

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
ALEKSANDRO STULGINSKIO UNIVERSITETAS
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

MARTYNAS TICHONOVAS

**PAŽANGIOSIOS OKSIDACIJOS PROCESŲ TAIKYMAS
PROBLEMINIAMS VANDENS TERŠALAMS SKAIDYTI**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, aplinkos inžinerija (04T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Aplinkosaugos technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Viktoras RAČYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T)

Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Arvydas POVILAITIS (Aleksandro Stulginskio universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Dr. Jūratė KRIAUCIŪNIENĖ (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T);

Doc. dr. Roel J. W. MEULEPAS (Europos darnųjų vandens technologijų kompetencijos centras „Wetsus“, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T);

Prof. dr. Mindaugas RIMEIKA (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T);

Disertacija bus ginama viešame Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. spalio 12 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. + 370 37 300 042; faks. + 370 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. rugsėjo 12 d.

Su disertacija galima susipažinti internete (<http://ktu.edu>.) Kauno technologijos universiteto (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas) ir Aleksandro Stulginskio universiteto (Studentų g. 11, Akademija, 53361 Kauno r.) bibliotekose ir Lietuvos energetikos institute (Breslaujos g. 3, 44403 Kaunas).

ĮVADAS

Pastaruoju metu pažangiosios oksidacijos (PO) procesai yra intensyviai tyrinėjami dėl jų efektyvumo skaidant chemiškai atsparius organinius teršalus, esančius vandenyje. Tokie teršalai yra sunkiai suskaidomi ar pašalinami naudojant tradicines užteršto vandens valymo technologijas. Naudojant įprastas technologijas, vanduo gali būti išvalomas nepakankamai, gali susidaryti koncentruoti dumblai arba užterštame vandenyje esančios pavojingos medžiagos gali trikdyti, pavyzdžiui, mikroorganizmų darbą biologiniuose nuotekų valymo įrenginiuose. Pažangiosios oksidacijos procesai yra neselektyvūs ir beveik visi organiniai vandens teršalai gali būti suskaidomi. Ozono naudojimu pagrįstos pažangiosios oksidacijos technologijos laikomos vienomis perspektyviausių, nes procesams nereikia papildomų cheminių medžiagų ir naudojama tik elektros energija. Siekiant ozonu paremtas PO technologijas naudoti pramonėje, reikia išspręsti tokias problemas kaip palyginti didelis energijos suvartojimas, galimas toksiškų teršalų skilimo produktų susidarymas ir pritaikyti įrenginius pramoniniams nuotekų kiekiams.

Šioje disertacijoje pateikiami naudojant laboratorinį pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginį atliktų užteršto vandens valymo eksperimentų rezultatai. Taikytos skirtingos darbo sąlygos keičiant pažangiosios oksidacijos elementų – ozono, katalizės ir UV spinduliuotės – derinius; kaip vandens teršalai naudoti medikamentai, pramonėje naudojamos cheminės medžiagos. Kaip ozono šaltinis buvo naudojamas DBI reaktorius, pasižymintis energiniu efektyvumu ir pritaikomumu vandens valymo įrenginyje. Darbo metu nustatyta, kad efektyviausias iš nagrinėtų pažangiosios oksidacijos procesų – fotokatalitinis ozonavimas. Jį taikant įvairiems vandens teršalams nukenksminti sunaudojama mažiausiai energijos.

Disertacijos tikslas

Darbo tikslas – ištirti ozono, UV spinduliuotės ir katalizės poveikiu pagrįstų pažangiosios oksidacijos procesų, skirtų vandens teršalams nukenksminti, darbinis parametras.

Hipotezė

Fotokatalitinis ozonavimas yra pats efektyviausias iš ozono poveikiu pagrįstų pažangiosios oksidacijos procesų, vertinant energijos sąnaudas, pasiekiamą efektyvumą ir toksiškumo sumažėjimą skaidant vandens teršalus.

Disertacijos uždaviniai:

1. Ištirti dielektrinio barjero išlydžio (DBI) plazma pagrįstų procesų galimybes generuoti oksiduojančiąją terpę ir įvertinti jų pritaikomumą pažangiosios oksidacijos vandens valymo reaktoriuje.

2. Iširti įvairių pažangiosios oksidacijos veiksnių sinerginį poveikį didesniame vandens valymo įrenginyje.
3. Iširti optimizuoto pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginio pritaikomumą pramonės nuotekoms valyti.

Darbo naujumas

- Pristatomi inovatyvaus laboratorinio DBI plazmos principu veikiančio vandens valymo įrenginio testavimo rezultatai: ozono generavimo išeiga ir įvairių teršalų skaidymo kinetikos duomenys.
- Tyrimai leido patvirtinti pažangiosios oksidacijos procesų sinerginius ryšius, buvo nustatyta, kad bendru ozono, UV spinduliuotės ir katalizės poveikiu pagrįstas pažangiosios oksidacijos procesas yra efektyvus metodas visiškai nukenksminti organinius vandens teršalus.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, mokslinės literatūros apžvalga, eksperimentų metodikos bei rezultatų ir jų aptarimo dalys, rekomendacijos, išvados ir literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 100 puslapių. Disertacijoje pateikta 10 lentelių ir 31 paveikslas.

Disertacijos tyrimų rezultatų publikavimas

Tyrimų rezultatai yra publikuoti keturiuose „Clarivate Analytics Web of Science“ sąrašo leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą, ir trijų tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Disertacijos praktinė vertė

1. Atlikti tyrimai priartina vieną iš pažangiosios oksidacijos procesų – fotokatalitinį ozonavimą – prie realaus pritaikymo pramonėje. Dėl ateityje griežtėsiančių teršalų išleidimo apribojimų ši vandens valymo technologija yra itin aktuali.
2. Disertacijoje pateikiama tyrimų metodika galėtų būti taikoma tolesniuose tyrimuose testuojant didesnius pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginius.
3. Disertacijoje pristatomi nustatytų energijos sąnaudų, įvairių teršalų nukenksminimo efektyvumo ir toksiškumo pokyčių duomenys, gauti taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos veiksnius. Šie duomenys yra reikšmingi kuriant realią pramoninių nuotekų valymo sistemą, veikiančią pažangiosios oksidacijos principu.
4. Disertacijoje aprašomas efektyvus ir ilgaamžis, imobilizuoto TiO₂ katalizatoriaus pavyzdys, kurio konstrukcija yra tinkama naudoti didesniame vandens valymo įrenginyje.

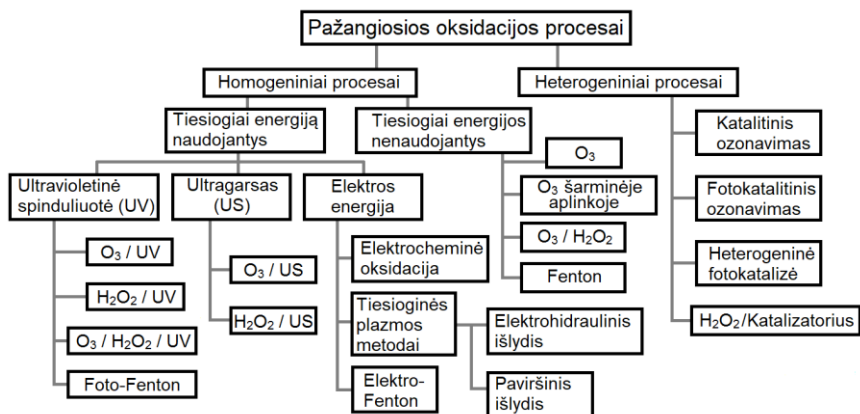
Autoriaus indėlis

- Autorius prisidėjo prie tyrimų, kurie aprašomi poskyryje „3.2. DBI reaktoriaus darbinių sąlygų įtakos vandens išvalymo efektyvumui tyrimo rezultatai“, ir parengė dalį publikacijos.
- Autorius prisidėjo prie tyrimų, kurie aprašomi poskyryje „3.3. Medikamentais užteršto vandens valymo taikant pažangiosios oksidacijos procesus tyrimo rezultatai“, ir parengė dalį publikacijos.
- Autorius atliko tyrimus, kurie aprašomi poskyryje „3.4. Įvairiais organiniais teršalais užteršto vandens valymo taikant pažangiosios oksidacijos veiksnius tyrimo rezultatai“, ir parengė publikaciją.
- Autorius atliko tyrimus, kurie aprašomi poskyryje „3.5. Pramoninių nuotekų valymo taikant pažangiosios oksidacijos veiksnius tyrimo rezultatai“, ir parengė publikaciją.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Literatūros apžvalgos **1.1** poskyryje pateikiama susisteminta informacija apie šiuo metu taikomus vandens valymo principus ir jų trūkumus šalinant sunkiai skaidomus organinius teršalus.

1.2 poskyryje pateikiama susisteminta informacija apie pažangiosios oksidacijos procesus, kuriuos galima suklasifikuoti, kaip parodyta **1 pav.**



1 pav. Susisteminti pažangiosios oksidacijos procesai (Fernández-Castro *et al.*, 2015; Tijani *et al.*, 2014)

1.3 poskyryje aprašomi pagrindiniai ozono gavimo būdai, tarp jų plazminiai, elektrocheminiai ir fotocheminiai metodai.

1.4 poskyryje apibendrinamos ozono panaudojimo vandens valymo procesuose optimizavimo įtraukiant katalizę ir fotokatalizę galimybės.

1.5 poskyryje aprašoma pažangiosios oksidacijos pritaikymo vandeniui valyti perspektyva ir esama situacija.

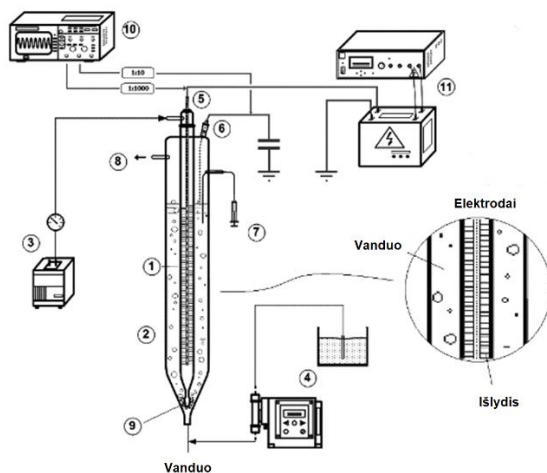
1.6 poskyryje pateikiamas literatūros apžvalgos dalies apibendrinimas.

2. TYRIMO METODAI IR MATAVIMAI

Šiame skyriuje aprašoma tyrimams naudota eksperimentinė įranga, taikyti analizės metodai, viso darbo planas ir atskiruose darbo etapuose atliktų eksperimentų metodikos.

