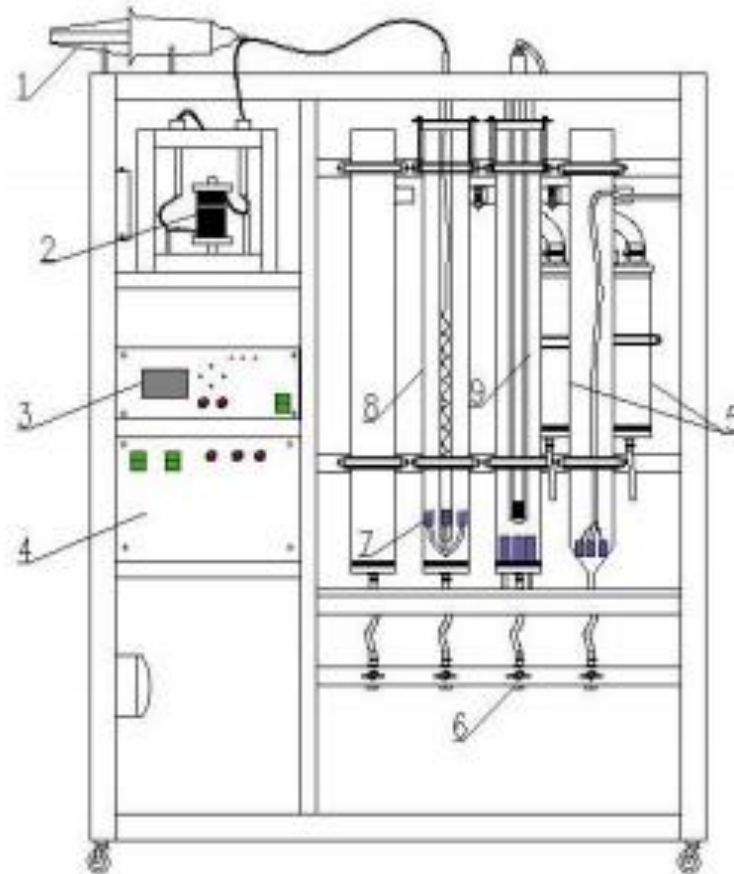
Eksperimentui atlikti reikalinga įranga:

1. Bendrosios organinės anglies analizatorius *Shimadzu TOC-L*;
2. Spektrofotometras *Genesys™ 8*.
3. Pažangiosios oksidacijos įrenginys DBI reaktorių sistema (žr. 3 pav.). DBI reaktoriaus kūrėjas yra doktorantas Martynas Tichonovas. Visą oksidacijos įrenginio sistemą sudaro du reakcijos indai:
 - pirmajame reakcijos inde generuojamas ozonas;
 - antrajame reakcijos inde fotokatalizės būdu susiformavęs ozonas oksiduoja nuotekose esančius teršalus.

Reakcijos indas pagamintas iš stiklinio suformuoto vamzdžio, jo skersmuo – 80 mm, o ilgis – 780 mm. Išorinis elektrodas pagamintas iš kvarcinio vamzdelio, jo skersmuo – 26 mm, ilgis – 680 mm [36].

Pirmasis – centrinis elektrodas su aukštos įtampos generavimu. Šį elektrodą sudaro 10 mm skersmens stiklinis išorinis vamzdelis, o vidus užpildomas 100 g/l natrio chlorido (NaCl) tirpalu. Iš išorės supantįjį elektrodą sudaro 16 mm skersmens kvarcinis vamzdelis, labai laidus UV spinduliuotei. Naudojant aukštos kintamosios įtampos maitinimo šaltinį, yra generuojamas ozonas (4). Tiekti orą į tarpą tarp išorinio ir centrinio elektrodo padeda orapūtė (1). Dėl elektrinio lauko susiformuoja dielektrinis barjerinis išlydis. Minėto išlydžio metu dėl ore esančio deguonies yra gaminamas ozonas. Susidaręs dujų junginys difuzoriais (7) pučiamas į vandeniu užpildytą reakcijos indą. Į antrąjį reakcijos indą, kuris užpildomas nuotekomis, ozonas paduodamas iš pirmojo reakcijos indo [36].

Į UV reaktorių (9) patenka tos dujos, kurios pasišalina iš vandens. Taip pat toje pačioje talpoje yra TiO_2 katalizatorius, pagreitinantis reakciją ir išvalymo efektyvumą. Reikiamo vandens dozavimui naudojamas siurblys, skirtas skysčiams dozuoti. Mėginiams imti yra skirtos vietos ir sukonstruoti vamzdeliai (6), kurie sklendėmis gali būti uždaromi ir atidaromi. Nuotekoms valyti reikalingas peroksido kiekis, paduodamas į UV ir katalizės reaktorių (9), išvirkščiamas švirkštu per mėginių paėmimo vamzdelius (6) [36].



3 pav. Pažangiosios oksidacijos įrenginys: 1 – orapūtė; 2 – transformatorius; 3 – aukštos kintamosios įtampos šaltinis; 4 – skysčio dozavimo siurblys; 5 – putojimo rezervuaras; 6 – mėginių ėmimo vamzdeliai; 7 – keramikinis difuzorius; 8 – DBI /vandens valymo reaktorius; 9 – UV, katalizės reaktorius [36].

2.3. Eksperimento planas

Eksperimento metu nuotekos buvo parsivežamos iš mėsos pramonės perdirbimo įmonės – UAB „Samsonas“. Šios įmonės produkcija prekiaujama visuose Lietuvos prekybos tinkluose, ji eksportuojama ir į užsienio šalis. Naudojamos nuotekos yra iš „Samsono“ skerdyklos, kuri įsikūrusi Striūpių kaime, Šakių rajone. Bendrovėje reikiamas vanduo, naudojamas gamybos proceso metu, gaunamas iš 2 gręžinių, esančių bendrovės teritorijoje. Gręžinių vanduo atitinka visus higienos normos HN 24:2003 reikalavimus. Minėtos įmonės gaminių asortimentas yra su savita gamybos technologija ir būdais, prieskoniais, skonio, aromato savybėmis, kurios įtiko reikiam, daug ko ragavusiam gurmanui. Ši mėsos perdirbimo gamykla gamybos proceso metu užterštą vandenį apdoroja biologiniu reaktoriumi. Eksperimentui naudotos nuotekos prieš parsivežant apdorotos biologiškai pačios įmonės biologiniame reaktoriuje. Keletas bendrovės nuotekų parametrų pateikiami 7 lentelėje.

7 lentelė. UAB „Samsono“ mėsinės nuotekų parametrai

Užterštumo rodiklis	<i>Prieš biologinį išvalymą</i>	<i>Po biologinio išvalymo</i>	<i>Leidžiama koncentracija mg/l [47]</i>
BDS₇	891	3,5	25
Bendrasis azotas	91	8,8	10
Bendrasis fosforas	38	1,4	1
Kietosios dalelės	512	9,4	35
Riebalai	216	5,0	

Biologinio proceso reaktoriuje mėsinės nuotekoms apdoroti vykdomi nitrifikacijos, denitrifikacijos ir sedimentacijos procesai. Kiekvienas etapas vyksta tam tikru metu, tam tikrą laiką ir atlieka reikšmingą vaidmenį apdorojant nuotekas. Nitrifikacija – biologinis procesas, kurio metu amoniakas oksiduojamas iki nitritų, o pastarieji oksiduojami iki nitratų. Procesą sukelia nitritinės ir nitratinės bakterijos, esančios aktyviajame dumble, kurioms reikalingas deguonies kiekis yra tiekiamas pro orapūtę į reaktoriaus apačią. Denitrifikacija – azoto išsiskyrimas iš nitratų, jų irimas dėl deguonies stokos proceso metu. Denitrifikaciją sukelia denitrifikuojančiosios bakterijos, kurioms nereikalingas deguonis.

Biologinio proceso metu nuotekų išbuvimo laikas biologiniame reaktoriuje vykdam nitrifikacijos ir denitrifikacijos procesus – 175 min. Vykdam sedimentacijos procesą aktyviojo dumblo su nuotekomis išbuvimo laikas yra 35 min. Perteklinis dumblo kiekis iš biologinio reaktoriaus pašalinamas tiek, kad likęs dumblo kiekis užimtų 30 % visos biologinės kameros tūrio.

Dumblo perteklius po vykstančių reakcijų ir procesų pašalinamas ir išvežamas į nuotekų valyklą. Kad nitrifikuojančiosios bakterijos palaikytų gyvybines funkcijas, nitrifikacijos proceso metu palaikoma 2–2,5 mg/l deguonies koncentracija. Bendro deguonies suvartojimo kiekis (BDS_5) nuo 1500 mg/l sumažinamas iki 6 mg/l. Tyrimo eigą galima suskirstyti į etapus (žr. 4 pav.).

1. Tyrimo eiga prasideda nuo nuotekų parsivežimo iš UAB „Samsonas“ mėsos perdirbimo bendrovės. Reikalingos nuotekos parsivežamos ekperimento dieną ir naudojamos keliems pakartotiniams bandymams. Parvežtos nuotekos laikomos šaldytuve, kad neprarastų savo rodiklių ir neiškraipytų gautų rezultatų. Nuotekos iš mėsinės imamos po biologinio valymo proceso įvykus pilnai sedimentacijai iš nuskaidrėjusio sluoksnio. Vienu metu parsivežamas nuotekų kiekis yra 50 l, iš kurių vienam bandymui imama 1,6 l.

2. Eksperimentui naudojamas DBI pažangios oksidacijos įrenginys (žr. 3 pav.), naudojamas viso tyrimo metu. Pirmasis DBI reaktoriaus reakcijos indas siurbliu užpildomas vandeniu (1,6 l), antrasis reaktorius užpildomas nuskaidrėjusiomis nuotekomis (1,6 l), atsivežtomis iš mėsinės po biologinio apdorojimo.

3. Užpildžius reaktorių vandeniu ir nuskaidrėjusiomis nuotekomis, ekperimento metu pasirenkama pažangiosios oksidacijos įrenginio nuotekoms valyti galima veikimo variacija. Tyrimas vykdomas keičiant DBI reaktoriaus sąlygas vis kitomis, derinant ir keičiant jas. Nuotekų apdorojimo efektyvumas stebimas penkiomis oksidacinio įrenginio variacijomis:

- nuotekų apdorojimas ozonu (O_3);
- nuotekų apdorojimas ultravioletiniais spinduliais ir ozonu (UV, O_3);
- nuotekų apdorojimas ultravioletiniais spinduliais veikiant katalizatoriumi (UV, TiO_2);
- nuotekų apdorojimas ozonu, ultravioletiniais spinduliais ir veikiant katalizatoriumi (O_3 , UV, TiO_2);
- nuotekų apdorojimas ozonu, ultravioletiniais spinduliais veikiant katalizatoriumi ir vandenilio peroksidu (O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2).

4. Kas 20 min. imami apdorotų nuotekų mėginiai (0 min., 20 min., 40 min., 60 min., 100 min., 120 min. nuo proceso pradžios). Mėginiai imami per vamzdelius, įrengtus kiekviename reaktoriuje,

atidaromus ir uždaromus sklendėmis. Per vieną eksperimentą gaunami 6 mėginiai ir sunaudojama 1,6 l nuotekų.

5. Nuotekų skaidymui, priklausomai nuo pasirinktų variacijų, DBI sistemoje reikalingos šios sąlygos:

- oro padavimo debitas visada palaikomas tas pats – 10 l/min;
- reikalingas vandenilio peroksido (H_2O_2) kiekis (jei jis naudojamas DBI reaktoriuje proceso metu) – 1 ml;
 - katalizatorius (jei jis naudojamas DBI reaktoriuje proceso metu) – TiO_2 ;
 - santykinis prietaiso galingumas valymo metu palaikomas 20 %.

6. Paėmus visus 6 eksperimento nuotekų mėginius, vykdomas jų paruošimas bendrosios organinės anglies koncentracijai juose nustatyti. Bendrasis organinės anglies kiekis (TOC) yra vienas iš svarbiausių vandens taršą apibūdinančių parametrų. Bendruoju atveju, TOC matavimui vandens mėginys yra oksiduojamas. Oksidacijos metu išsiskyrusio CO_2 kiekis yra išmatuojamas ir panaudojamas skaičiavimams.

7. Pasirenkamas sunkiai skaidomas junginys – metileno mėlis. Jis prilygsta į nuotekas galinčiam patekti sunkiai skaidomam junginiui. Metileno mėlis yra ryškios mėlynos spalvos junginys, dėl to galima stebėti sunkiai skaidomos medžiagos pokytį, kai ji apdorojama reaktoriuje.

8. Sudaroma metileno mėlio kalibracinė kreivė. Siekiant sudaryti kalibracinę kreivę, buvo pasiruoštas 100 mg/l motininis tirpalas – jam gauti 100 mg metilo mėlio ištirpinama 1000 ml distiliuoto vandens. Toliau iš motininio tirpalo paruošti 0, 1, 2,5, 5, 10, 15, 20 mg/l koncentracijų tirpalai. Tirpalai gauti paėmus 0, 0,5, 1,25, 2,5, 5, 7,5, 10 ml motininio tirpalo ir praskiedus iki 50 ml. Gauti tirpalai analizuojami naudojant spektrofotometrą *Genesys™ 8 (Thermo Scientific, Didžioji Britanija)*. Metileno mėlis matuojamas esant 670 nm bangos ilgiui. Skaidant dažų molekules esant šiai bangai jos suskyla, sutrūksta, pakinta chromoforinė molekulės dalis ir prarandama pradinė medžiagos spalva.

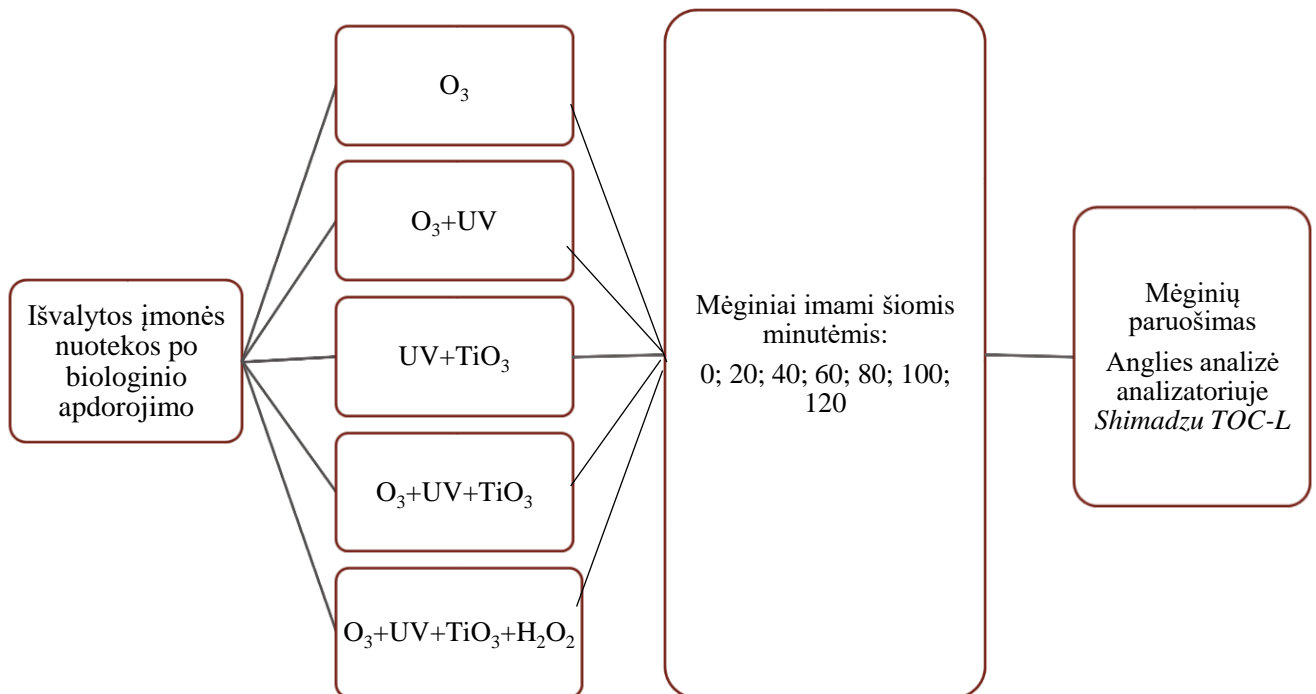
9. Nuotekų su metileno mėliu aeracijai buvo naudojamas aeratorius, kuriame palaikomas 2 l/min oro srautas. Stebimas spalvos pokytis ir aeracijos daroma įtaka nuotekoms valyti.

10. Nuotekų su metileno mėliu skaidymas naudojant pažangiosios oksidacijos įrenginio O_3 , UV, TiO_2 sąlygas. Eksperimento metu pirmasis DBI reaktoriaus reakcijos indas siurbliu užpildomas vandeniu (1,6 l), antrasis reaktorius užpildomas nuskaidrėjusiomis nuotekomis, sumaišytomis su 10 ml metileno mėlio 100 mg/l koncentracijos tirpalu (1,6 l). Imami mėginiai kas 1 min. (0 min., 1 min., 2 min., 3 min., 4 min.) ir stebimas spalvos pokytis. Mėginiai imami per vamzdelius, įrengtus kiekviename reaktoriuje ir atidaromus arba uždaromus sklendėmis.

11. Paimti apdoroti nuotekų su metileno mėliu mėginiai analizuoti HPLC ir spektrofotometru, esant 670 nm bangos ilgiui su 10 mm kiuvete.

12. Vykdomas mikrobiologinis taršos tyrimas (2.4.3.).

13. Vykdomas cheminio deguonies suvartojimo tyrimas (2.4.4.).



4 pav. Eksperimento schema

2.4. Tyrimo metu naudoti analizės metodai

2.4.1. Bendrosios organinės anglies koncentracijos nustatymas mėginiuose

Bendrasis organinės anglies kiekis (TOC, angl. *total organic carbon*), kitaip dar vadinamas BOA kiekiu, yra vienas iš svarbiausių vandens taršą apibūdinančių parametru. Šis rodiklis nusako organinės anglies koncentraciją tam tikrame tiriamajame vandens mėginyje. Bendruoju atveju, matuojant BOA vandens mėginys yra oksiduojamas. Oksidacijos metu išsiskyrusio CO₂ kiekis išmatuojamas ir panaudojamas skaičiavimams [37].

Norint iširti BOA kiekį vandeniniame mėginyje, jis švirkštu suleidžiamas į analizatorių, o ten mėginys sudeginamas platinos katalizatoriumi. Degimo proceso metu palaikoma 680 °C temperatūra. Susidariusi CO₂ koncentracija tokioje aukštoje temperatūroje išmatuojama naudojant detektorius. Vienas iš metodo trūkščių – neorganinės anglies (karbonatų) buvimas mėginyje, todėl prieš analizę vykdomas mėginių paruošimas, kai burbuliuojant įleidžiamos azoto dujos, panaikinančios karbonatus. Eksperimentui naudojamas bendrosios organinės anglies analizatorius *Shimadzu TOC-L (Shimadzu corp., Japonija)* [37].

Mėginiai buvo analizuojami bendrosios organinės anglies analizatoriumi. Prieš juos analizuojant reikia paruošti mėginius. Paruošimas vykdomas taip:

- 10 ml mėginio filtruojama siekiant pašalinti skendinčias daleles;
- nufiltravus mėginį, jis yra parūgštinamas 1 ml sieros rūgšties;
- norint pašalinti neorganinę anglį, pro parūgštintą mėginį burbuliuojant leidžiamos azoto dujos.

Taip paruoštas mėginys toliau analizuojamas bendrosios organinės anglies analizatoriuje *Shimadzu TOC-L (Shimadzu corp., Japonija)*. Rezultatai gaunami mg/l matavimo vienetais.

2.4.2. Dažų koncentracijos nustatymas naudojant spektrometrijos metodą

Dažų koncentracijos nustatymas vyksta, kai ozonas ir aktyvieji radikalai veikia dažų molekules. Dažų dalelės yra skaidomos į mažesnės molekulinės masės organinius junginius. Skaidant dažų molekules jos suskyla, sutrūksta, pakinta chromoforinė molekulinės dalis ir prarandama pradinė medžiagos spalva. Spalvos pokytis vertinamas matuojant tirpalo absorbciją regimosios ir ultravioletinės šviesos

spinduliams. Santykio tarp krintančios šviesos intensyvumo ir šviesos, praėjusios pro tirpalą, intensyvumo dešimtainis logaritmas yra vadinamas tirpalo absorbcija.

Naudota aparatūra tirpalo absorbcijai matuoti buvo spektrofotometras *Genesys™ 8* (*Thermo Scientific*, Didžioji Britanija) ir kvarcinė 1 mm kiuvetė. *Genesys™ 8* – spektrofotometras, kuris laboratorijoms suteikia tikslios kiekybinės analizės rezultatus.

Eksperimento metu nuotekos sumaišomos su pasirinktų dažų (šiuo atveju su metileno mėlio) pagamintu 100 mg/l koncentracijos tirpalu. Vykdoma 1,6 l tiriamųjų nuotekų ir metileno mėlio dažų mišinio aeracija ir oksidacija. Stebimas sunkiai skaidomų teršalų valymo efektyvumas. Įvykdžius tyrimą ir surinkus mėginius, jie analizuojami matuojant absorbcijos reikšmes su individualiai būdinga maksimalios absorbcijos reikšme (λ_{max}). Ji nustatoma pradinio tirpalo skenavimo būdu, kai skenavimo intervalas yra nuo 300 iki 1000 nm. Šiame dažų tyrime naudotas metileno mėlio bangos ilgis – 670 nm.

Tyrimo eiga skaidant mėsinės nuotekas su sunkiai skaidžiais junginiais pavaizduota 10 pav. Skaidant mėsinės nuotekas su metileno mėliu, naudojama pažangiosios oksidacijos įrenginio O₃, UV, TiO₂ sąlyga.

2.4.3. Mikrobiologinės taršos tyrimas

Mikroorganizmai gali būti įvairių ligų ir alerginių reakcijų sukėlėjai. Jų įvairovė lemia skirtingus simptomus ir skirtingą poveikį. Tirti mikroorganizmus vandenyje yra būtinybė. Mikroorganizmams tirti vandens terpėje naudojamas įsėjimo metodas, kai į paruoštas mitybines terpes įsėjami tiriamieji vandens mėginiai. Naudojant tokį metodą pagal užaugusias mikroorganizmų kolonijas galima pamatyti, kiek yra gyvybingų ląstelių.

Tyrimo eiga prasideda nuo optimalių eksperimento sąlygų nustatymo. Nustačius sąlygas gaminama plate count Agar mitybinė terpė, reikalinga mikroorganizmams augti. Tokios terpės paruošimui pasveriami pradinė terpė supilama į kolbą ir užpilama distiliuotu vandeniu, kuriame kaitinant ištirpinama vandens vonelėje. Toliau terpė autoklavuojama, esant 1 atmosferos slėgiui ir 120 °C temperatūrai, procesas vyksta 30 min. Paruošta terpė po autoklavo yra išpilstoma po 20 ml į jau paruoštas, sterilias Petri lėkšteles. Lėkštelėse esančiai terpei sustingus jos apverčiamos ir įstatomos į termostatą, taip laikoma 20–21 °C temperatūroje, kad būtų išgarintas kondensacinis vanduo.