2.1. Analizės metodai ir eksperimentinė įranga

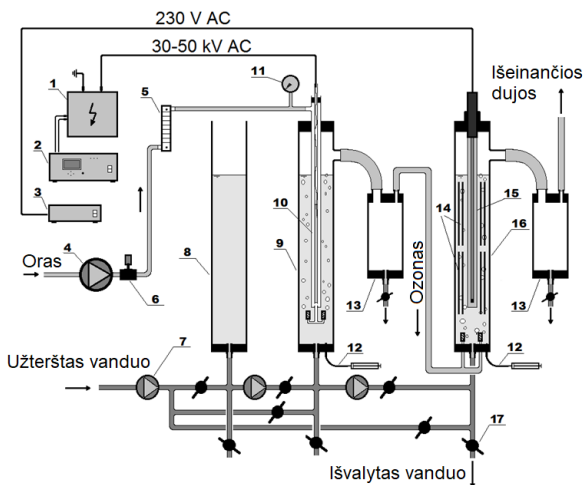
Eksperimentinė įranga. Tyrimams buvo naudojami du laboratorinės įrangos modeliai. Pirmojo iš jų principinė schema pateikta **2 pav.**



2 pav. Pirmojo tyrimų etapo aparatūros principinė schema: 1 – DBI reaktorių; 2 – reaktoriaus indas; 3 – orapūtė; 4 – užteršto vandens tiekimo sistema; 5 – aukštosios įtampos elektrodas; 6 – žemintasis elektrodas; 7 – mėginių paėmimo švirkštas; 8 – dujų išėjimo anga; 9 – difuzorius; 10 – osciloskopas galiai matuoti

Šiame įrenginyje naudojamas DBI reaktorių, kurio elektrodai pagaminti iš stiklo ir kvarco. Pats DBI reaktorių yra įmontuotas į didesnę stiklinę vamzdį. Šis vamzdys kartu yra ir indas, kuriame valomas užterštasis vanduo. DBI reaktoriuje plazmos išlydis sukuriamas naudojant aukštą kintamąją įtampą iš aukštosios įtampos generatoriaus. Įrenginiui dirbant, oras pučiamas į DBI reaktorių ir vykstant plazmos išlydžiui iš ore esančio deguonies susidaro ozonas bei nedidelis kiekis kitų jonizacijos produktų. Šis jonizuotųjų dujų mišinys išpučiamas į valomą vandenį pro keraminius difuzorius, esančius DBI reaktoriaus apačioje.

Atlikus pirminius užteršto vandens valymo eksperimentus naudojant pirmąjį laboratorinį modelį, buvo pagamintas antrasis, skirtas atlikti ozono panaudojimo optimizacijos taikant fotokatalizę eksperimentams. Antrojo laboratorinio vandens valymo modelio principinė schema pateikta **3 pav.**



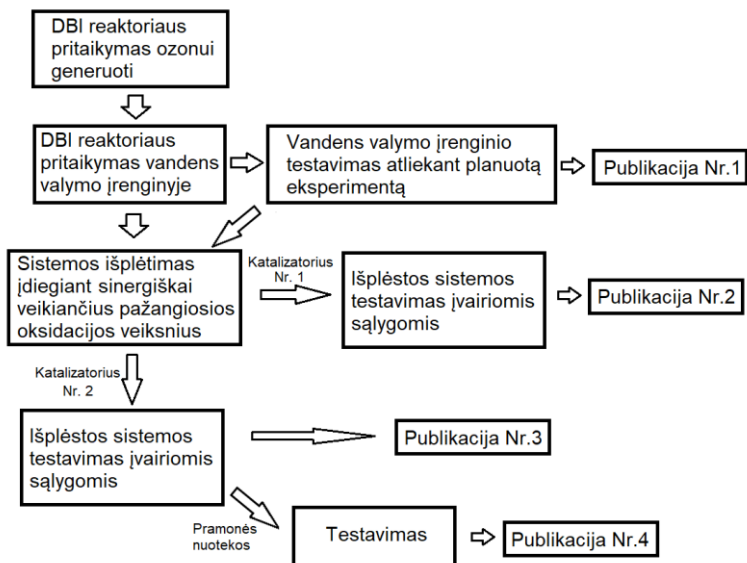
3 pav. Antrojo tyrimų etapo aparatūros principinė schema: 1 – aukštosios įtampos transformatorius; 2 – galios valdiklis; 3 – UV lempos valdiklis; 4 – orapūtė; 5 – oro srauto matuoklis; 6 – oro srauto reguliatorius; 7 – vandens siurblys; 8 – buferinis indas; 9 – DBI reaktoriaus indas; 10 – DBI reaktorius; 11 – slėgio matuoklis; 12 – mėginių ėmiklis; 13 – putų surinktuvas; 14 – katalizatoriai; 15 – UV lempa; 16 – UV / fotokatalizės reaktorius; 17 – vandens išleidimo vožtuvai

Šiame modelyje įrengti du vandens valymo reaktoriai – stikliniai indai, kurių kiekvieno talpa 2 L. Pirmajame yra įmontuotas DBI reaktorius ozonui gaminti, o antrajame – UVC lempa ir specialūs katalizatoriai. Pirmasis reaktorius buvo naudojamas kaip ozono generatorius pažangiosios oksidacijos eksperimentams atlikti, o antrasis – keičiamų darbinių veiksmų pažangiosios oksidacijos reaktorius.

Analizės metodai. Vandens užterštumui organinėmis medžiagomis įvertinti buvo taikomi bendrosios organinės anglies, cheminio ir biologinio deguonies suvartojimo analizės metodai. Skilimo produktams nustatyti taikyti FTIR, UPLC-MS, HPLC/UV, GC-MS analizės metodai. Nevalyto ir išvalyto vandens toksiškumas įvertintas taikant modifikuotą *Daphnia Magna* ir literatūroje aprašytą *Chironomus sp.* lervų (Weltje *et al.*, 2007) metodikas. Katalizatorių savybės ištirtos XRD ir SEM analizės metodais. DBI galia išmatuota pagal *Lissajous* figūrų principą (Cai *et al.*, 2010). Ozono koncentracija išmatuota jodometrinio metodu (Standardized Procedure 001/96).

2.2. Eksperimento planas

Visi eksperimentai buvo atlikti pagal iš anksto sudarytą ir darbų metu derinamą planą. Šis planas grafiškai pavaizduotas **4 pav.**



4 pav. Susisteminti doktorantūros metu atlikti darbai

Iš pradžių, atlikus literatūros ir naujausių tyrimų analizę, buvo suprojektuotas ir pagamintas vandens valymo reaktorius, veikiantis DBI principu, ir maitinimo šaltinis. Atliekant planuotą eksperimentą buvo analizuojami įvairūs veiksniai. Atsižvelgiant į gautus rezultatus ir atlikus papildomą literatūros analizę, suprojektuotas ir pagamintas antrasis tyrimų modelis papildomai įdiegiant katalizę ir UV spinduliuotės šaltinį. Šis modelis ištestuotas keičiant darbinius parametrus, pažangiosios oksidacijos metodus ir naudojant įvairius vandens teršalus. Visi šių tyrimų rezultatai paskelbti keturiose mokslinėse publikacijose. Kiekvienos jų eksperimentų planai pateikti 2.3–2.6 poskyriuose.

2.3. DBI reaktoriaus darbinių sąlygų įtakos vandens išvalymo efektyvumui nustatymas

Šios tyrimo dalies tikslas – nustatyti darbinių parametų įtaką vandens teršalų skaidymui DBI plazma paremtame pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginyje (pirmasis laboratorinės įrangos modelis) ir surasti optimalias darbinės sąlygas. Šiame tyrime kaip modelinis užterštas vanduo buvo naudojamas 2-naftolio tirpalas. Pradinis eksperimentas, skirtas darbinių parametų įtakai išvalymo efektyvumui nustatyti, buvo suplanuotas naudojant *Modde 7* programinę įrangą, pasirenkant keičiamus darbinius parametrus: DBI galią (5–20 W), oro srautą (7–14,5 L/min), oro drėgnį (50 % – sausas ir 100 % – drėgnas) ir pradinę teršalo koncentraciją (5–30 mg/L). Šių parametų reikšmės visuose

eksperimentuose (iš viso 19) yra pateiktos **1 lentelėje**. Šioje lentelėje taip pat pateikti teršalo suskaidymo efektyvumo ir ozono susidarymo duomenys. Valomo vandens tūris (1 L) ir apdorojimo trukmė (6 min) visais atvejais buvo vienodi. Gauti rezultatai apdoroti programine įranga pritaikant mažiausių kvadratų regresijos modelį.

1 lentelė. Pirmosios tyrimų dalies planuoto eksperimento keičiamų parametru vertės

Ekspirimentas	Eilės nr.	DBI galia, W	Oro srautas, L/min	Pradinė koncentracija, mg/L	Oras	Skaidymo efektyvumas, %	Ozono koncentracija, mg/L	Ozono susidarymo energija, kJ/g	Ozono susidarymo energija, Wh/g
1	9	5	7	5	Drėgnas	88	0,66	64,94	18,04
2	14	20	7	5	Drėgnas	94	1,52	112,78	31,33
3	6	5	14,5	5	Drėgnas	90	0,58	35,67	9,91
4	17	20	14,5	5	Drėgnas	94	1,12	73,89	20,53
5	18	5	7	30	Drėgnas	78	0,61	70,26	19,52
6	15	20	7	30	Drėgnas	85	1,43	119,88	33,30
7	11	5	14,5	30	Drėgnas	83	0,55	37,62	10,45
8	5	20	14,5	30	Drėgnas	84	1,08	76,63	21,29
9	1	5	7	5	Sausas	90	0,42	102,04	28,34
10	2	20	7	5	Sausas	95	1,44	119,05	33,07
11	13	5	14,5	5	Sausas	90	0,64	32,33	8,98
12	12	20	14,5	5	Sausas	95	1,2	68,97	19,16
13	7	5	7	30	Sausas	79	0,39	109,89	30,53
14	16	20	7	30	Sausas	86	1,38	124,22	34,51
15	8	5	14,5	30	Sausas	82	0,62	33,37	9,27
16	4	20	14,5	30	Sausas	87	1,11	74,56	20,71
17	19	10	10,75	17,5	Drėgnas	88	1,04	53,67	14,91
18	3	10	10,75	17,5	Drėgnas	90	1,11	50,28	13,97
19	10	10	10,75	17,5	Drėgnas	88	1,01	55,26	15,35

Pagrindinis eksperimentas, skirtas nustatyti galimiems teršalo 2-naftolio skilimo produktams, skilimo kinetikai ir apdoroto vandens toksiškumui, buvo atliktas darbinėmis sąlygomis, parinktomis atsižvelgiant į planuoto eksperimento rezultatus. Šiuo atveju pradinė teršalo koncentracija buvo 10 mg/L, oro srautas 7 L/min. DBI galios reikšmės pasirinktos skirtingos – 5, 10, 20 ir 33 W. Skilimo produktams nustatyti taikyti FTIR ir GC-MS analizės metodai, mineralizacijos laipsniui įvertinti – BOA analizė.

2.4. Fotokatalitinio ozonavimo taikymas medikamentais užterštam vandeniui valyti

Šios tyrimo dalies tikslas – ištirti medikamentais užteršto vandens valymo taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus efektyvumą. Šiame tyrime buvo naudojamas antrasis vandens valymo įrenginio modelis su titano dioksido dangos ant plieno plokštelių katalizatoriumi.

2 lentelė. Antrosios tyrimų dalies planuoto eksperimento keičiamų parametru vertės

Ekspertas	Oro srautas, L/min	DBI galia, W	Apdorojimo trukmė, min	Likutinė diklofenako koncentracija, mg/L	Ozono susidarymo energija, kJ/g
1	3	13,6	0,25	8,9	196
2	3	13,6	6,125	0,3	213
3	3	13,6	12	0,5	162
4	7	13,6	0,25	6,9	153
5	7	13,6	6,125	0,3	130
6	7	13,6	12	0,3	151
7	11	13,6	0,25	8,0	181
8	11	13,6	6,125	0,3	132
9	11	13,6	12	0,3	148
10	3	39,2	0,25	5,9	231
11	3	39,2	6,125	0,1	225
12	3	39,2	12	0,1	245
13	7	39,2	0,25	4,1	177
14	7	39,2	6,125	0,1	182
15	7	39,2	12	0,1	184
16	11	39,2	0,25	3,8	152
17	11	39,2	6,125	0,1	127
18	11	39,2	12	0,1	155
19	3	81,6	0,25	3,7	373
20	3	81,6	6,125	0,1	390
21	3	81,6	12	0,1	363
22	7	81,6	0,25	1,1	222
23	7	81,6	6,125	0,2	243
24	7	81,6	12	0,2	235
25	11	81,6	0,25	0,7	204
26	11	81,6	6,125	0,3	189
27	11	81,6	12	0,3	173
28	7	39,2	6,125	0,1	200
29	7	39,2	6,125	0,1	167
30	7	39,2	6,125	0,0	178

Trys medikamentai – diklofenakas, ketoprofenas ir karbamazepinas – buvo naudojami kaip modeliniai vandens teršalai. Vandeniui ruošti naudotas sintetinis geriamasis vanduo, pagamintas pagal Morrow *et al.* (2008) aprašytą metodiką. Pirmajame tyrimo etape buvo atliktas planuotas eksperimentas ir įvertinti optimalūs DBI reaktoriaus parametrai (eksperimentui planuoti naudota *Modde 10* programinė įranga) keičiant darbinius parametrus: DBI galią (13,6–81,6 W), oro srautą (3–11 L/min) ir apdorojimo trukmę (0,25–12 min). Vandens valymo trukmė (10 min), teršalas (diklofenakas) ir teršalo koncentracija (10 mg/L) buvo vienodi visais atvejais. Eksperimento sąlygos pateiktos **2 lentelėje**.

Antrajame eksperimento etape buvo palyginti įvairūs pažangiosios oksidacijos procesai įvertinant modelinių teršalų skilimą, mineralizacijos laipsnį ir apdoroto vandens toksiškumą. Taikyti pažangiosios oksidacijos procesai:

- O₃ (ozonavimas);
- O₃ + UV (fotolitinis ozonavimas);
- O₃ + katalizatorius (katalitinis ozonavimas);
- O₃ + UV + katalizatorius (fotokatalitinis ozonavimas).

Užterštas vanduo buvo apdorojamas UV-fotokatalizės reaktoriuje 10 minučių (prieš tai papildomai apskaidžius 2 minutes DBI reaktoriuje). Skilimo produktams nustatyti buvo taikomi FTIR ir GC-MS analizės metodai, mineralizacijos laipsniui įvertinti – BOA analizė.

2.5. Fotokatalitinio ozonavimo taikymas įvairiais organiniais teršalais užterštam vandeniui valyti

Šios tyrimo dalies tikslas – ištirti įvairiomis organinėmis medžiagomis užteršto vandens valymo taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus efektyvumą. Šiame tyrime buvo naudojamas antrasis vandens valymo įrenginio modelis su titano dioksido dangos ant stiklo strypelių katalizatoriumi. Šio katalizatoriaus konstrukcija yra lengviau pritaikoma didesniuose vandens valymo įrenginiuose dėl originalios konstrukcijos ir inertiškų konstrukcinių medžiagų. Šešios organinės medžiagos – 2-naftolis, fenolis, oksalo rūgštis, ftalatas, metileno mėlis ir d-gliukozė – buvo parinkti kaip modeliniai teršalai. 2-naftolis, fenolis ir ftalatas buvo pasirinkti dėl jų aktualumo pramonėje ir galimo patekimo į nuotekas, metileno mėlis – kaip sintetinis dažas ir galimas tekstilės pramonės nuotekų teršalo pavyzdys. Oksalo rūgštis naudota kaip ozonui atsparaus teršalo pavyzdys, o d-gliukozė – kaip nepavojinga, lengvai biologiškai skaidoma organinė medžiaga, galimai esanti nuotekose ir galinti trikdyti kitų organinių teršalų skilimą pažangiosios oksidacijos procesuose. Šių šešių teršalų mišinys naudotas kaip įvairiais teršalais užteršto vandens pavyzdys. Eksperimentams modelinių teršalų koncentracijos buvo parinktos tokios, kad bendrosios organinės anglies koncentracija būtų lygi 50 mg/L, o esant teršalų mišiniui – po 8,33 mg/L bendrosios organinės anglies kiekvienam teršalui. Tyrimas buvo atliekamas dviem

etapais. Pirmajame buvo nustatomas įvairių pažangiosios oksidacijos procesų efektyvumas skaidant modelinius teršalus, o antrajame įvertinta užteršto vandens pradinės pH reikšmės įtaka. Pirmajame šios dalies etape buvo taikomos šios sąlygos:

- oras + UV (fotolizė);
- oras + UV + katalizatorius (fotokatalizė);
- O₃ (ozonavimas);
- O₃ + UV (fotolitinis ozonavimas);
- O₃ + katalizatorius (katalitinis ozonavimas);
- O₃ + UV + katalizatorius (fotokatalitinis ozonavimas).

Užterštas vanduo buvo apdorojamas UV-fotokatalizės reaktoriuje 60 minučių. Skilimo produktams nustatyti taikytas LC-MS analizės metodas, mineralizacijos laipsniui įvertinti – BOA analizė.

Antrajame eksperimento etape buvo naudojamas teršalų mišiniu užterštas vanduo, kurio BOA koncentracija 50 mg/L. Pradinė pH reikšmė buvo sureguliuota naudojant 0,1 M koncentracijos sieros rūgšties tirpalą arba 0,1 M koncentracijos natrio šarmo tirpalą iki šių verčių: pH3, pH7 ir pH11.

Atliekant tyrimą taip pat buvo įvertintas naudoto katalizatoriaus (stiklo strypelių katalizatorius su užpurkštu TiO₂ sluoksniu) ilgaamžiškumas. Šiuo tikslu atlikta dešimt vienodų eksperimentų. Jų metu 2-naftoliu užterštas vanduo buvo apdorojamas 30 minučių vykdant fotokatalitinį ozonavimą. Buvo naudojamas tik ką pagamintas stiklo strypelių katalizatorius su užpurkštu TiO₂ sluoksniu. Tokie patys eksperimentai naudojant tą patį katalizatorių (iš viso penki eksperimentai) buvo atlikti ir po visų tyrimų, kurių metu pats katalizatorius jau buvo naudojamas apytiksliai 100 valandų. Katalizatoriaus efektyvumas įvertintas pagal organinės anglies koncentracijos pokytį. Katalizatoriaus mechaninis nusidėvėjimas įvertintas tiriant skenuojamuoju elektronų mikroskopu (SEM), o kristalinės fazės pokyčiai – atliekant rentgeno spindulių difrakcinę analizę (XRD).

2.6. Fotokatalitinio ozonavimo taikymas pramonės nuotekoms valyti

Šioje tyrimų dalyje buvo tiriama ozono poveikiu pagrįstų pažangiosios oksidacijos metodų pritaikymo pramoninėms nuotekoms valyti galimybė. Kaip pramoninių nuotekų pavyzdys buvo naudojamos Lietuvoje veikiančios baldų pramonės įmonės nuotekos. Jos buvo apdorojamos fotokatalizės reaktoriuje esant įvairiems pažangiosios oksidacijos veiksmų deriniams. Baldų pramonės įmonėje nuotekos susidaro trijose gamybos linijose – tai baldų klijavimo linijoje susidarančios polivinilacetato turinčios nuotekos, baldų dekoravimo linijoje susidarančios formaldehido turinčios nuotekos ir medžio konservavimo linijoje susidarančios nuotekos, į kurias gamybos metu patenka toksiški konservantai. Šie trys nuotekų srautai yra sumaišomi į vieną bendrą srautą pačioje baldų pramonės

įmonėje. Nuotekos valomos koaguliacijos metodu, tačiau dėl didelės likutinės taršos utilizuojamos kaip pavojinga atlieka. Papildomas apdorojimas pažangiosios oksidacijos metodais galėtų sumažinti šią taršą, o tai leistų toliau valyti vandenį biologiniuose vandens valymo įrenginiuose. Įmonės nuotekų pavyzdys eksperimentiniams tyrimams buvo paimtas atsižvelgiant į technologų rekomendacijas dėl gamyboje vykstančių procesų, siekiant, kad jis labiausiai atitiktų vidutinius užterštumo rodiklius. Paimtas nuotekų pavyzdys prieš eksperimentus buvo saugomas 2 °C temperatūroje. Pagrindiniai šių nuotekų užterštumo parametrai pateikti **3 lentelėje**. Kaip matyti iš užterštumo parametru, ChDS/BDS santykis yra 5,45, todėl šias nuotekas galima apibūdinti kaip mažai biologiškai skaidžias ir joms valyti reikėtų taikyti cheminius ar pažangiosios oksidacijos metodus. Tačiau, kaip teigiama literatūroje, pažangiosios oksidacijos metodai yra efektyvesni esant mažesnei organinių teršalų koncentracijai (Li *et al.*, 2015), todėl eksperimentuose naudotos praskiestos baldų pramonės įmonės nuotekos, kurių užterštumo parametrai pateikti **3 lentelėje**.