Mėginius prieš įsėjant reikia praskiesti, jei bakterijų skaičius nešvariame vandenyje yra labai didelis. Taip matomi tikslesni duomenys. Skiedimui naudojami mėgintuvėliai yra sunumeruojami ir užpildomi 9 ml sterilaus vandens. Sterilia pipete imama 1 ml tiriamo vandens ir pernešama į mėgintuvėlį

Nr. 1 su 9 ml sterilaus vandens (praskiedimas bus 1 : 10). Sumaišius mėgintuvėlio turinį, nauja sterilia pipete imamas 1 ml iš mėgintuvėlio Nr. 1 ir pernešama į mėgintuvėlį Nr. 2 (praskiedimas 1 : 100) ir t. t. Atvirų telkinių vandenį reikia skiesti ne mažiau kaip 1 : 1000.

Paimama sterili pipetė ir vykdomas sėjimas. Paimtas vanduo pipete lašinamas į sterilią lėkštelę. Vėliau ant mitybinės terpės paviršiaus užpilama 1 ml ir taip kartojama tris kartus. Po 48 valandų inkubacinio periodo termostate galima skaičiuoti bakterijų kolonijas. Svarbiausia, kad kolonijų skaičius, esantis lėkštelėje, neviršytų 500, kitu atveju skaičiuoti nebereikia ir galima teigti, kad mikroorganizmai auga masiškai.

2.4.4. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas

Cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) tyrimas parodo deguonies kiekį, reikalingą suoksiduoti vandeniliui, azotui, o ne tik organinėms medžiagoms. ChDS rodiklis išreiškiamas deguonies kiekiu, reikalingu organinėms medžiagoms, esančioms vandens mėginyje, galutinai suoksiduoti iki mineralinių komponentų. Pagrindinis reagentas, reikalingas oksidavimui, – kalio bichromatas ($K_2Cr_2O_7$). Procesas vyksta veikiant kalio bichromatui esant sieros rūgštyje ir dalyvaujant katalizatoriui – sidabro sulfatui [38].

Tyrimo atlikimo eiga prasideda nuo 10 ml mėginio (jeigu nėra reikalingas skiedimas). Jis gerai sumaišomas arba kitaip homogenizuojamas ir supilamas į karščiui atsparią kolbą. Įpilamas kalio bichromato tirpalo kiekis yra 5 ml. Vėliau į sumaišytą tirpalą pilama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties, kurioje yra ištirpinta sidabro sulfato. Mišinys kaitinamas mineralizatoriuje 2 valandas 150 °C temperatūroje. Mėginys konservuojamas sieros rūgštimi tuo atveju, jei analizės negalima atlikti tuo momentu. Atvėsus mišiniui mėginys pilamas į titravimo kolbą kartu su 45 ml distiliuoto vandens, įlašinama feroino indikatoriaus ir filtruojama 0,12 M amonio-geležies sulfato (moro druskos) tirpalu. Šio filtravimo metu neutralizuojamas organinių medžiagų oksidacijai nesunaudotas kalio bichromatas. Rezultatai gaunami mgO_2/l matavimo vienetais. Bichromatinė oksidacija ($ChDS_{Cr}$) apskaičiuojama pagal formulę [38]:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) * c * 8000}{V_0}; \quad (2)$$

V_1 - moro druskos tirpalo tūris, sunaudotas tuščiajam mėginiui (tik distiliuotas vanduo) filtruoti (ml);

V_2 - moro druskos tūris, sunaudotas mėginiui filtruoti (ml);

c - moro druskos koncentracija (0,12 M);

V_0 - mėginio tūris (ml).

3. REZULTATAI

3.1. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimas

Eksperimento metu buvo keičiamos pažangiosios oksidacijos įrenginio nuotekoms valyti galimos veikimo variacijos. Buvo keičiamos šios sąlygos:

- nuotekų apdorojimas ozonu (O_3);
- nuotekų apdorojimas ultravioletiniais spinduliais ir ozonu (UV, O_3);
- nuotekų apdorojimas ultravioletiniais spinduliais veikiant katalizatoriumi (UV, TiO_2);
- nuotekų apdorojimas ozonu, ultravioletiniais spinduliais ir veikiant katalizatoriumi (O_3 , UV, TiO_2);
- nuotekų apdorojimas ozonu, ultravioletiniais spinduliais veikiant katalizatoriumi ir peroksidu (O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2)

Tyrimo metu buvo išmatuota bendrosios organinės anglies (BOA) koncentracija pradiniam mėginyje (C_0) ir mėginiuose, kurie buvo imami praėjus 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 minučių po išbuvimo pažangiame oksidacijos įrenginyje. Iš gautų duomenų apskaičiuotas nuotekų išvalymo efektyvumas, kuris skaičiuojamas taip:

$$\text{Efektyvumas, \%} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Čia: C_0 – bendrosios organinės anglies koncentracija pradiniam mėginyje, mg/l

C – bendrosios organinės anglies koncentracija tiriamajame mėginyje, mg/l

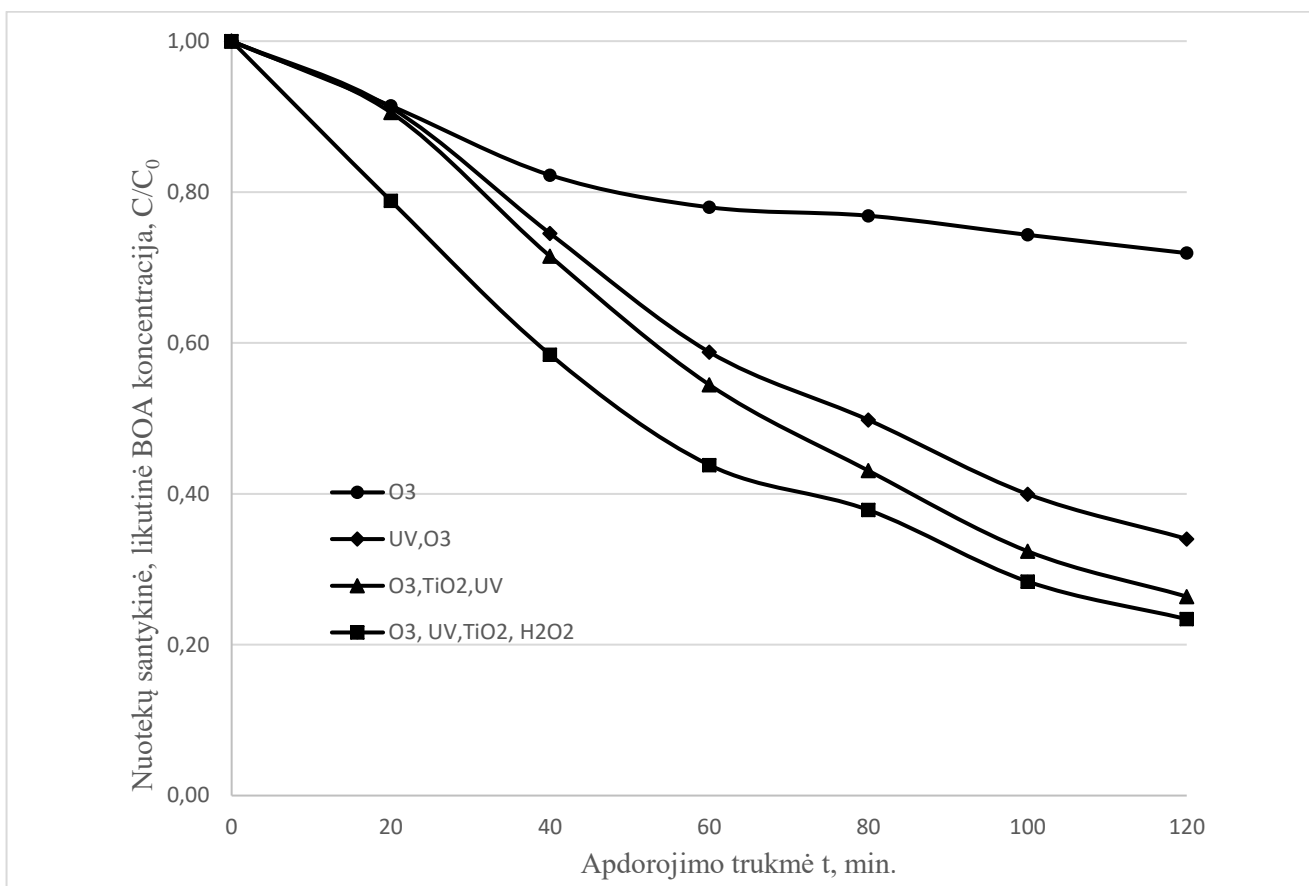
Buvo atliekami eksperimento pakartojimai, kurių gauti rezultatai pateikiami 7–9 lentelėse ir 5–7 paveiksluose. Iš pateiktų rezultatų vykdoma rezultatų analizė.

8 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (1)

	Nuotekų santykinė, likutinė BOA koncentracija, C/C₀			
Apdorojimo trukmė t, min.	O₃	UV, O₃	O₃, UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂, H₂O₂
0	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,91	0,91	0,91	0,79
40	0,82	0,75	0,71	0,58
60	0,78	0,59	0,54	0,44
80	0,77	0,50	0,43	0,38
100	0,74	0,40	0,32	0,28
120	0,72	0,34	0,26	0,23

9 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (1)

	Nuotekų išvalymo efektyvumo reikšmės pagal BOA, %			
Apdorojimo trukmė t, min.	O₃	UV, O₃	O₃, UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂, H₂O₂
0	0	0	0	0
20	9	9	9	21
40	18	25	29	62
60	22	41	46	56
80	23	50	57	62
100	26	60	68	72
120	28	66	74	77



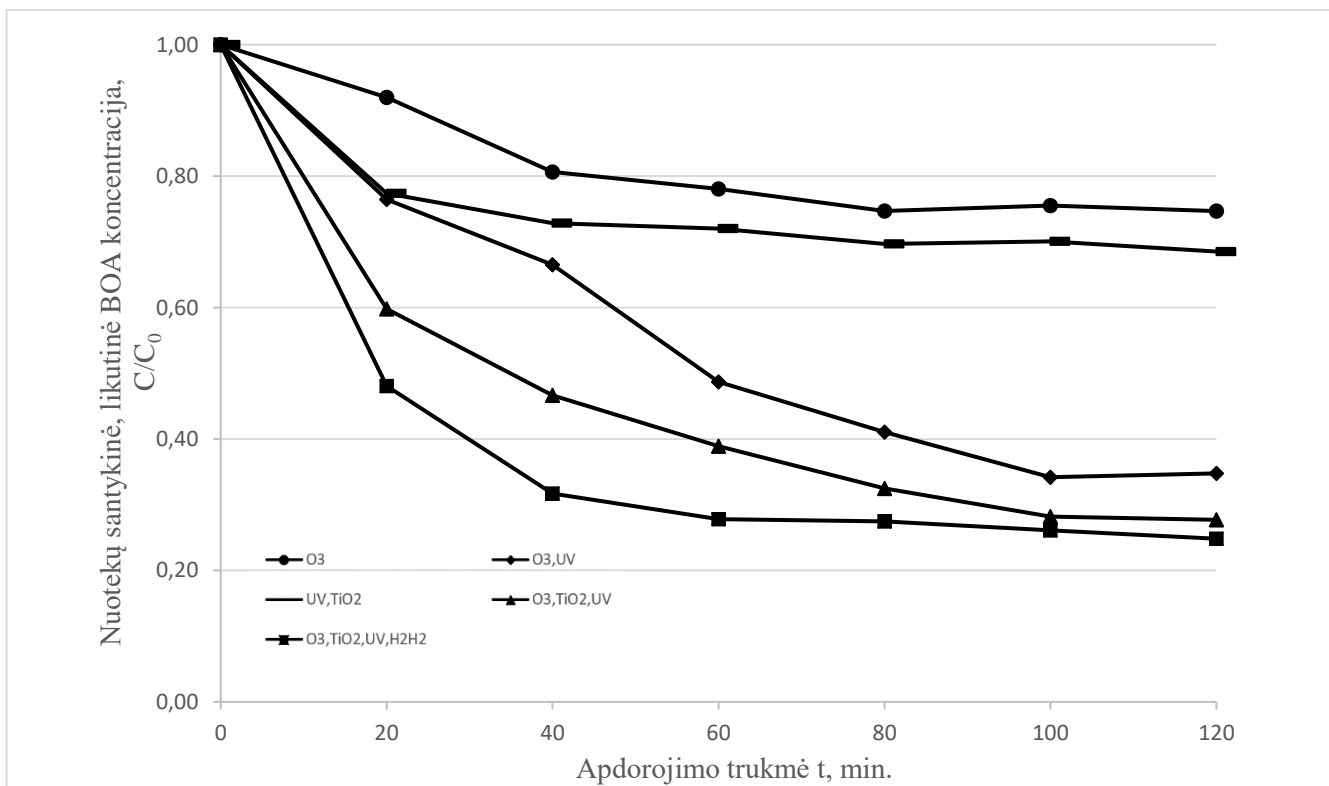
5 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (1)