3 lentelė. Pramoninių nuotekų ir praskiestų nuotekų parametrai

Parametras	Įmonės nuotekos	Tyrimė naudotos paruoštos nuotekos
BOA, mg/L	6 220	50
ChDS, mgO ₂ /L	16 200	130
BDS, mgO ₂ /L	2 970	–
Laidis, μs/cm	4 680	186
pH	8,4	6,7

Pirmajame šios dalies tyrimų etape buvo atliekami 180 minučių trukmės eksperimentai apdorojant nuotekas, kurių pradinė pH reikšmė nebuvo sureguliuota (~6,7), esant šioms pažangiosios oksidacijos sąlygoms:

- oras + UV (fotolizė);
- oras + UV + katalizatorius (fotokatalizė);
- O₃ (ozonas);
- O₃ + UV (fotolitinis ozonavimas);
- O₃ + katalizatorius (katalitinis ozonavimas);
- O₃ + UV + katalizatorius (fotokatalitinis ozonavimas).

Mėginiai BOA analizei buvo imami po 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ir 180 minučių, o toksiškumui nustatyti – po 0, 10, 20, 40, 60 ir 80 minučių.

Antrajame šios dalies tyrimų etape buvo atliekami eksperimentai esant sureguliuotai pradinei nuotekų pH vertei (3, 5, 9 ir 11) ir esant šioms pažangiosios oksidacijos sąlygoms:

- oras + UV + katalizatorius (fotokatalizė);
- O₃ + UV (fotolitinis ozonavimas);
- O₃ + UV + katalizatorius (fotokatalitinis ozonavimas).

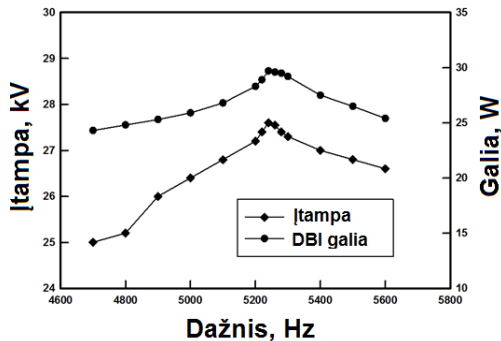
Pradinė pH reikšmė buvo sureguliuota naudojant 0,1 M koncentracijos sieros rūgšties arba 0,1 M koncentracijos natrio šarmo tirpalus. Mėginiai imti taip pat, kaip ir pirmajame šios tyrimų dalies etape.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje aprašomi tyrimų rezultatai.

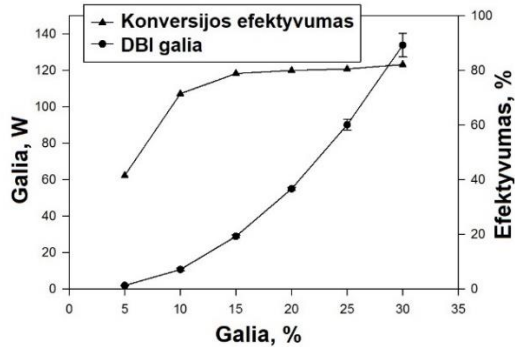
3.1. Darbinių DBI reaktoriaus parametrų nustatymas

DBI galia. Vienas iš pagrindinių DBI reaktoriaus parametrų yra išlydžio galia. Didėjant išlydžio galiai, intensyvėja išlydis ir aktyviųjų radikalų generavimas. Pirmajame tyrimų etape buvo parinktos 3–33 W (3; 5,2; 9,8; 20,3 ir 33 W) DBI galios vertės. Antrajame tyrimų etape naudoto DBI reaktoriaus galią buvo galima keisti 1,8–133,6 W ribose, tačiau tyrimuose taikyta optimali 22,8 W galia. Labai svarbus DBI reaktoriaus ir jo maitinimo šaltinio darbinis parametras yra įtampos konversijos efektyvumas. Kadangi reaktoriui reikalinga aukšta kintamoji įtampa (10–50 kV), naudojamas aukštinamasis transformatorius, kuris su prijungtu DBI reaktoriumi sudaro rezonansinę grandinę. Transformatorius šiuo atveju yra induktyvumo elementas, o DBI reaktorius – talpumo elementas. Parinkus tam tikrą dažnį, įtampa grandinėje išauga dėl rezonanso ir gaunamas didelis (>80 %) įtampos konversijos efektyvumas. Nustatant sistemos rezonansinį dažnį, buvo keičiamas keitiklio generuojamas dažnis ir stebima DBI reaktoriaus įtampa bei išlydžio galia. Šie rezultatai grafiškai pavaizduoti **5 pav.**



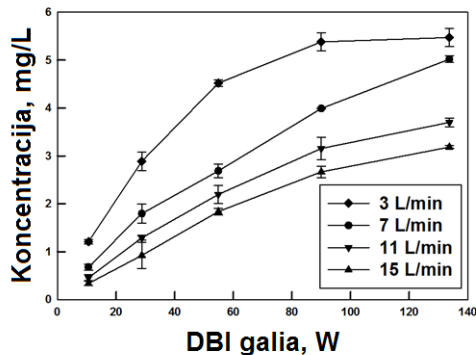
5 pav. Įtampos ir DBI galios priklausomybė nuo kintamosios įtampos dažnio

Konversijos efektyvumo priklausomybė nuo DBI galios yra pateikta **6 pav.**



6 pav. Konversijos efektyvumo priklausomybė nuo DBI galios

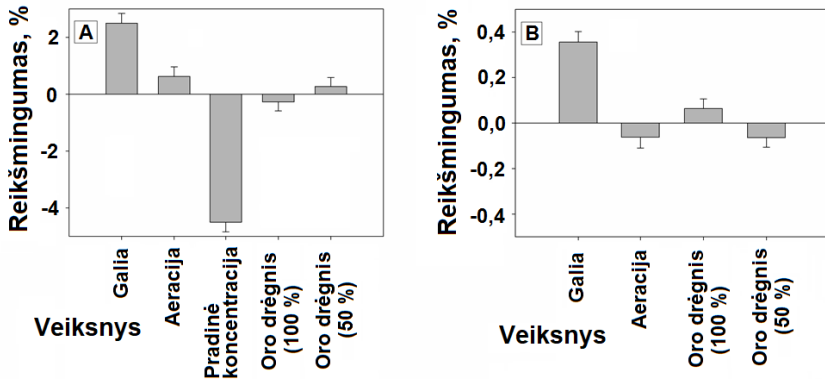
Ozono generavimas. Ozono koncentracija buvo matuojama iš DBI reaktoriaus ištekančių dujų sraute. Susidarančio ozono koncentracijos vertės pirmojo tyrimų etapo įrenginyje yra pateiktos 7 pav. Nustatyta, kad didėjant DBI galiai didėja ir susidarančio ozono koncentracija dujose. Taip pat nustatyta ozono koncentracijos priklausomybė nuo į reaktorių tiekiamo oro srauto intensyvumo: esant mažesniai oro srautui, generuojamo ozono koncentracija yra didesnė. Kita vertus, mažėjant oro srautui ar didėjant DBI galiai, iškyla reaktoriaus šilimo problema ir tada mažėja ozono generavimo efektyvumas. Ši tendencija ypač gerai matoma ozono koncentracijos priklausomybėje nuo DBI galios esant 3L/min oro srautui – gauta užlinkusi kreivė, kuri parodo, kad didėjant galiai ozono koncentracija beveik nedidėja 80–140 W galios ribose. Tai paaiškinama susidariusio ozono skilimu esant per didelei galiai (Mok *et al.*, 2008; Pekárek ir Mikeš, 2014).



7 pav. Ozono koncentracijos priklausomybė nuo DBI galios ir oro srauto intensyvumo

3.2. DBI reaktoriaus darbinių sąlygų įtakos vandens išvalymo efektyvumui tyrimo rezultatai

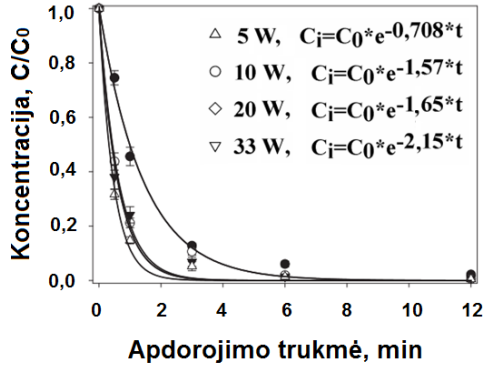
Planuotas eksperimentas. Atliekant planuotą eksperimentą, buvo nustatyta DBI reaktoriaus darbinių parametrų (DBI galios, oro debito, oro drėgnio, pradinės teršalo koncentracijos) įtaka vandens, užteršto 2-naftoliu, išvalymo efektyvumui ir ozono koncentracijai iš reaktoriaus ištekančiose dujose. 2-naftolio skaidymo efektyvumas siekė 79–95 % esant 0,39–1,52 mg/L ozono koncentracijai dujose. Darbinių parametrų įtakos 2-naftolio skaidymo efektyvumui ir ozono koncentracijai iš DBI reaktoriaus ištekančiose dujose tyrimo suvestiniai rezultatai grafiškai pateikti **8 pav.**



8 pav. Darbinių parametrų įtaka 2-naftolio skaidymo efektyvumui (A) ir ozono koncentracijai dujose (B)

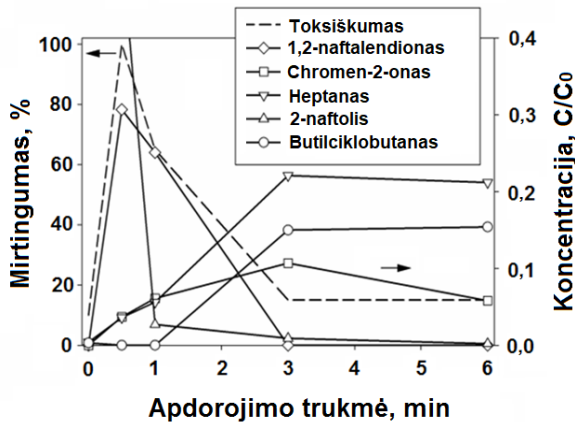
Galima teigti, kad didžiausią neigiamą įtaką 2-naftolio skilimo efektyvumui turi pradinė teršalo koncentracija. Nustatyta, kad pastebimą teigiamą įtaką turi DBI reaktoriaus galios ir oro debito didinimas, o į DBI reaktorių tiekiamo oro drėgnis pastebimos įtakos neturi.

Skilimo kinetikos tyrimas. Atlikus planuotą eksperimentą, buvo parinktos optimalios oro srauto sąlygos (7 L/min) ir 2-naftolio koncentracija (10 mg/L) ir atliktas skilimo kinetikos tyrimas naudojant skirtingą DBI reaktoriaus galią. Šio tyrimo rezultatai grafiškai pateikti **9 pav.**, kuriame taip pat pateiktos skilimo konstantų reikšmės. Modelinis teršalas 2-naftolis efektyviausiai buvo skaidomas esant didžiausiai galiai (33 W), kai eksponentinio pobūdžio skilimo konstanta $k = 2,15 \text{ min}^{-1}$. Skilimo konstantų reikšmės buvo mažesnės esant mažesnėms galios reikšmėms: $k = 1,65 \text{ min}^{-1}$ (20 W), $k = 1,57 \text{ min}^{-1}$ (10 W) ir $k = 0,708 \text{ min}^{-1}$ (5 W). Nors pradinis teršalas 2-naftolis suskilo pirmosiomis apdorojimo minutėmis, įvertinus mineralizacijos laipsnį buvo nustatytas 38,4 % mineralizacijos efektyvumas po 6 minučių apdorojimo esant 33 W išlydžio galiai.



9 pav. 2-naftolio skilimo kinetika esant skirtingai DBI galiai

Skilimo produktų nustatymas. Apdoroto vandens mėginiai taip pat buvo išanalizuoti siekiant nustatyti galimus 2-naftolio skilimo produktus, jų santykinės koncentracijas ir šių mėginių toksiškumą. Gauti duomenys pateikti **10 pav.**



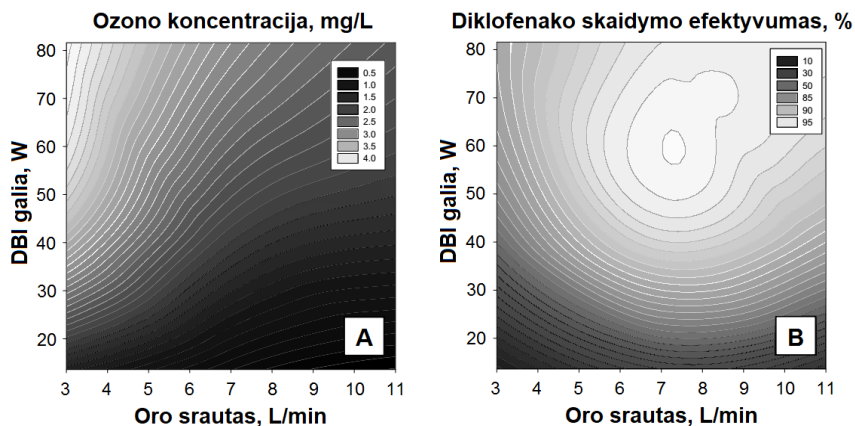
10 pav. Apdoroto vandens toksiškumo tyrimo ir 2-naftolio skilimo produktų nustatymo rezultatai

Gauti rezultatai parodė, kad pradinio 2-naftoliu užteršto vandens toksiškumas yra mažas (10 %), tačiau po 0,5 ir 1 min apdoravimo jis išauga atitinkamai iki 100 % ir 65 %. Vandens apdorojimą DBI vandens valymo reaktoriuje tęsiant toliau, toksiškumas mažėja. Tai rodo, kad 2-naftoliui skylančiam iš pradžių susidaro toksiški produktai ir toliau jie skyla į mažiau toksiškus. Atliekant tyrimą nustatyta, kad susidarė šie skilimo produktai: 1,2-naftalendionas, chromen-2-onas, heptanas, butilciklobutanas. Iš šių skilimo produktų santykinės

koncentracijos pokyčių galima spręsti, kad pradinis teršalas oksiduodamasis palaipsniui skyla į vis mažesnės molekulinės masės junginius. Be šių išvardytų cheminių junginių, galimai susidaro ir daug kitų, nenustatytų dėl mažos koncentracijos. Kadangi skilimo produktai yra galimai toksiški, siekiant išvengti šio neigiamo efekto reikia pasirinkti pakankamą užteršto vandens apdorojimo trukmę.

3.3. Medikamentais užteršto vandens valymo taikant pažangiosios oksidacijos procesus tyrimo rezultatai

Planuotas eksperimentas. Pagrindinių darbinių parametų (oro debito, DBI galios) įtaka užteršto vandens išvalymo efektyvumui buvo įvertinta atlikus planuotą eksperimentą. Pavyzdinio teršalo – diklofenako – skaidymo efektyvumas siekė 11–100 %, o ozono koncentracija dujose, ištekancioje iš DBI reaktoriaus, – 0,41–4,49 mg/L. Šie duomenys grafiškai pateikti **11 pav.**

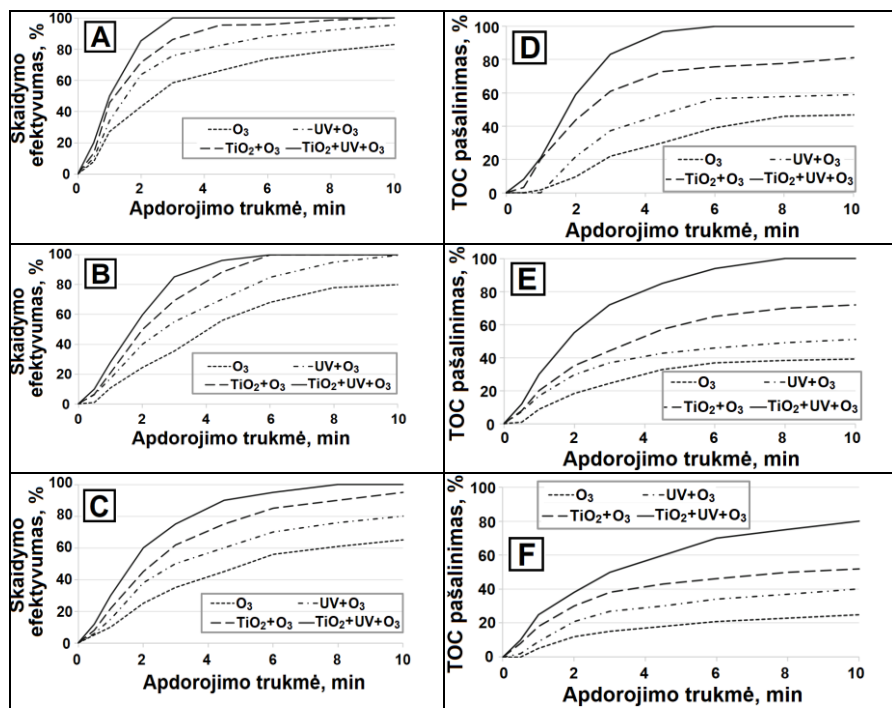
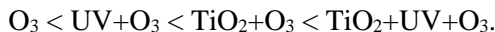


11 pav. Darbinių parametų įtakos ozono koncentracijai (A) ir diklofenako skaidymo efektyvumui (B) tyrimo rezultatai

Vertinant gautus rezultatus, galima teigti, kad oro debito didinimas, kaip ir DBI galios didinimas, turi teigiamą įtaką medikamento skaidymo efektyvumui. Tačiau tuo pačiu metu didėja ir energijos sąnaudos. Norint tinkamai įvertinti energinį efektyvumą reikia apskaičiuoti energijos kiekį, reikalingą teršalo vienetui pašalinti. Kita vertus, DBI reaktoriaus darbo energinį efektyvumą galima įvertinti ir apskaičiuoti, kiek energijos reikia ozono kiekio vienetui pagaminti. Šiuo atveju didžiausias efektyvumas (~146 kJ/g ozono) gautas esant 13,6–39,2 W DBI galiai ir 7–11 L/min oro debitui. Didžiausias energijos poreikis (~280 kJ/g) gautas esant 81,6 W DBI galiai ir 3 L/min oro debitui. Vertinant planuoto eksperimento

rezultatus, buvo pasirinktos optimalios darbinių parametų vertės: 7 L/min oro debitas ir 50 W DBI galia.

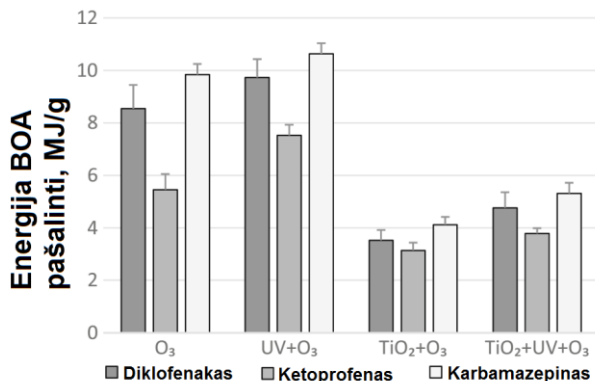
Ivairių PO procesų palyginimas įvertinant medikamentais užteršto vandens išvalymo efektyvumą. Didžiausias efektyvumas vertinant medikamento skilimą ir mineralizacijos laipsnį gautas atliekant fotokatalitinio ozonavimo eksperimentus. Šio PO proceso metu visi medikamentai visiškai suskilo per 3–8 minutes (**12 pav.**). Apibendrinus šiuos rezultatus, tirtus PO procesus galima išdėstyti šia tvarka pagal efektyvumo didėjimą:



12 pav. Medikamentų mineralizacijos kinetikos taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus. Efektyvumas pagal medikamento skilimą (A, B, C) ir mineralizacijos laipsnį (D, E, F)

Skaiciuojant, kiek energijos reikia vienetai teršalo BOA pašalinti, mažiausios vertės gautos taikant katalitinio ozonavimo ir fotokatalitinio ozonavimo procesus – atitinkamai 3,6 ir 4,6 MJ/g BOA. Iš visų trijų medikamentų skaidžiausias buvo ketoprofenas: energijos kiekis BOA pašalinti siekė 3,1 ir