10 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (2)

Apdorojimo trukmė t, min.	Nuotekų santykinė, likutinė BOA koncentracija, C/C ₀				
	O ₃	UV, O ₃	UV, TiO ₂	O ₃ , UV, TiO ₂	O ₃ , UV, TiO ₂ , H ₂ O ₂
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,92	0,76	0,77	0,60	0,48
40	0,81	0,67	0,73	0,47	0,32
60	0,78	0,49	0,72	0,39	0,28
80	0,75	0,41	0,70	0,33	0,27
100	0,76	0,34	0,70	0,28	0,26
120	0,75	0,35	0,69	0,28	0,25

11 lentelė Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (2)

Apdorojimo trukmė t, min.	Nuotekų išvalymo efektyvumo reikšmės pagal BOA, %				
	O ₃	UV, O ₃	UV, TiO ₂	O ₃ , UV, TiO ₂	O ₃ , UV, TiO ₂ , H ₂ O ₂
0	0	0	0	0	0
20	8	24	23	40	52
40	19	33	27	53	68
60	22	51	28	61	72
80	25	59	30	67	73
100	24	66	30	72	74
120	25	65	31	72	75



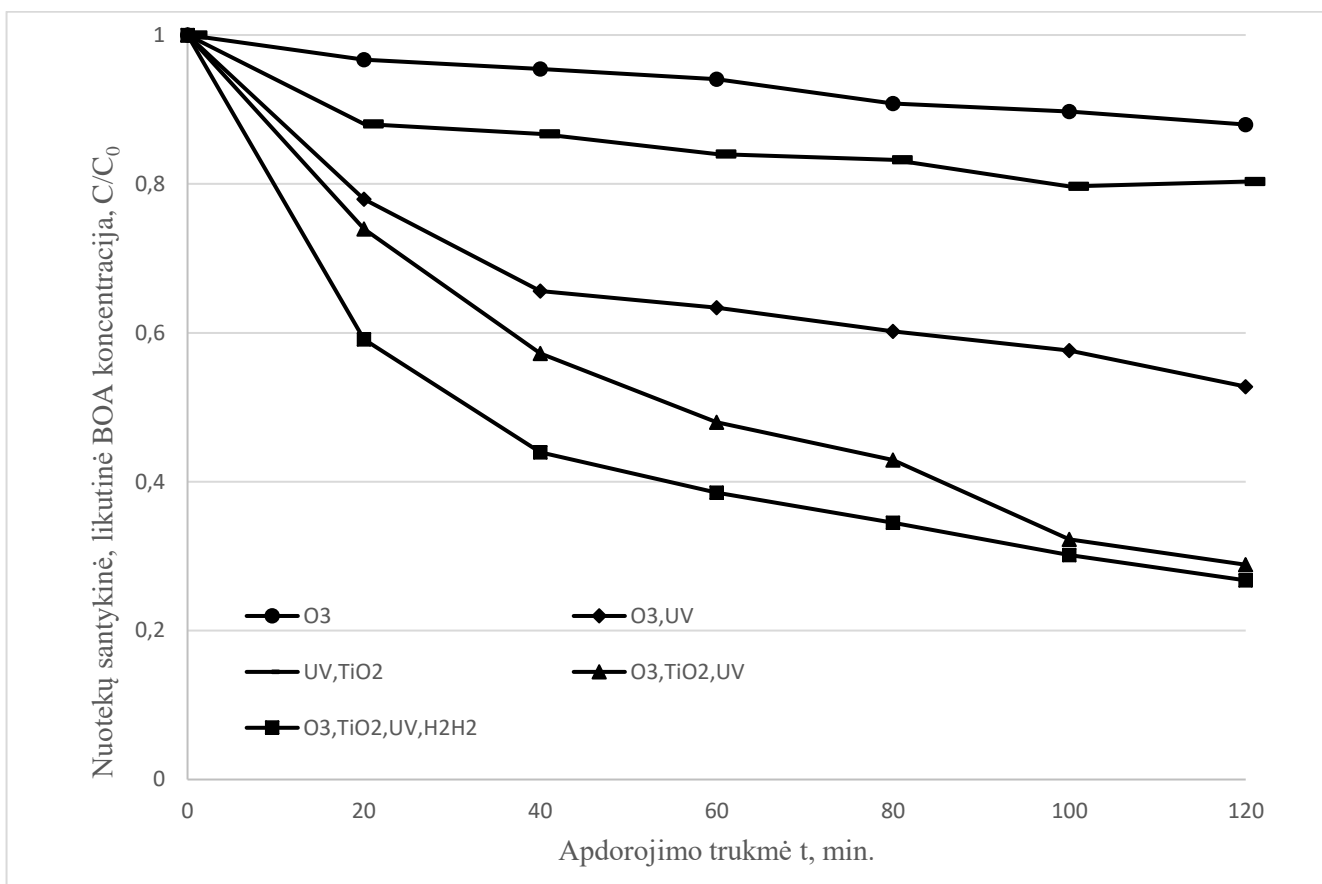
6 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (2)

12 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų tyrimo rezultatai (3)

	Nuotekų santykinė, likutinė BOA koncentracija, C/C₀				
Apdorojimo trukmė t, min.	O₃	UV, O₃	UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂, H₂O₂
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,97	0,78	0,88	0,74	0,59
40	0,95	0,66	0,87	0,57	0,44
60	0,94	0,63	0,84	0,48	0,39
80	0,91	0,60	0,83	0,43	0,34
100	0,90	0,58	0,80	0,32	0,30
120	0,88	0,53	0,80	0,29	0,27

13 lentelė. Skirtingų pažangios oksidacijos metodų efektyvumo tyrimo rezultatai (3)

	Nuotekų išvalymo efektyvumo reikšmės pagal BOA, %				
Apdorojimo trukmė t, min.	O₃	UV, O₃	UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂	O₃, UV, TiO₂, H₂O₂
0	0	0	0	0	0
20	3	22	12	26	41
40	5	34	13	43	56
60	6	37	16	52	61
80	9	40	17	57	66
100	10	42	20	68	70
120	12	47	20	71	73



7 pav. Skirtingų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų efektyvumo tyrimo rezultatai (3)

Eksperimento metu buvo keičiamos pažangiosios oksidacijos įrenginio nuotekoms valyti galimos veikimo variacijos. Veikiant 1,6 l nuotekas skirtingomis pažangios oksidacijos įrenginio sąlygomis, mėginiai imami kas dvidešimt minučių apie dvi valandas. Gauti rezultatai naudojant skirtingas sąlygas suvedami į duomenų lenteles (žr. 7–9 lenteles). Išanalizavus gautų susistemintų duomenų lenteles, vėliau buvo braižomi grafikai. Nuotekų apdorojimo rezultatams pateikti naudojama nuotekų išvalymo efektyvumo reikšmių BOA, C/C_0 grafinė priklausomybė nuo apdorojimo trukmės (120 min.).

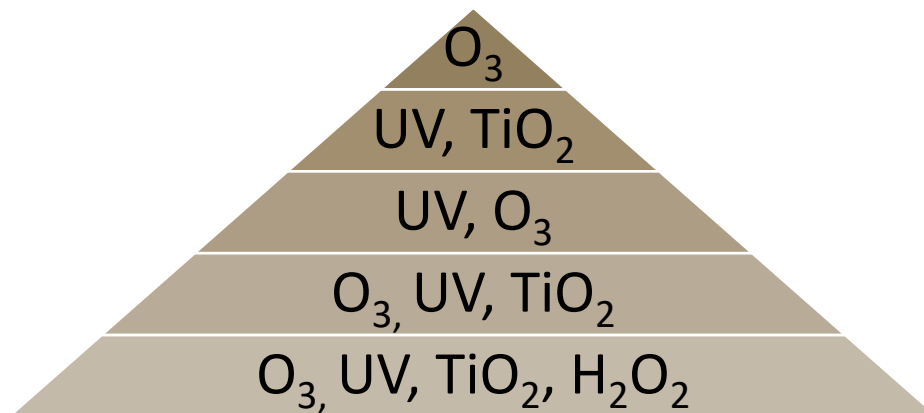
Iš pateiktų rezultatų taip pat matyti, kad nuotekos yra valomos visomis pažangios oksidacijos įrenginio sąlygomis, tik skirtingu efektyvumu. Pastebimas didžiausias atotrūkis tarp valymo naudojant tik ozoną (O_3) ir nuotekas apdorojant ozonu, ultravioletiniais spinduliais, veikiant katalizatoriumi (O_3 , UV, TiO_2) bei naudojant ozoną, ultravioletinius spindulius veikiant katalizatoriui ir vandenilio peroksidui (O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2).

Nuotekų skaidymo efektyvumas gerėja ilgėjant pažangios oksidacijos įrenginyje išbuvimo trukmei. Pateikti rezultatai atspindi nuotekų išvalymo efektyvumą esant skirtingoms pažangios

oksidacijos įrenginio reaktoriaus sąlygomis. Tyrimo metu nuotekos naudojamos po biologinio valymo. Eksperimento pakartojimai vyko trimis skirtingais laikais. Nevienodą nuotekų veikimą galima paaiškinti tuo, kad biologinis procesas ir pažangios oksidacijos procesas yra sunkiai kontroliuojamas ir priklauso nuo nuotekų užterštumo. Kadangi eksperimentų metu nuotekos buvo imtos skirtingu laiku, jų užterštumas buvo nevienodas, taigi, galėjo turėti įtakos duomenų nuokrypiams.

Analizuojant grafines priklausomybes pastebima, kad nuotekas apdorojant tik ozonu matomas neryškus pakitimas. Po dviejų valandų apdorojimo ozonu išvalymo efektyvumas pagal bendrosios organinės anglies kiekį vidutiniškai sumažėja 18 %. Didžiausias išvalymo efektyvumas pasiekiamas nuotekas apdorojant ozonu, ultravioletiniais spinduliais, veikiant katalizatoriumi ir peroksidu (O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2). Naudojant šias sąlygas, mėsinės nuotekų išvalymo efektyvumas yra didžiausias, matomi ryškiausi pokyčiai jau po pirmųjų dvidešimties minučių (pirmajame mėginyje). Atlikus eksperimentus ir seriją pakartojimų, efektyvumas pagal bendrosios organinės anglies kiekį gaunamas 75 %. Toks galutinis nuotekų valymas jas išgryninant leistų vandenį naudoti pakartotinai mechaniniams bendrovės tikslams, taip minimalizuojant suvartojamo vandens kiekį.

Nagrinėjant likusias eksperimento sąlygas pastebima, kad įvykdžius pakartojimus vidutiniškai išvalymo efektyvumas nėra pasiekiamas toks aukštas, kaip naudojant O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2 . Kitų sąlygų naudojimas negali užtikrinti tokio aukšto efektyvumo. Naudojant sąlygą O_3 , UV, TiO_2 , H_2O_2 , išvalytą nuotekų vandenį būtų galima realizuoti antrą kartą mechaniniams poreikiams tenkinti. Išvalytų nuotekų efektyvumo didėjimas nuo pasirinktų pažangios oksidacijos įrenginio sąlygų pateikiamas 8 paveiksle.



8 pav. Išvalytų nuotekų efektyvumo didėjimas priklausomai nuo pasirinktų sąlygų

Iš gautų rezultatų, pateiktų grafikuose, galima pamatyti, kad nuotekų išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo pažangios oksidacijos skaidymo trukmės nėra tiesinė – didesnis išvalymo efektyvumo padidėjimas stebimas iš pradžių, imant pirmuosius mėginius. Nuotekų išvalymo efektyvumas didėja ilgėjant jų buvimo laikui reaktoriuje, tačiau tarša mažėja tik iki tam tikro laiko ir toliau skaidyti būtų ekonomiškai neefektyvu. Taip pat eksperimento metu naudojant pažangios oksidacijos įrenginį pastebėta, kad nuotekose nebelieka nemalonaus kvapo ir gelsvos spalvos (būdingų požymių).

Singapūre pakartotinai naudojamas vanduo sudaro 30 % viso vandens kiekio. 2017 m. Pasaulinės vandens dienos tema – nuotekos, kurios gali būti apibrėžiamos kaip vanduo, kurio kokybė pablogėjusi dėl žemės ūkio, pramonės veiklos arba buityje sunaudoto vandens [40]. Klimato kaita, susijusi su vandens kokybe, kelia grėsmę iki keturių milijardų žmonių. Atsižvelgiant į šias aplinkybes reikia imtis veiksmų, kad galėtume apsvarstyti galimybę perdirbti vandenį [39, 40].

Singapūro gyventojai susiduria su dideliais iššūkiais: trūksta žemės ir gamtinių išteklių, labai urbanizuotos vietovės, tankiai apgyvendintos teritorijos. Singapūre vandens trūkumas yra toks pat, kaip ir kitose panašiose šalyse: Libijoje, Jordanijoje, Sudane ir kt. [41]. Susiklosčius tokioms aplinkybėms pradėta ieškoti pakartotinio vandens naudojimo galimybių. Derinant aplinkosauginius reikalavimus su vandens saugumu ir jo pakartojamumo klausimais, buvo priimta būtinybė perdirbti vandenį norint jį panaudoti pakartotinai [39, 40].

Singapūre buvo priimtas labai centralizuotas požiūris į nuotekų valymą ir pakartotinai naudojamą vandenį. Tokį valymą sudaro: pirminis nusodintuvas, aktyvusis dumblas, mikrofiltracija, ultrafiltracija, atvirkštinis osmosas ir ultravioletinė spinduliuotė, vadinama UV dezinfekcija. Šis valymo metodas yra be jokių naujų teršalų, metalų, druskų, virusų ar kitų mikroorganizmų [39]. Jis leidžia naudoti panaudotą vandenį antrą kartą ir atspindėti aplinkosaugos tvarumo požiūrį. Pakartotinio vandens valymo svarba pripažinta visame pasaulyje, todėl reikia ir toliau plėtoti vandens valymo ir pakartotinio naudojimo galimybes technologijas [40].

Brazilijos mokslininkai atliko tyrimą, kurio metu siekė išvalyti užterštą nuotekų vandenį, kad jį būtų galima panaudoti pakartotinai. Išvalytų nuotekų efektyvumas turi būti labai didelis, ypač tose srityse, kur jo naudojimas bus tiesiogiai susijęs su žmogumi. Eksperimentui vykdyti buvo priimamos tokios reaktoriaus sąlygos: UV; H₂O₂, UV; TiO₂, UV; H₂O₂, UV, TiO₂; H₂O₂. Pakartotiniai bandymai buvo atliekami naudojant 2,0 l reaktorių, pritaikytą veikti vis naujomis sąlygomis. Bandymai buvo atliekami tris kartus po 2 valandas. Mėginiai imami praėjus 0, 20, 40, 60, 90, 120 minučių. Mėginiai

surinkti ir laikomi kambario temperatūroje, tamsoje, kad vėliau būtų galima stebėti ir ištirti bakteriologinį užterštumą [42].

Iš gautų rezultatų pastebėta, kad vykdant procesą ultravioletiniais spinduliais, veikiant katalizatoriumi ir peroksidu (UV, TiO₂, H₂O₂), taip pat vykdant procesą ultravioletiniais spinduliais ir peroksidu (H₂O₂, UV), pasiektas maksimalus efektyvumas nukenksminant koliformines bakterijas. Nuotekas veikiant visais trimis parametrais (UV, TiO₂, H₂O₂), pastebėta, kad efektyvumui pasiekti reikalingas trumpesnis laiko tarpas. Naudojant šiuos procesus koliforminių bakterijų skaičius buvo sumažintas maždaug 99 % [42].

Atlikus tyrimą padarytos išvados, kad vandenilio peroksido panaudojimas proceso metu buvo veiksmingas būdas tiek dezinfekuojant, tiek šalinant organines medžiagas pagal bendrą organinės anglies kiekį. Naudojant pažangios oksidacijos įrenginį tik su UV sąlyga nebuvo pasiekiamas toks efektyvumas kaip naudojant kitas komponuotas reaktoriaus sąlygas. Mėginius laikant 24 valandas tamsoje ir kambario temperatūroje buvo atliekami tyrimai, norint įsitikinti, kad nuotekų kokybė po išvalymo nepakito [42].

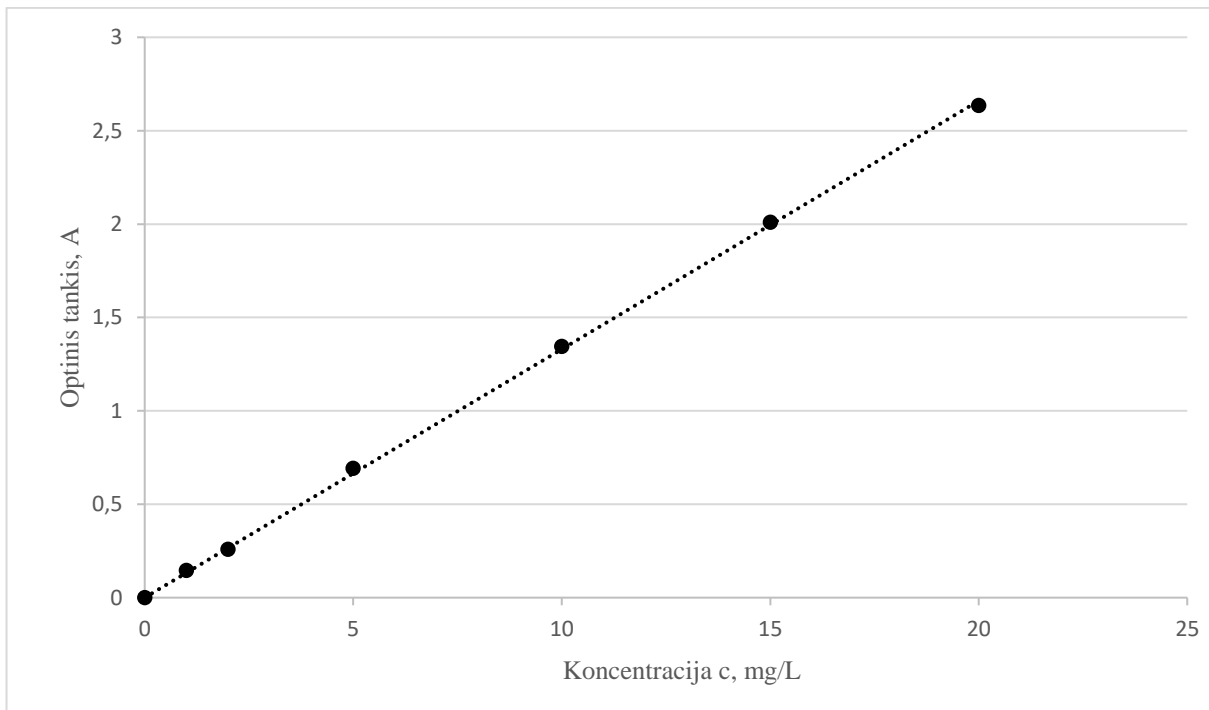
Apibendrinus galima daryti išvadą, kad pažangios oksidacijos procesas yra efektyvi priemonė valant mėsos pramonės nuotekas po biologinio valymo, siekiant išgryninti vandenį ir jį realizuoti antriam panaudojimui. Lyginant šiame darbe gautus rezultatus su literatūroje analizuotais pavyzdžiais pastebėta, kad didesnis išvalymo laipsnis gautas esant O₃, UV, TiO₂, H₂O₂ reaktoriaus sąlygoms.

3.2. Sunkiai skaidžių teršalų daromos įtakos nustatymas

Atlikus eksperimentą, susijusį su sunkiai skaidžių medžiagų išbuvimu trukme mėsinės nuotekose, sunkiai skaidoma medžiaga pasirenkama metileno mėlis. Šis junginys, priklausantis dažų grupei, puikiai tinka norint stebėti sunkiai skaidžių medžiagų reakcijų skilimo procesus, kadangi ryški mėlyna dažų spalva padeda stebėti skilimo pokyčius.

Norint atlikti eksperimentą, visų pirma turi būti sudaroma metileno mėlio (dažų) kalibracinė kreivė. Siekiant sudaryti kalibracinę kreivę buvo paruošiamas 100 mg/l pagrindinis tirpalas. Jam gauti 100 mg metilo mėlio ištirpinama 1000 ml distiliuotame vandenyje. Reikiamos koncentracijos tirpalams gauti buvo paimama 0, 0,5, 1,25, 2,5, 5, 7,5, 10 ml pagrindinio tirpalo ir praskiedžiama iki 50 ml. Taip iš motininio tirpalo paruošiami reikiamų 0, 1, 2,5, 5, 10, 15, 20 mg/l koncentracijų tirpalai. Gauti tirpalai analizuojami naudojant spektrofotometrą *Genesys™ 8 (Thermo Scientific, Didžioji Britanija)*. Spektrofotometre stebimas pagamintų tirpalų optinis tankis.

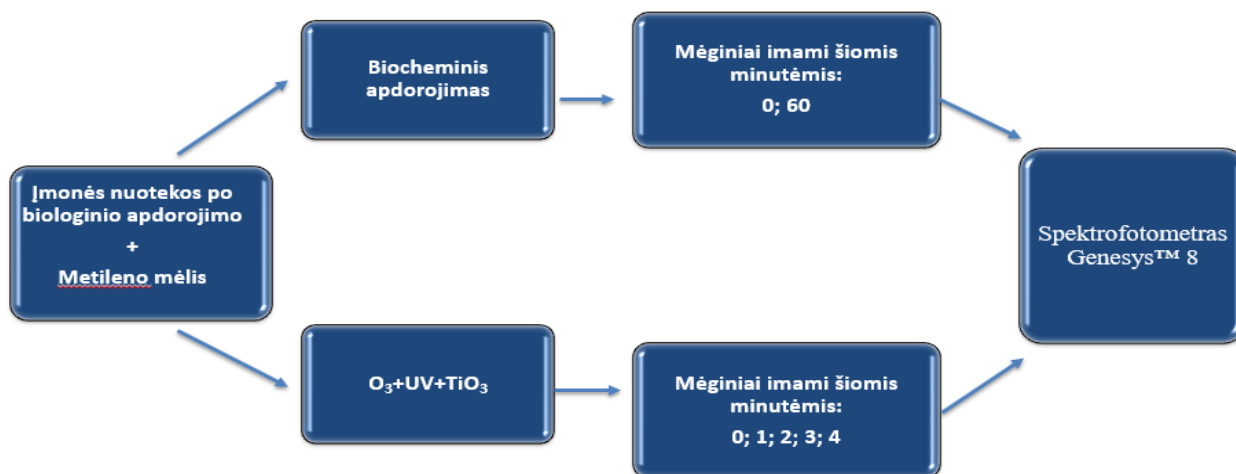
Metileno mėlis matuojamas esant 670 nm bangos ilgiui. Iš gautų optinio tankio parodymų braižoma optinio tankio ir mėginių koncentracijų grafinė priklausomybė. Iš grafiko matyti tiesinė kalibracinė kreivė (žr. 9 pav.).



9 pav. Metileno mėlio koncentracijos nustatymas spektrofotometrinio metodu

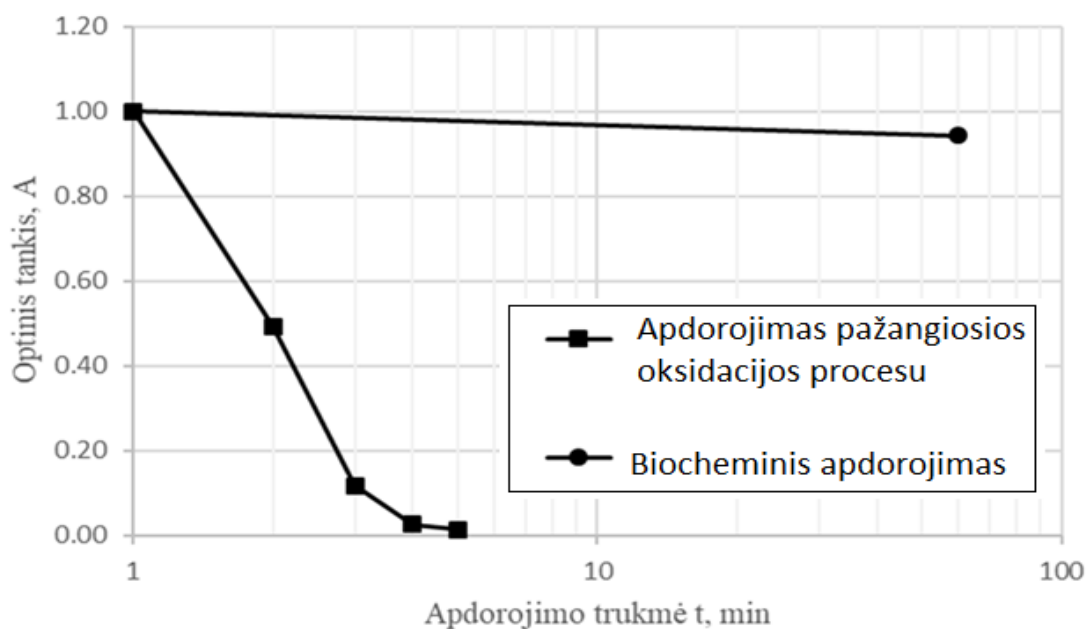
Tyrimo eiga skaidant mėsinės nuotekas su sunkiai skaidžiais junginiais pavaizduota 10 paveikslėlyje. Mėsinės nuotekų su metileno mėliu skaidymui naudojama pažangiosios oksidacijos įrenginio O_3 , UV, TiO_2 sąlyga. Eksperimento metu pirmasis reaktoriaus reakcijos indas siurbliu užpildomas vandeniu (1,6 l), antrasis reaktoriaus užpildomas nuskaidrėjusiomis nuotekomis, sumaišytomis su 10 ml metileno mėlio 100 mg/l koncentracijos tirpalu (1,6 l).

Eksperimento metu reikiamais intervalais kas 1 min. (praėjus 0, 1, 2, 3, 4 minutėms) tiriamasis tirpalas imamas iš veikiančio reaktoriaus su 10 ml talpos švirkštu ir supilamas į sužymėtus mėgintuvėlius. Po ketvirtosios reakcijos minutės pastebimas visiškas spalvos išblukimas ir tai reiškia suskilusią medžiagą. Surinkus visus mėginius, absorbcijos reikšmės išmatuojamos esant 670 nm bangos ilgiui su 10 mm kiuvete, naudojant spektrofotometrą *Genesys™ 8* (*Thermo Scientific*, Didžioji Britanija). Skaidant metileno mėlio molekules jos suskyla ir prarandama pradinė mėlyna medžiagos spalva.



10 pav. Sunkiai skaidžių junginių skaidymo eksperimento schema

Mėsinės nuotekoms, kurios biologiškai apdorotos sumaišomos su metileno mėliu, skaidyti naudojamas biologinio apdorojimo metodas. Aeruojama talpa užpildoma nuotekomis, sumaišytomis su 10 ml metileno mėlio 100 mg/l koncentracijos tirpalu (1,6 l). Aeravimo metu palaikomas oro srautas buvo 2 l/min. Stebimas spalvos pokytis veikiant aeracija, kuris parodo metileno mėlio skilimo eigą, pateikiamas 11 pav.



11 pav. Sunkiai skaidžių junginių skaidymo dinamikos tyrimas

Išanalizavus gautus rezultatus galima pastebėti, kad apdoroti aeruojant mėsinės nuotekų su sunkiai skaidžiais junginiais nėra prasminga. Grafinė priklausomybė aiškiai parodo, kad toliau biologiškai skaidant nuotekas, metileno mėlio koncentracijos pokyčiai yra minimalūs, nors vizualaus spalvos pokyčio nebuvo, o skaidymui skirtas laikas buvo 1 valanda. Skaidant dažų ir nuotekų mišinį naudojant pažangios oksidacijos procesą veikiant O_3 , UV, TiO_2 sąlyga, matome medžiagos suskilimą jau po 4 minutės, tai parodo ir ryškiai mėlynos spalvos išblukimas reaktoriuje. Taikant pažangios oksidacijos metodą, galima greičiau ir efektyviau suskaidyti sunkiai skaidomas medžiagas, patekusias į nuotekas. Gauti rezultatai parodė, kad neužtenka biologiškai apdoroti nuotekas norint jas pakartotinai naudoti. Taikant pažangios oksidacijos metodus būtų galima pasiekti sunkiai skaidžių junginių pašalinimą iš nuotekų, taip apdorotas nuotekas būtų galima naudoti pakartotinai.

Taivano universitete buvo atliktas tyrimas, kurio metu naudojant pažangios oksidacijos įrenginį bandyta suskaidyti p-chlorofenolį. Reaktoriuje veikimo sąlygos gali būti ultravioletiniai spinduliai (UV), katalizatorius (TiO_2) ir peroksidas (H_2O_2) bei jų kombinacijos. Chlorofenoliai yra toksiški ir pavojingi junginiai, kurie esti nuotekose kaip nuolatiniai teršalai ir natūraliai nesuyra. Biologiškai apdorojant tokius junginius reikia ilgo proceso. Siekiant pašalinti tokių sunkiai skaidomų medžiagų rizikos poveikį aplinkai naudojami pažangios oksidacijos metodai [43].

P-chlorofenolio skaidymui buvo parenkamos pažangios oksidacijos įrenginio sąlygos: $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 g/l TiO_2 , 1,9 ml H_2O_2 . Rezultatai pateikiami koncentracijos priklausomybe nuo skaidymo laiko, kai koncentracija pateikiama vieneto dalimis. Tyrimo metu nustatyta, kad nuotekų apdorojimo metu į sistemą įleidus 1,9 ml H_2O_2 ir veikiant UV spinduliuotei, išvalymo efektyvumas padidėja 59 %. Apdorojimo laikas yra 180 min. Nuotekų valymui komponuojant visas tris sąlygas – UV, TiO_2 , H_2O_2 – išvalymo efektyvumas padidėja net iki 98 %, o apdorojimo laikas sutrumpėja iki 150 min [43].

Vandenilio peroksidas, ozonas ir ultravioletinė spinduliuotė yra naudojami kaip oksiduojami agentai. Vandenilio peroksidas pasižymi tiek oksiduojančiomis, tiek redukuojančiomis savybėmis. Lyginant su kitais vandens valymo technologijose naudojamais oksidais, vandenilio peroksidas turi daug privalumų. Vienas iš jų – galimybė naudoti vandenilio peroksidą plačiame temperatūros ir pH diapazone, geras tirpumas vandeniniuose tirpaluose ir kt. [44].

Svarbus vandenilio peroksido pranašumas, naudojamas vandeniui valyti, yra tai, kad šis junginys nesukelia antrinės vandens taršos produktų. Ultravioletinės spinduliuotės (UV) naudojimas – fotocheminis procesas, kai cheminiai komponentai yra beveik akimirksniu suskaidomi ultravioletinio reaktoriaus skleidžiamų spindulių. UV oksidacija efektyviai suskaido toksiškus junginius, kaip antai nitrozodimetalamį (NDMA), hidraziną, 1,4-dioksaną ir metiltirtilbutanetilą (MTBE). Organinės

medžiagos paprastai yra jautresnės šviesai negu neorganinės, todėl jos skaidomos tiesiogiai absorbuojant UV spinduliuotės fotonus arba reaguojant su vandens fotolizės produktais – OH radikalais [44, 45].

Rusijoje atliktas tyrimas, kuriame buvo naudojamos trys dažančios medžiagos: bromfenolio mėlynasis, metilvioletinis ir metilo oranžinis indikatoriai. Metodo objektų pasirinkimą lėmė tai, kad jie turi įvairias funkcines grupes, gali būti analizuojami pagal spektrą ir yra gana prieinami. Metilo oranžinis yra organinis sintetinis dažiklis iš azo dažiklių grupės. Bromfenolio mėlynasis yra rūgštinis indikatorius, priklausantis arilmetano grupės dažikliams. Metilvioletinis yra organinis junginys. Priklausomai nuo pridėtų metilo grupių skaičiaus, gali būti keičiama dažiklio spalva [44].

Tyrimas vykdomas dviem principais: tiesiogine UV konversija (fotolize) iki hidroksilo radikalų susidarymo ir tiesiogine vandenilio peroksido fotolize sukeliant OH radikalų susidarymą. Tyrimai vykdomi spektrofotometru. Eksperimentų metu dažų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai tiriami distiliuotame vandenyje ir buferiniuose tirpaluose. Gautas bangos ilgis 200–800 nm ir aptiktas absorbcijos laukas bei maksimumai matomoje srityje, netoli UV spindulių. Taigi, metilo oranžinio (MO) pagrindinis didžiausias kiekis buvo esant 460 nm bangos ilgiui, bromfenolio mėlynojo (BPhB) – esant 590 nm bangos ilgiui, o metilvioletinio (MV) – esant 585 nm bangos ilgiui. Pagrindinė BPhB fluorescencinė juosta registracija atitinka sužadavimo juostą (250–260 nm), kuri sutampa su lempa. Tad poveikis tirtuose dažikliuose bus UV spinduliavimas ir OH radikalai, susidarantys kartu dėl vandenilio peroksido ir UV spinduliuotės poveikio [44, 45].