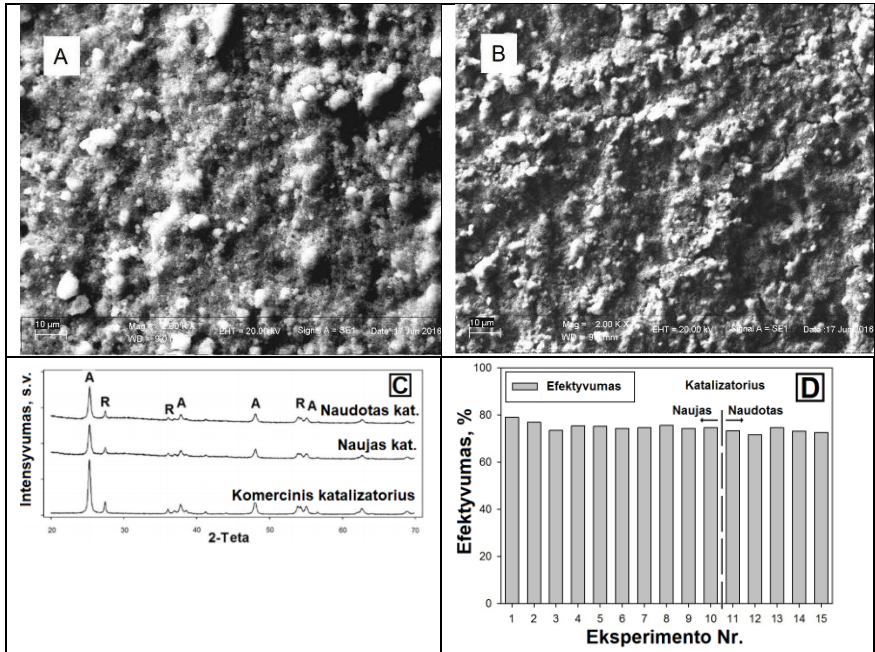
3,8 MJ/g atitinkamai katalitinio ozonavimo ir fotokatalitinio ozonavimo procesų metu. Visos energijos sąnaudų vertės pateiktos **13 pav.**



13 pav. Energijos kiekis, reikalingas įvairių medikamentų mineralizacijai taikant skirtingus PO procesus

3.4. Įvairiais organiniais teršalais užteršto vandens valymo taikant pažangiosios oksidacijos veiksnius tyrimo rezultatai

Katalizatoriaus charakterizavimas. Šiame tyrimų etape įvertintas katalizatoriaus ilgaamžiškumas naudojant jį vandeniui, užterštam įvairiais organiniais teršalais, valyti. Šiuo tikslu buvo atlikta grupė eksperimentų su pagamintu nauju stiklo strypelių tipo katalizatoriumi valant vandenį, užterštą vienu iš pavyzdinių teršalų – 2-naftoliu. Po visų šios dalies tyrimų tokie patys eksperimentai buvo atlikti su naudotu katalizatoriumi. Vandens išvalymo efektyvumo tyrimo įvertinant mineralizaciją rezultatai pateikti **14 pav. D** dalyje. SEM gautos katalizatoriaus fotografijos pateiktos **14 pav. A ir B**, o XRD analizės rezultatai – **14 pav. C** dalyje. Kaip matoma iš pateiktų rezultatų, tiek naujo, tiek panaudoto katalizatoriaus kristalinė struktūra yra beveik identiška komercinio katalizatoriaus, iš kurio ir buvo pagaminti tyrimui skirti katalizatoriai, kristalinei struktūrai. Vertinant katalizatorius vizualiai, matyti, kad naujojo paviršius yra puresnis nei panaudoto. Galima teigti, kad pradėjus naudoti katalizatorių pasišalino netvirtai prisitvirtinusios TiO₂ dalelės. Tai leidžia patvirtinti ir efektyvumo tyrimo rezultatai: pirmųjų dviejų eksperimentų metu buvo pasiektas 78,9 % ir 76,9 % mineralizacijos efektyvumas, o vėliau nusistovėjo stabilus 75 % efektyvumas. Beveik toks pats efektyvumas buvo nustatytas ir atliekant eksperimentus su panaudotu katalizatoriumi (72,9 %). Šis nedidelis efektyvumo sumažėjimas (2,1 %) gali būti siejamas su mechaniniu dėvėjimusi dedant katalizatorių į reaktorių ir išimant iš jo.



14 pav. Stiklo strypelių tipo katalizatoriaus charakterizavimas: naujo katalizatoriaus SEM vaizdas (A), naudoto katalizatoriaus SEM vaizdas (B), XRD spektro duomenys (C) ir fotokatalitinio ozonavimo eksperimento metu pasiektas efektyvumas esant naujam ir naudotam katalizatoriui (D)

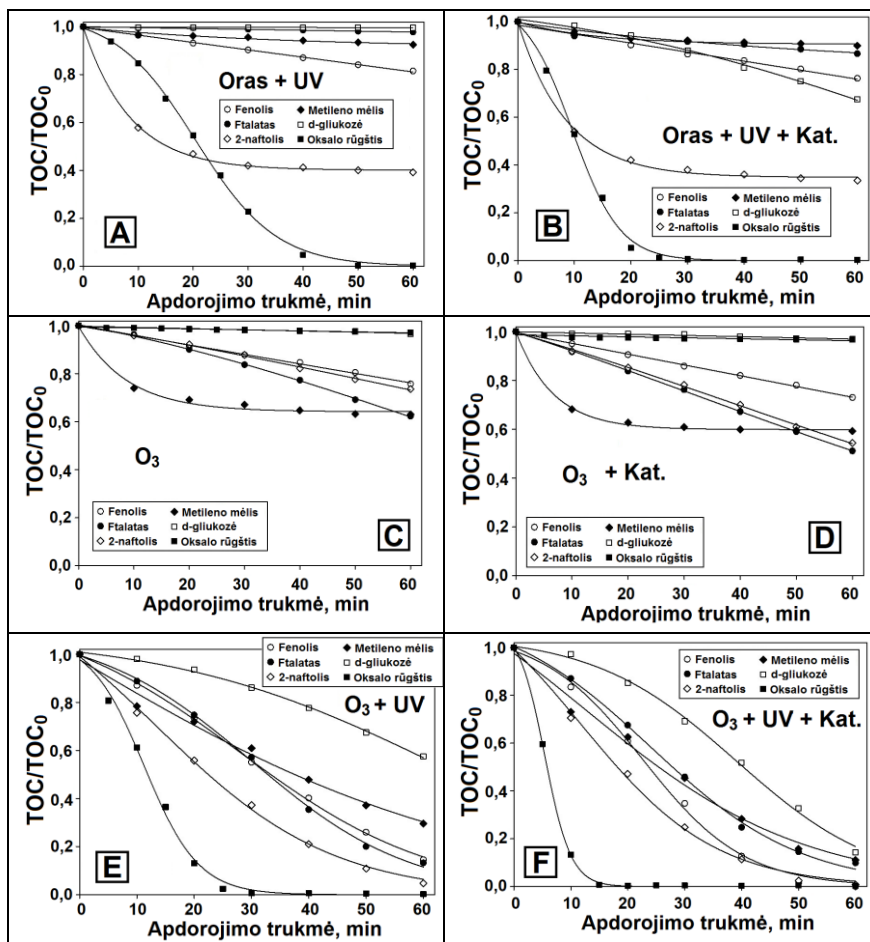
Skirtingų pažangiosios oksidacijos procesų efektyvumo tyrimo rezultatai.

Atlikus eksperimentus, kurių metu buvo valomas vanduo, užterštas šešiais skirtingais organiniais teršalais ir jų mišiniu, buvo nustatytos mineralizacijos kinetikos taikant šešis skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, šiuos procesus galima sugrupuoti į tris grupes pagal įvairiais organiniais teršalais užteršto vandens valymo efektyvumo didėjimą:

- fotolizė ir fotokatalizė;
- ozonavimas ir katalitinis ozonavimas;
- fotolitinis ozonavimas ir fotokatalitinis ozonavimas.

Šių pažangiosios oksidacijos procesų efektyvumo tyrimo rezultatai pateikti **15 pav.** Fotolizės ir fotokatalizės (**15 pav., A, B**) atvejais gautos mažos mineralizacijos efektyvumo vertės (0,4–32,6 %), išskyrus eksperimentus, kurių metu buvo apdorojamas oksalo rūgštimi užterštas vanduo. Taikant ozonavimą ir katalitinį ozonavimą, gautas šiek tiek didesnis (2,8–48,9 %) mineralizacijos efektyvumas, tačiau nustatyta, kad oksalo rūgštis ir gliukozė buvo visiškai

atsparios šiems dviem pažangiosios oksidacijos procesams. Panašus rezultatas buvo gautas ir kitų autorių (Orge *et al.*, 2015). Didžiausias vandens išvalymo efektyvumas, vertinant organinių teršalų mineralizaciją, buvo pasiektas taikant fotolitinį ozonavimą ir fotokatalitinį ozonavimą – 42,5–99,9 %. Vertinant fotokatalitinio ozonavimo procesą, pasiektas 85,6–99,9 % efektyvumas.

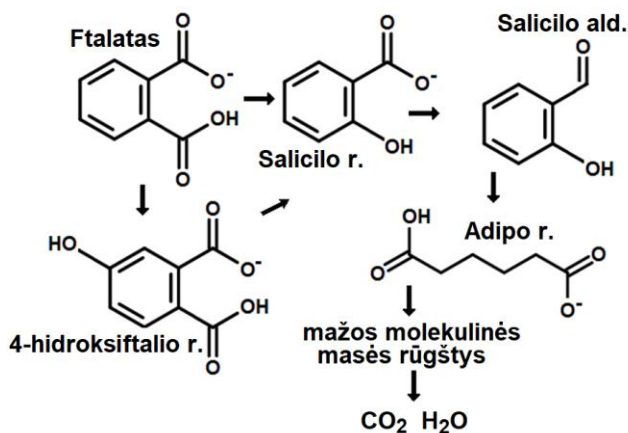


15 pav. Įvairių teršalų mineralizacijos kinetikos taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus: fotolizę (A), fotokatalizę (B), ozonavimą (C), katalitinį ozonavimą (D), fotolitinį ozonavimą (E), fotokatalitinį ozonavimą (F)

Gauti rezultatai parodo kai kurių organinių teršalų visišką atsparumą ozono poveikiui, dėl to, siekiant tokius teršalus nukenksminti, būtina taikyti

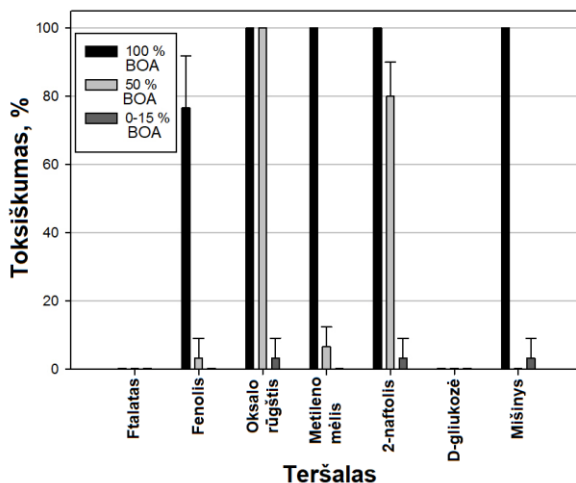
kompleksinius pažangiosios oksidacijos procesus. Apskaičiavus, kiek energijos reikia vienetai teršalo pašalinti, taip pat patvirtintas fotokatalitinio ozonavimo efektyvumas – mažiausios energijos sąnaudos visais atvejais gautos taikant šį pažangiosios oksidacijos procesą (0,61–3,86 MJ/g BOA).