Organinių priemaišų yra daugumoje nuotekų, o ypač jų daug skerdykloje susidariusiose nuotekose. Naudojant pažangios oksidacijos metodus galima pasiekti reikiamą nuotekų išvalymo efektyvumą, net jei jose yra sunkiai skaidomų medžiagų. Taip išvalytos nuotekos atitinka visus aplinkosauginius reikalavimus ir gali būti naudojamos pakartotinai [44].

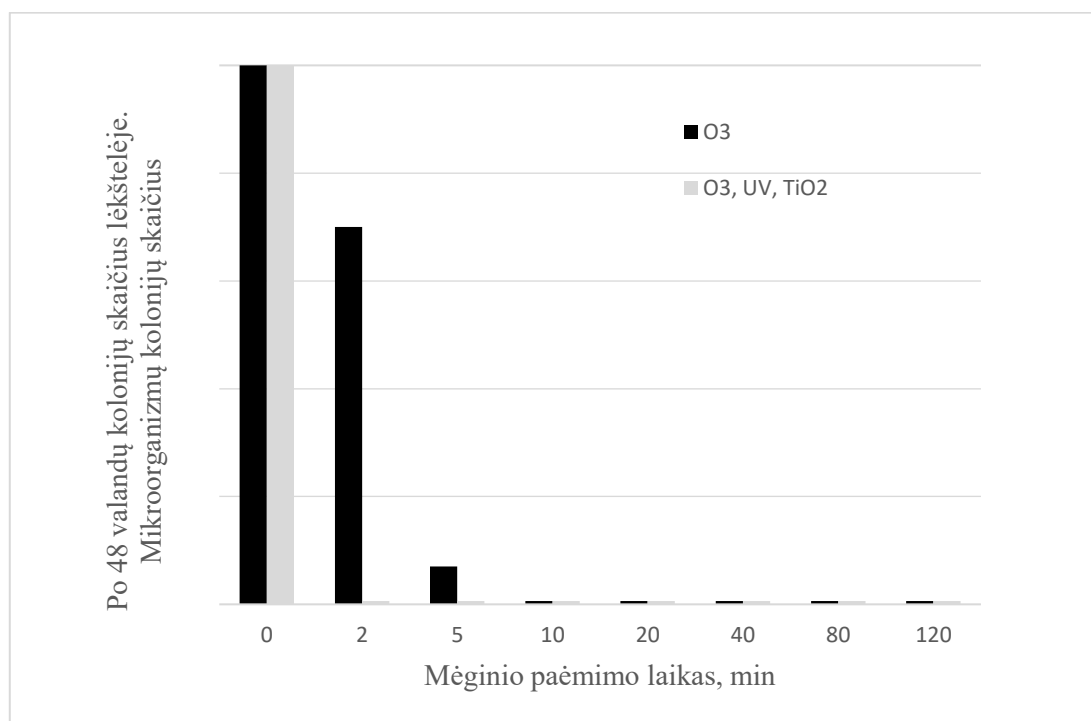
3.3 Mikrobiologinės taršos tyrimo analizė

Mikrobiologinės taršos tyrimui atlikti nuotekos po biologinio apdorojimo buvo parvežamos iš UAB „Samsonas“. Tyrimas atliekamas naudojant dvi pažangios oksidacijos įrenginio sąlygas:

- nuotekų apdorojimas ozonu (O_3);
- nuotekų apdorojimas ozonu, ultravioletiniais spinduliais veikiant katalizatoriumi ir peroksidu (O_3 , UV, TiO_2).

Optimalioms sąlygoms nustatyti buvo parinktas optimalus laikas – 2 valandos. Vykstant valymo procesui, mėginiai steriliai surenkami praėjus 0, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 120 minučių. Pasirinktu laiku sėjama

į jau paruoštas sterilias Petri lėkšteles su sustingusia mitybine terpe. Užaugusios mikroorganizmų kolonijos skaičiuojamos po 48 valandų. Gauti rezultatai pateikiami 12 paveiksle.

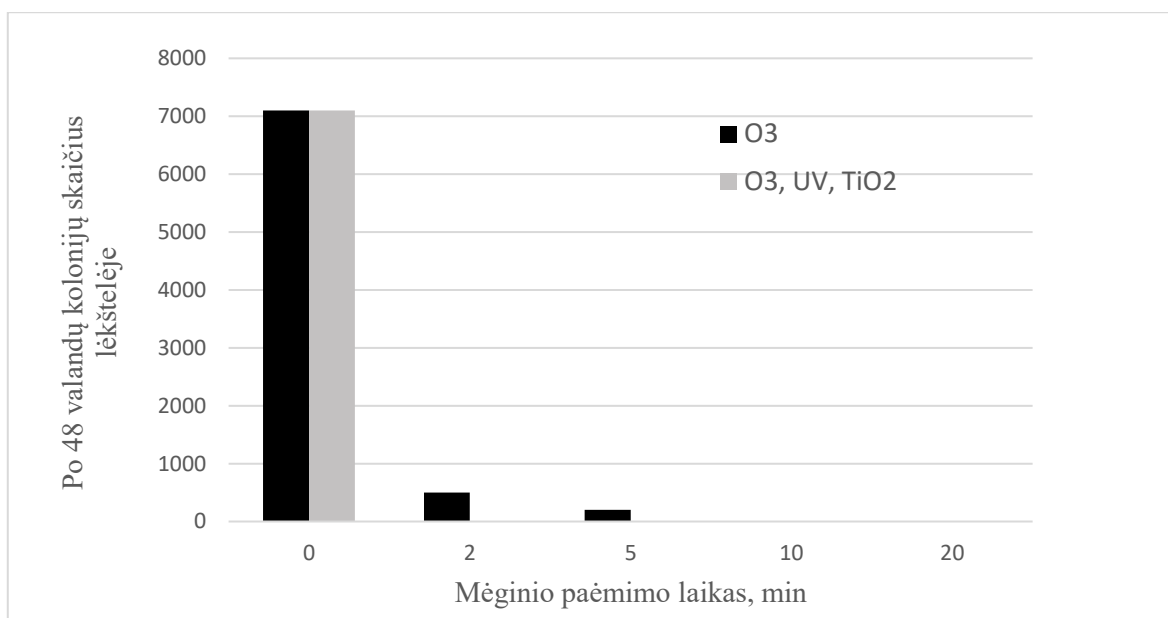


12 pav. Po 48 valandų mikroorganizmų kolonijų skaičius lėkštelėje

Iš optimalių sąlygų nustatymo tyrimo matyti, kad skaidymo pradžioje nuotekų mikrobiologinė tarša yra masinė, tai reiškia, kad mikroorganizmų skaičius yra didesnis nei 500. Masinis bakterijų augimas parodo didelius kiekius mikroorganizmų, todėl norint gauti izoliuotas kolonijas ir nustatyti tikrąsias vertes, pirmieji mėginiai, paimti 0, 2, 5 min., yra skiedžiami 10, 100, 1000 kartų. Norint tokias nuotekas išvalyti, naudojamas pažangios oksidacijos įrenginys, kuris visiškai mikrobiologiškai nuotekas išvalo jau po poros minučių. Šis tyrimas yra labai svarbus ir parodo, kad naudojant tik O_3 nėra garantuojamas bakteriologinis saugumas. Apdorojimo laikas su O_3 yra ilgesnis lyginant su pažangios oksidacijos įrenginio O_3 , UV, TiO_2 sąlyga. Atlikto tyrimo apdoroti rezultatai pateikiami 14 lentelėje ir 13 paveiksle.

14 lentelė. Mėsinės nuotekų mikrobiologinės taršos tyrimo rezultatai

Mėginio paėmimo laikas, min.	Po 24 valandų kolonijų skaičius lėkštelėje		Po 48 valandų kolonijų skaičius lėkštelėje	
	O ₃	O ₃ , UV, TiO ₂	O ₃	O ₃ , UV, TiO ₂
0	1300	1300	7100	7100
2	200	0	500	0
5	0	0	200	0
10	0	0	0	0
20	0	0	0 </td <td>0</td>	0



13 pav. Po 48 valandų mikroorganizmų kolonijų skaičius lėkštelėje

Išanalizavus pateiktus duomenis galima teigti, kad norint pašalinti mikrobiologinę taršą iš mėsos perdirbimo įmonės nuotekų neužtenka biologiškai jų apdoroti, – reikalingas ir papildomas apdorojimas. Taikant pažangios oksidacijos įrenginį, kaip matome iš pateiktų rezultatų, galima išgauti visiškai mikrobiologiškai švarų vandenį, taip pat panaikinama nuotekoms būdinga gelsva spalva ir kvapas. Toks apdorotas vanduo galėtų būti naudojamas antrą kartą mechaniniams įmonės poreikiams (įrangos ir grindų plovimui), realizuojant vandens recirkuliacijos principą.

3.4. Išvalyto vandens parametrai

Nuotekose po biologinio valymo cheminio deguonies suvartojimas yra gana didelis, jis lygus - 148,36 mg/L O₂, nes dalis teršalų nuotekose biologiškai nesusikaido.

Naudotos nuotekos iš UAB „Samsonas“ po biologinio apdorojimo, jas skaidant pažangios oksidacijos įrenginiu, buvo stebimos vertinant išvalymo efektyvumo reikšmes pagal BOA. Siekiant įsitikinti išvalytų nuotekų kokybę, vanduo buvo pateikiamas į akredituotą Nacionalinę visuomenės sveikatos priežiūros laboratoriją (NVSPL). Laboratorijoje buvo atlikti tyrimai, kurių metu siekta palyginti išvalytą vandenį su geriamojo vandens rodikliais, kurie yra normuojami higienos norma HN 24:2003. Gautų tyrimų rezultatai pateikiami 17 lentelėje.

15 lentelė. POS išvalyto vandens cheminiai parametrai

<i>Analitės pavadinimas</i>	<i>Nustatyta *</i>	<i>Norma pagal HN: 24 [46]</i>
Savitasis elektrinis laidis, ms/cm	3460	2500
pH, pH vienetai	9,06	6,5 – 9,5
Amonis, mg/L	-	0,50
Nitritas, mg/L	-	0,50
Nitratas, mg/L	16,5	50
Bendras kietumas, mmol/l	0,74	iki 0,75 mmol/l – labai minkštas
		0,75 – 1,5 mmol/l – minkštas
		1,5 – 2,7 mmol/l – vidutinio kietumo
		2,7 – 5,35 mmol/l – kietas
		daugiau 5,35 mmol/l – labai kietas
Permanganato indeksas, mg/l O₂	3,4	5,0
Manganas, mg/l	37	50
Geležis, mg/l	12	200
Sulfatas, mg/L	44	250
Chloridas, mg/L	690	250

* Atlikti tyrimai – Nacionalinėje visuomenės sveikatos priežiūros laboratorijoje

Pateiktuose rezultatuose matyti, kad išvalytas vanduo atitinka daugumą Lietuvos higienos normos HN 24:2003 rodiklių. Išvalytas vanduo neatitinka tik pagal savitąjį laidumą ir chloridų kiekį. Savitasis elektrinis laidis padidėja dėl padidėjusio chloridų kiekio, matomas šių analičių sąryšis. Šie

parametrai nėra tokie reikšmingi rodikliai, kad vanduo negalėtų būti realizuotas antrą kartą. Naudojant pažangios oksidacijos įrenginį būtų galima vandenį grąžinti į sistemą ir pakartotinai jį panaudoti.

IŠVADOS

1. Atlikta literatūros analizė parodė mėsos pramonės nuotekų taršos specifiką:
 - Pagal taršą šios nuotekos yra priskiriamos gamybinėms nuotekoms ir joms būdinga didelės biogeninių, mineralinių ir organinių medžiagų bei mikroorganizmų koncentracijos.
 - Mėsos perdirbimo pramonėje susidariusiose nuotekose yra didelis užterštumas: BOA – 70 – 1200 mg/mL, ChDS – 500 – 15900 mg/mL, bendras azotas – 50 – 841 mg/mL, bendras fosforas – 25 – 200 mg/mL.
 - Mėsinės pramonėje susidariusiose nuotekose gausu įvairių mikroorganizmų.

Dauguma įmonių tokioms nuotekoms valyti renkasi biologinio valymo technologiją, tačiau toks išvalymas nesuteiktų galimybės grąžinti vandenį atgal į sistemą. Gilesniam išvalymui panaudojamas kompleksinės sistemos su koagulantais, pusiau laidžiomis membranomis, pažangios oksidacijos metodais ir kitomis technologijomis.
2. Atliktas tyrimas skaidant mėsinės nuotekas pažangios oksidacijos įrenginiu, taikant skirtingas sąlygas. Gauti rezultatai parodė, kad tarp nuotekų išvalymo efektyvumo, pagal BOA ir nuo išbuvimo trukmės reaktoriuje, nėra tiesinės priklausomybės. Mėsinės nuotekų išvalymo efektyvumas didėja ilgėjant jų išbuvimo laikui reaktoriuje. Bendrosios organinės anglies sumažėjimas efektyviausias pirmąją apdorojimo valandą tęsiant procesą sąlyginai pasiekiamas mažesnis efektyvumas ir toliau skaidyti būtų ekonomiškai neefektyvu. Pasirinktas optimalus skaidymo laikas 2 valandos. Pastebima, kad nuotekas apdorojant tik O₃ išvalymo efektyvumas pagal BOA kiekį yra 18 %, o taikant O₃, UV, TiO₂, H₂O₂ sąlygą pasiekiamas net 75 % efektyvumas. Toks galutinis nuotekų valymas jas išgryninant leistų vandenį naudoti pakartotinai mechaniniams bendrovės tikslams, taip minimalizuojant suvartoto vandens kiekį.
3. Ištirta sunkiai skaidžių medžiagų daroma įtaka mėsos pramonės nuotekų išvalymo efektyvumui. Palyginamiesiems tyrimams naudojamas mėsinės nuotekų ir metileno mėlio mišinys apdorojant jį, biocheminio skaidymo ir pažangios oksidacijos metodais. Gauti rezultatai parodė, kad 1 valandą biochemiškai skaidant nuotekas metileno mėlio koncentraciją sumažėja tik 2 %. Tyrimas atliekamas su pažangios oksidacijos įrenginiu (O₃, UV, TiO₂ procesas) metileno mėlio koncentraciją pašalina iki 99 % jau po 4 minučių.
4. Atliktas mikrobiologinės taršos tyrimas parodė, kad visiškai bakteriologinio užterštumo panaikinti vien biologinio mėsinės nuotekų apdorojimo neužtenka. Nustatytas efektyvus POS baktericidinis poveikis nuotekų mikrobiologinės taršos mažinimui. Taikant PO procesus galima visiškai panaikinti

mikrobiologinį užtertumą. Apdorojant nuotekas 2 minutes ozonu, iš nuotekų buvo pašalinta 70 % mikroorganizmų. Tuo tarpu naudojant POS (O_3 , UV, TiO_2 procesas) po 2 minučių buvo pasiektas visiškas bakteriologinio užterštumo pašalinimas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. GERASIMOVAS, V. ir R. URBANAVIČIUS. Mėsos pramonės nuotekų valymo flotaciniu metodu efektyvumo tyrimas. *Mechanika*. Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2011, 3(6):5–7. ISSN 2029-2341.
2. BUSTILLO-LECOMPTE, C. F. and M. MEHRVA. Treatment of actual slaughterhouse wastewater by combined anaerobic-aerobic processes for biogas generation and removal of organics and nutrients: An optimization study towards a cleaner production in the meat processing industry. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol 141, 278-289.
3. MILANOVIĆ, Maja ir kt. Necessity of meat-processing industry's wastewater treatment-a one-year trial in Serbia. 2016, vol 57. ISSN: 1944-3994, 1944-3986.
4. NAVICKAS, K., V. ŽUPERKA ir K. VENSĻAUSKAS. Gyvūninės kilmės šalutinių produktų anaerobinis perdirbimas į biodujas. Lietuvos žemės ūkio universiteto mokslo darbai, 2007, 39(4), 60-68.
5. DE OLIVEIRA, K. M. P. ir kt. Efficiency analysis of the Australian wastewater system in a pig slaughterhouse. *Uberlandia*, 2017, 33 (1), 183-192.
6. Bustillo – Lecompte, C.F., Mehrvar, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*.
7. AHMADIAN, M. ir kt. Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes. *Water Sci Technol*. 2012, 66 (4), 754-760.
8. GERBENS-LEENES, P.W., M.M. MEKONNEN and A.Y. HOEKSTRA. The water footprint of poultry, pork and beef: a comparative study in different countries and production systems. *The Netherlands, Water Resources and Industry* 1-2, 2013, 25-36.
9. LI, A., ZHANG, Y., GUO, H. and PAN, T. Slaughterhouse wastewater treatment by hydrolysis and Bardenpho process. In: *Advanced Engineering and Technology - Proceedings of the 2014 Annual Congress on Advanced Engineering and Technology CAET*. 2014, 559-566.
10. BUSTILLO-LECOMPTE, C.F., M., MEHRVAR and E. QUINONES-BOLANOS. Cost-effectiveness ~ analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 2014, 134, 145-152 [žiūrėta 2018-02-07]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.035>

11. THIRUGNANASAMBANDHAM, K. and V. SIVAKUMAR. Enzymatic catalysis treatment method of meat industry wastewater using lacasse. *Journal of Environmental Health Science*, 2015; 13, 86.
12. RIMEIKA, M. ir A. KIRJANOVA. *Mažų nuotekų valymo įrenginių projektavimas. Mokomoji knyga*. Vilnius: Technika, 2011.
13. MITAL, A. *Biological Wastewater Treatment*. Water Today, 2011.
14. FARZADKIA M. and kt. Characterization and evaluation of treatability of wastewater generated in khuzestan livestock slaughterhouses and assessing of their wastewater treatment systems. *Global NEST Journal*, 2016, 18, No 1, 108-118.
15. AMUDAA, O.S. and A. ALADEB. Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. 2006, 196, 22-31.
16. SENA, R.F., R. F.P.M. MOREIRA and H. J. JOSÉ. Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresource Technology* 99, 2008, 8221–8225.
17. WANG, W., Y. ZHAO, H. LIU and S. SONG. Fabrication and mechanism of cement-based waterproof material using silicate tailings from reverse flotation. *Powder Technology*, 2017, 315, 422-429.
18. KANG J. and kt. A significant improvement of scheelite recovery using recycled flotation wastewater treated by hydrometallurgical waste acid. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151, 419-426.
19. CHAN, Y. J., M. F. CHONG, C. L. LAW and D. G. HASSELL. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* [ineraktyvus]. 2009, 155 (1-2), 1-18 ISSN 1385 – 8947. Prieiga per: doi:10.1016/j.cej.2009.06.041.
20. GHANIMEH, S. Abou Khalil Optimized anaerobic-aerobic sequential system for the treatment of food waste and wastewater [interaktyvus] Lebanon, 2017 [žiūrėta 2018-04-04]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.027>.
21. TERNESA, T.M. and kt. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 2003, (8):1976-1982.
22. YANA, S. and kt. Hydronium jarosite activation of peroxymonosulfate for the oxidation of organic contaminant in an electrochemical reactor driven by microbial fuel cell. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333, 358-368.

23. LUCAS, M. S., J. A. PERES and G. L. PUMA. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72.
24. Tabrizi, G. B. and M. Mehrvar. Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances. *Journal of Environmental Science and Health, Part A.*, 2014.
25. LUIZ, D. B. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. *Water Science and Technology*, 2009, 60 (7), 1869-1874.
26. CAO, W. and M. MEHRVAR. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 2001, 89 (7), 1136-1143.
27. CEHOVIN, M. and kt. Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37, 394-404.
28. MATIN A. R. A comparative study of the disinfection efficacy of H₂O₂/ferrate and UV/H₂O₂/ferrate processes on inactivation of *Bacillus subtilis* spores by response surface methodology for modeling and optimization. *Food Chem Toxicol.* 2018, 116:129-137.
29. SABETI, Z. and kt. Application of response surface methodology for modeling and optimization of *Bacillus subtilis* spores inactivation by the UV/persulfate process. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2016, 18(2), 139.
30. CHU, W., N. GAO, D. YIN and S.W. KRASNER. Formation and speciation of nine haloacetamides, an emerging class of nitrogenous DBPs, during chlorination or chloramination. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260, 806-812.
31. REZAEI, R. Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2014, 12,1.
32. ALMANDOZ, M. and kt. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. *Ceramics International*. Brazil, 2015, 41(4), 5621-5633.
33. GÜREL, L. and H. BÜYÜKGÜNGÖR. Treatment of slaughterhouse plant wastewater by using a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*. Germany, 2011, 2011, 64(1), 214-219.
34. VOJTECHOVSKA, ŠRAMKOVA, M., V. DIAZ-SOSA and J. WANNER. Experimental verification of tertiary treatment process in achieving effluent quality required by wastewater reuse

standards. Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models. *Journal of Water Process Engineering*. 2018, 22, 41-45.

35. ASANO, T. and A. LEVINE. Wastewater reclamation, recycling and reuse: introduction, in: T. Asano (Ed.). *Wastewater Reclamation and Reuse*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2007.

36. BUIVYDIENĖ, D. Neterminės plazmos technologijos taikymas farmacinių medžiagų skaidymui vandenyje. *Kauno technologijos universitetas*. 2015.

37. NACIONALINĖ STANDARTIZACIJOS INSTITUCIJA LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS EN 1484:2002 Vandens tyrimas. Nurodymai, kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (TOC) ir ištirpusią organinę anglį (DOC). Galioja nuo 2000-12-11.

38. NACIONALINĖ STANDARTIZACIJOS INSTITUCIJA LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS LST ISO 6060:2003 Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas (tpt ISO 6060:1989). Galioja nuo 2003-12-31.

39. VERLICCHI, P and P. ROCCARO. Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions Centre for Water Research. National University of Singapore. Department of Civil and Environmental Engineering. 2017.

40. ASANO, T. Water from (waste) water—the dependable water resource (the 2001 stockholm water prize laureate lecture). *Water Sci Technol*, 2002, 45:23–33.

41. CHING, L. A quantitative investigation of narratives: recycled drinking water. *Water Policy*, 2015, 17:831–847.

42. ANDERSON, T. Disinfection of greywater by heterogeneous photocatalysis. *Brasil*, 2017, 64(1), ISSN 1809-4457.

43. NGUYEN, A. T. and R. S. JUANG. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H₂O₂ and TiO₂ in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of Environmental Management*. Taiwan, 2015, 147, 271-277.

44. SIMONENKO, E., A. GOMONOV, R. NIKOLAY and L. MOLODKINA. Modeling of H₂O₂ and UV Oxidation of Organic Pollutants at Wastewater Post-treatment. St. Petersburg State Polytechnical University. *Procedia Engineering*, 2015, 337 - 344

45. CHECHEVICHKIN, V. N. and N. I. VATIN. Megacities land drainage and land runoff features and treatment. *Applied Mechanics and Materials*, 2014 (641–642), 409–415.

46. ĮSAKYMAS DĖL LIETUVOS HIGIENOS NORMOS HN 24:2003. *Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai*. Nr. V-455 Vilnius, 2003.

47. Council of the European Communities. Urban waste - water treatment directive 91/271/EEC. *EUR – Lex* [interaktyvus]. 1991, [žiūrėta 2018 – 03 – 22]. Prieiga per internetą: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>