Skilimo produktų nustatymas ir toksiškumo įvertinimas. Tyrimo metu buvo analizuojami vieno iš nagrinėjamų teršalų pavyzdžių – ftalato – skilimo produktai, kurie susidaro, kai šiuo junginiu užterštas vanduo apdorojamas taikant fotokatalitinį ozonavimą. Vykstant teršalo mineralizacijai, pradinė molekulė oksiduojama ir susidaro tarpiniai skilimo produktai; šie oksiduojami iki galutinių produktų – CO₂ ir vandens. Atliekant UPLC-MS analizę buvo nustatyti pagrindiniai tarpiniai ftalato skilimo produktai: salicilo rūgštis, salicilo rūgšties anhidridas, 4-hidroksiftalio rūgštis, adipo rūgštis. Siūlomas ftalato skilimo mechanizmas yra pateiktas **16 pav.** Vykstant oksidacijai-skilimui, susidaro mažesnės molekulinės masės junginiai, daugiausia organinės rūgštys. Tai, kad susidaro rūgštys, leidžia patvirtinti ir valomo vandens pH vertės mažėjimas.



16 pav. Ftalato skilimo mechanizmas apdorojant vandenį fotokatalitiniu ozonavimu

Vertinant pradinio užteršto vandens, pusiau apdoroto vandens ir 60 minučių apdoroto vandens pavyzdžių toksiškumą *Daphnia magna* organizmams, buvo nustatyta, kad toksiškumas mažėja tais atvejais, kai vanduo yra užterštas fenoliu, oksalo rūgštimi, metileno mėliu, 2-naftoliu ir šių junginių mišiniu. Išsiaiškinta, kad ftalatu ir gliukoze užterštas vanduo yra netoksiškas esant naudotoms koncentracijoms (50 mg/L pagal BOA). Šie rezultatai yra pateikti **17 pav.** Vertinant gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad užteršto vandens toksiškumą galima sumažinti taikant nagrinėtą pažangiosios oksidacijos procesą ir esant didesniam negu 80 % mineralizacijos laipsniui.

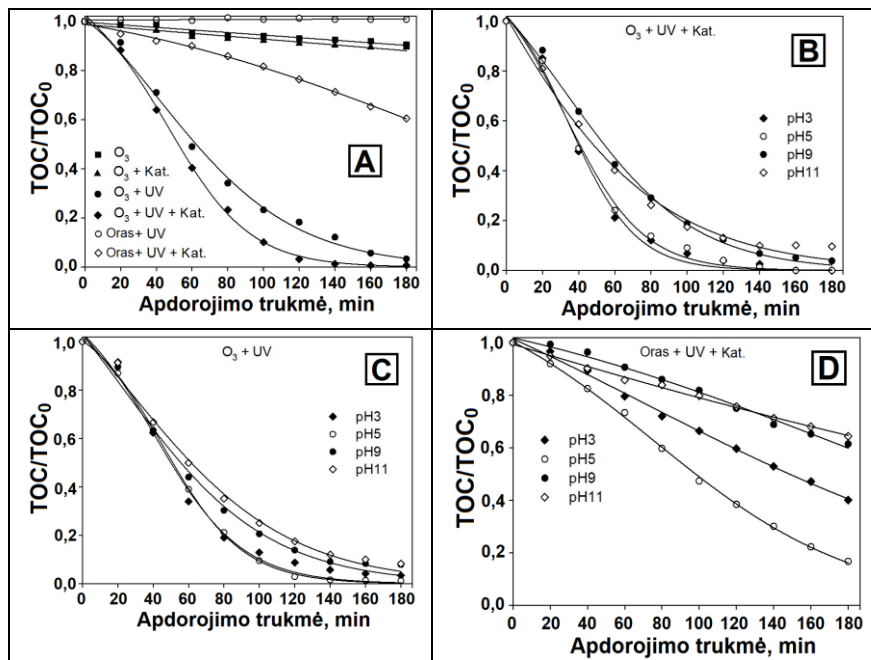


17 pav. Toksiškumo tyrimo rezultatai, rodantys įvairiais organiniais teršalais užteršto vandens kenksmingumą *Daphnia magna* organizmams priklausomai nuo pasiektos mineralizacijos laipsnio

3.5. Pramoninių nuotekų valymo taikant pažangiosios oksidacijos veiksnius tyrimo rezultatai

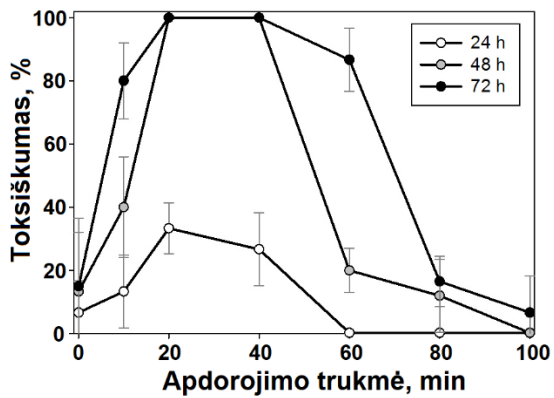
Skirtingų pažangiosios oksidacijos procesų efektyvumo tyrimo rezultatai.

Buvo atliktas nereguliuotos ir reguliuotos pradinės pH reikšmės pramoninių nuotekų valymo taikant įvairius pažangiosios oksidacijos veiksnius efektyvumo tyrimas. Jo rezultatai pateikti **18 pav.** Valant nuotekas, kurių pradinė pH reikšmė nebuvo reguliuota, didžiausias efektyvumas buvo pasiektas taikant fotokatalitinį ozonavimą, fotolitinį ozonavimą ir fotokatalizę (atitinkamai 99,3 %; 96,6 % ir 39,4 % išvalymo efektyvumas pagal BOA po 180 minučių). Kiti trys taikyti procesai, tarp jų ozonavimas, buvo palyginti neefektyvūs. Apskaičiavus, kiek energijos reikia vienam BOA pašalinti nereguliuoto pradinio pH eksperimente, gauta, kad efektyviausias yra fotokatalitinio ozonavimo metodas (5,76 MJ/g), mažiau efektyvūs – fotolitinis ozonavimas (7,93 MJ/g) ir fotokatalizė (14,27 MJ/g). Atliekant reguliuotos pradinės nuotekų pH reikšmės eksperimentus, nustatyta, kad pH reikšmė turi didesnę įtaką fotokatalizei. Fotolitinio ozonavimo ir fotokatalitinio ozonavimo procesai buvo mažiau jautrūs pH vertės pokyčiams (pH3–11 ribose), tačiau procesai buvo efektyvesni esant pH3–5 vertėms. Tokiu atveju galima teigti, kad fotolitinis ozonavimas ir fotokatalitinis ozonavimas yra tinkamesni pramoninėms nuotekoms valyti dėl efektyvumo plačiose pH vėrečių ribose.



18 pav. Pramoninių nuotekų mineralizacijos kinetikos taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus (A) ir esant skirtingoms pradinėms pH vertėms (B, C, D)

Toksiškumo įvertinimas. Nustatyta, kad pradinių pramoninių nuotekų toksiškumas, esant pasirinktam praskiedimo laipsniui, yra mažas – *Daphnia magna* mirtingumas siekė ~13 % (po 72 valandų inkubavimo, **19 pav.**). Pastebėtas pusiau apdorotų vandens pavyzdžių toksiškumo didėjimas, siekiantis 86–100 % esant 40–88 % likutinės BOA vertės (po 72 valandų inkubavimo). Ši toksiškumo didėjimą lemia toksiškų produktų susidarymas sklytant pradiniais junginiais ir vykstant oksidacijai fotokatalitinio ozonavimo proceso metu. Pasiekus 80 % ir didesnę mineralizacijos laipsnį, toksiškumas sumažėja ir nebesiekia pradinių nuotekų toksiškumo verčių. Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad užterštas vanduo turėtų būti valomas tol, kol bus pasiektas pakankamas mineralizacijos laipsnis, t. y. bus suskaidyti galimai toksiški pradinių junginių skilimo produktai.



19 pav. Toksiškumo tyrimo rezultatai, rodantys įvairių pramoninių nuotekų kenksmingumą *Daphnia magna* organizmams priklausomai nuo apdorojimo trukmės

IŠVADOS

1. Skysčio elektrodų tipo DBI reaktorius buvo pritaikytas oksiduojančiai terpei generuoti ir instaliuotas į laboratorinį vandens valymo įrenginį. DBI reaktoriaus efektyvumas buvo įvertintas nustatant generuojamo ozono koncentraciją ir pagaminamą kiekį, o šio reaktoriaus pritaikomumas vandens valymo įrenginyje įvertintas nustatant modelinio užteršto vandens išvalymo efektyvumą. Iširta, kad 90 % pavyzdinio teršalo – 2-naftolio – yra suskaidoma per pirmąsias 2 minutes. Nustatyta, kad, skylant pradiniam teršalui, susidaro tarpiniai skilimo produktai, kurie toksiškesni, tačiau yra suskaidomi įvykus mineralizacijai. Gauti duomenys leidžia patvirtinti, kad būtinas pakankamas išvalymo laipsnis siekiant pašalinti galimą vandens toksiškumą. DBI reaktorius įvertintas kaip tinkamas oksiduojančiai terpei (ozonui) generuoti tokio pobūdžio vandens valymo įrenginyje. Nustatyti didžiausią įtaką turintys darbiniai parametrai – tai DBI plazmos galia ir teršalo koncentracija užterštame vandenyje.
2. Pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginys buvo išplėstas įdiegiant ultravioletinės spinduliuotės šaltinį ir dvi skirtingas katalizatoriaus konstrukcijas. Visais tirtais atvejais nustatyta, kad fotokatalitinio ozonavimo metodu teršalas skaidomas efektyviausiai. Be to, taikant šį procesą, teršalo vienetui suskaidyti / mineralizacijai sunaudojama mažiausiai energijos (0,6–4 MJ/g). Viena iš naudotų katalizatoriaus konstrukcijų – stiklo strypelių su TiO_2 sluoksniu – patvirtinta kaip ilgaamžė ir tinkama naudoti didesnėse sistemose. Gauti rezultatai leidžia patvirtinti, kad svarbu kartu taikyti skirtingus procesus – ozonavimo ir fotokatalizės – siekiant kuo geriau išvalyti vandenį sunaudojant mažiausiai energijos.
3. Pažangiosios oksidacijos vandens valymo įrenginys buvo ištestuotas valant pramonės nuotekas iš medinių baldų gamyklos. Šio tyrimo metu fotokatalitinio ozonavimo procesas buvo efektyviausias vertinant vandens išvalymo laipsnį ir energijos sąnaudas. Nustatyta, kad fotokatalitinis ozonavimas, palyginti su kitais tirtais procesais, yra nejautrus nuotekų pH reikšmei tirtose ribose (pH = 3–11), todėl yra tinkamesnis pramonės nuotekoms valyti. Tyrimo metu dar kartą buvo patvirtinta, kad nagrinėjamas vandens valymo procesas yra tinkamas įvairiems organiniams vandens teršalams nukenksminti.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai „Web of Science“ sąrašo leidiniuose:

1. Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius; **Tichonovas, Martynas**; Jankūnaitė, Dalia; Rumskaitė, Inga; Sedlina, Jolanta; Račys, Viktoras; Baltrušaitis, Jonas. Decomposition of 2-naphthol in water using a non-thermal plasma reactor // Chemical engineering journal. Lausanne: Elsevier. ISSN 1385-8947. 2015, vol. 260, p. 188–198. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.098.
2. **Tichonovas, Martynas**; Krugly, Edvinas; Jankūnaitė, Dalia; Račys, Viktoras; Martuzevičius, Dainius. Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment // Environmental science and pollution research. Berlin: Springer. ISSN 0944-1344. eISSN 1614-7499. 2017, vol. 24, iss. 21, p. 17584–17597. DOI: 10.1007/s11356-017-9381-y.
3. **Tichonovas, Martynas**; Krugly, Edvinas; Grybauskas, Arturas; Jankūnaitė, Dalia; Račys, Viktoras; Martuzevičius, Dainius. Advanced oxidation-based treatment of furniture industry wastewater // Environmental Technology. Oxon: Taylor & Francis. ISSN 0959-3330. eISSN 1479-487X. 2017, vol. 00, iss. 00, p. 1–8. DOI: 10.1080/09593330.2017.1352037.
4. Jankūnaitė, Dalia; **Tichonovas, Martynas**; Buivydienė, Dalia; Radžiūnienė, Inga; Račys, Viktoras; Krugly, Edvinas. Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor // Water, Air and Soil Pollution. Dordrecht : Springer. ISSN 0049-6979. eISSN 1573-2932. 2017, vol. 228, iss. 9, article 353, p. 1–15. DOI: 10.1007/s11270-017-3517-z.

Konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. **Tichonovas, Martynas**; Kudirkaitė, Aistė; Jankauskas, Jonas; Krugly, Edvinas; Račys, Viktoras. Influence of pH on dielectrical barrier discharge plasma process for wastewater treatment // Chemistry and chemical technology: proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija. ISSN 2351-5643. 2014, p. 42–45.
2. **Tichonovas, Martynas**; Krugly, Edvinas; Kudirkaitė, Aistė; Jankauskas, Jonas; Račys, Viktoras. A pilot scale Dielectrical Barrier Discharge plasma system for wastewater treatment“. „7th European Meeting on Chemical Industry and Environment 2015“.
3. **Tichonovas, Martynas**; Krugly, Edvinas; Grybauskas, Arturas; Račys, Viktoras. Ozone based advanced oxidation for water treatment // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 100.

KITOS PUBLIKACIJOS

Straipsniai „Web of Science“ sąrašo leidiniuose:

1. Matulevičius, Jonas; Kliučininkas, Linas; Martuzevičius, Dainius; Krugly, Edvinas; **Tichonovas, Martynas**; Baltrušaitis, Jonas. Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications // Journal of nanomaterials. New York: Hindawi. ISSN 1687-4110. 2014, vol. 2014, article No. 859656, p. 1–13. DOI: 10.1155/2014/859656.
2. Stasiulaitienė, Inga; Martuzevičius, Dainius; Abromaitis, Vytautas; **Tichonovas, Martynas**; Baltrušaitis, Jonas; Brandenburg, Ronny; Pawelec, Andrzej; Schwock, Alexander. Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies // Journal of cleaner production. Oxford: Elsevier. ISSN 0959-6526. eISSN 1879-1786. 2016, vol. 112, pt. 2, p. 1804–1812. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.01.062.
3. **Tichonovas, Martynas**; Krugly, Edvinas; Račys, Viktoras; Hippler, Rainer; Kaunelienė, Violeta; Stasiulaitienė, Inga; Martuzevičius, Dainius. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment // Chemical engineering journal. Lausanne: Elsevier Science. ISSN 1385-8947. 2013, vol. 229, p. 9–19.

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Martynas Tichonovas gimė Kaune, Lietuvoje, 1988 m. lapkričio 12 d.

2007 m. baigė „Ažuolo“ vidurinę mokyklą Kaune.

2007–2011 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete ir įgijo aplinkos inžinerijos bakalauro laipsnį.

2011–2013 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete ir įgijo aplinkos inžinerijos magistro laipsnį.

2013–2017 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete aplinkos inžinerijos krypties doktorantūroje.

SUMMARY

Advanced oxidation (AO) technology undergoes an intensive scientific exploration for its ability to decompose persistent organic compounds in water, which are hardly degradable by using conventional technologies (Tijani et al., 2014; Fernández-Castro et al., 2015). The use of conventional wastewater technologies is usually limited due to their insufficient oxidative capabilities, the formation of secondary waste, or sensitivity to hazardous substances. The AO processes are not selective, and theoretically, all organic substances can be fully mineralized. The ozone based AO processes are among the most promising as they only require electrical energy for ozone generation but avoid additional chemical materials. The adaptation of ozone based AO technology towards industrial applications faces several challenges, such as energy consumption, operation costs, formation of toxic intermediates, or upscaling. For this purpose, the technology must be optimized for each industrial setting. The energy requirements can be decreased by selecting the optimal combination of advanced oxidation processes (AOPs).

AO process is often amended by supporting the processes to increase its effectiveness. Photocatalysis was suggested as the most effective one with the TiO_2 as a superior material for such designs due to its chemical stability and activation by the ultraviolet (UV) radiation. Most of these studies were conducted under small laboratory-scale experiments with reactor volumes up to 1 L, aiming to explore the reaction mechanisms, possible degradation products, and kinetics (Dai et al., 2014; Solís et al., 2016). The decomposition of the broad range of organic pollutants, including various dyes, pharmaceuticals, phenolic compounds, organic acids, etc., was tested by Xia et al. (2015). Several attempts to treat the real wastewater have been reported as well. These studies confirmed the effectiveness of ozone based AO processes for the degradation of pollutants: almost full mineralization can be achieved after the sufficient time of treatment. However, the lack of investigations devoted to the upscaling of such AO systems to the industrial level have been emphasized in recent reviews (Nawrocki, 2013; Xiao et al., 2015).

This dissertation presents attempts in the development of the AO wastewater treatment reactor based on the bench scale ozone and applied for the treatment of the wastewater polluted with various hardly degradable compounds. The design includes the option of immobilized catalyst use, UV radiation source and is easily up-scalable. The highly efficient dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor and resonant high voltage power supply was used for the ozone generation. A combination of plasma/ O_3 with UV/visible light photocatalysis was found to be

very promising to increase the effectiveness of these processes as compared to the same methods used alone. In most cases, the full degradation of pollutants as determined by the total organic carbon (TOC) value and the complete loss in the toxicity have been reached. It was proved that the AO method of plasma-UV-catalyst can be successfully applied for the treatment of wastewater containing hardly degradable organic compounds. The results provide background for the further investigations of this AO system to the industrial applications, confirming the versatility of such reactor design and the selected AO method.

Aim of the thesis

To research the parameters of the advanced oxidation processes based on the ozone-UV-catalysis for the pollutant decomposition in the wastewater.

Hypothesis

The breakdown of waterborne pollutants by the photocatalytic ozonation leads to the highest efficiency, lowest energy consumption, and highest toxicity reduction among the advanced oxidation processes based on ozone.

Objectives of the dissertation

1. To investigate the plasma based process for the generation of ozone and other oxidizing species followed by the application in the advanced oxidation reactor for the degradation of pollutants in the water.
2. To investigate the synergetic effects of various factors while performing the treatment of model wastewater polluted with target compounds in an up-scaled AOP system.
3. To examine the possibility to apply the optimized AOP system for the treatment of the real industrial wastewater.

Scientific novelty

1. The effects of the operational parameters on the yield of ozone and degradation of various organic pollutants as well as the treatment efficiency of real wastewater in the original newly developed AO reactor have been presented.
2. New synergetic associations between process variables, including treatment duration, ozone supply, UV radiation and catalysis, have been provided for the efficient decomposition and toxicity reduction to zero values for the most organic pollutants.

Practical value of the work

1. The investigation brings the advanced oxidation process of the photocatalytic ozonation closer to the industry-scale application. The new legislation in wastewater treatment requiring zero emissions of the micro

pollutants will give this technology a boost in the applications in the near future.

2. The methods section describes the methodology for the full investigation of ozone – UV – catalysis based AO wastewater treatment system, which can be used in the future experiments with higher technology readiness level (TRL) equipment.
3. The experimental data is presented including the energy requirements for each pollutant degradation, toxicity reduction, and the efficiencies of different AO methods. This data lays a background for the creation of industrial scale system.
4. An example of effective and durable immobilized TiO₂ catalyst installation is presented providing possible pattern for the further development.

CONCLUSIONS

1. The capability of DBD plasma reactor to generate oxidizing species was confirmed as well as the applicability of this AOP based system for the water treatment. The power of the DBD plasma reactor and the initial concentration of pollutant in water were identified as the most important operational parameters: 2-naphthol was rapidly decomposed during the treatment process, and 90% decomposition efficiency was attained within 2 min. The formation of various reactive highly toxic intermediates was observed during the treatment process. They were further decomposed, resulting in the overall reduction of TOC in the next 10 minutes. This fact indicates the necessity of the appropriate treatment duration, leading to the loss of toxicity at the higher degree of mineralization.
2. The photocatalytic ozonation was confirmed to be the most efficient process, as opposed to the other ozone based treatment processes, such as ozonation and photolytic ozonation. The energy requirements of this process are low and depending on the pollutant that varied between 0.6 and 4 MJ/g of TOC reduction. The presented design of the photocatalytic ozonation reactor has a high potential to be up-scaled to the industrial AO system.
3. Among all the tested combinations in the industrial wastewater treatment, the photocatalytic ozonation was confirmed to be the most effective process. The final products of the degradation by photocatalytic ozonation as well were completely nontoxic, although the mid-process (at TOC values of 40–88% of the initial concentration) resulted in the formation of highly toxic by-products. It has been demonstrated that the photocatalytic ozonation is a viable advanced oxidation technology for the application of treatment of the industrial wastewaters, containing high concentration of organic hard-to-degrade compounds, if the operational parameters, such as dilution, pH, energy consumption, and treatment duration, are optimized.

UDK 628.349.094.3 (043.3)

SL344. 2018-08-20, 2,25 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas