



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pažangiosios oksidacijos proceso optimizavimas pramoninių
nuotekų valymui**

Baigiamasis magistro projektas

Irmantas Berulis

Projekto autorius

Doc. dr. Viktoras Račys

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Pažangiosios oksidacijos proceso optimizavimas pramoninių nuotekų valymui

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Irmantas Berulis

Projekto autorius

Doc. dr. Viktoras Račys

Vadovas

Lekt. dr. Inga Radžiūnienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Irmantas Berulis

Pažangiosios oksidacijos proceso optimizavimas pramoninių nuotekų valymui

Akademinio sąžiningumo deklaracija

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

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Berulis, Irmantas. Pažangiosios oksidacijos proceso optimizavimas pramoninių nuotekų valymui. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Viktoras Račys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: vandens tarša, medienos pramonės nuotekos, pažangiosios oksidacijos metodai, pažangiosios oksidacijos optimizavimas, sinerginis efektas.

Kaunas, 2019. 57 p.

Santrauka

Vandens kokybė – vienas iš visuomenės, gamtos ir pramonės tarpusavio balansą identifikuojančių rodiklių. Socialinė ir teisinė situacija verčia pramonės įmones vykdyti gamybos veiklą atsakingiau ir taršius gamybos procesus pakeisti aplinkai draugiškesnėmis technologijomis. Natūralu, kad sparčiai vystantis pramonei veiklai išskiriami nauji teršalai, kurie su nuotekomis patenka į aplinką. Jų išvalymas sudėtingas procesas, kuriam dažnai neužtenka tradicinių vandenvalos technologijų, todėl būtina ieškoti naujų efektyvių būdų taršai pašalinti. Vienas perspektyviausių sunkiai skaidžių organinių junginių skaidymo metodų yra pažangioji oksidacija. Optimizuoti pažangiosios oksidacijos procesai gali būti sėkmingai pritaikyti ir naudojamas pramoninių nuotekų valymui. Tyrime naudojamos nuotekos susidaro medienos pramonės oro valymo įrenginių plovimo metu, todėl sėkmingai pritaikius pažangiosios oksidacijos metodus bus netik išspręsta sunkiai apdorojamų nuotekų problema, bet ir pilnai užbaigta orą teršiančių medžiagų valymo technologija.

Tyrimo objektas: efektyviausių pažangiosios oksidacijos metodų ir jų kombinacijų suradimas bei sinerginio efekto nustatymas medienos pramonės nuotekų išvalymo procese.

Darbo tikslas: ištirti pažangiosios oksidacijos metodus ir jų kombinacijas bei nustatyti sinerginį efektą apdorojant medienos pramonės nuotekas.

Tyrimo analizuojama organinių junginių koncentracijos įtaka pažangiosios oksidacijos metodų efektyvumui ir sinerginiam efektui; tiriama ozono, TiO_2 katalizatoriaus, ultravioletinės spinduliuotės ir šių metodų kombinacijų veiksmingumas bei sinerginis efektas apdorojant medienos pramonės nuotekas; nustatomas vandenilio peroksido dozavimo būdo poveikis pažangiosios oksidacijos metodų veiksmingumui; įvertinamos pažangiosios oksidacijos metodų energijos ir medžiagų eksploatacinės sąnaudos.

Magistro baigiamojo projekto tyrimo metu nustatyta, kad organinių junginių koncentracija veikia tik fotolitinio ir fotokatalitinio ozonavimo metodus. Ištirta, kad iš nekombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų veiksmingiausias yra ozonavimas. Kombinuojant pažangiosios oksidacijos metodus, daugiausiai bendrosios organinės anglies pašalinama ir didžiausias sinerginis efektas pasiekiamas fotokatalitinio ozonavimo metu. Naudojant šią kombinaciją po 1 val. veikimo pašalinama 64 % bendrosios organinės anglies, kur net 36 % pašalinama dėl sinerginio efekto. Atlikus eksperimentą konstatuota, kad vandenilio peroksidas teigiamai veikia pažangiosios oksidacijos metodus. Taip pat fiksuoti geresni rezultatai, kai vandenilio peroksidas įterpiamas eksperimento pradžioje, o nedozuojamas viso eksperimento metu. Fotokatalitinį ozonavimą derinant su neperiodiškai dozuoju vandenilio peroksidu pasiektas geriausias išvalymo efektyvumas – 76 % iš kur net 45 % dėl sinerginio efekto. Atlikus skaičiavimus nustatyta, jog mažiausiai energijos vienam gramui bendrosios organinės anglies pašalinti sunaudojama fotokatalitinio ozonavimo metu.

Berulis Irmantas. Optimization of Advanced Oxidation Process for Industrial Wastewater Treatment. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Viktoras Račys; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: water pollution, wood industry wastewater, advanced oxidation methods, advanced oxidation optimization, synergistic effect.

Kaunas, 2019. 57p.

Summary

Water quality is one of the factors identifying the balance of society, nature and industry. Current social and legal situation forces industrial institutions execute production activity more responsibly and replace polluting industrial processes with environmentally friendly technologies. Obviously, a rapid development of industrial activity brings new pollutants which together with wastewater get into the environment. Pollutant removal is a complex process for which traditional water treatment technologies are not enough. Thus, it is vital to look for new efficient ways to remove pollutants. One of the most perspective methods of decomposition of organic composites is advanced oxidation. Optimised processes of advanced oxidation can be successfully applied and implemented in treatment wastewater polluted with organic composites.

The object of the research: finding the most efficient methods of advanced oxidation and its combinations and determination of synergistic effect in the process of wastewater treatment in wood industry.

The aim of the research: to analyse the methods of advanced oxidation and its combinations and determine synergistic effect in treating wood industry wastewater.

The study analyses the impact of organic compound concentration on the efficiency of advanced oxidation methods and synergistic effect: efficacy of ozone, TiO₂ catalyst, ultraviolet radiation and combination of these methods is investigated as well as synergistic effect is studied in treating wood industry wastewater; the impact of method of dosing hydrogen peroxide on the efficiency of advanced oxidation methods is determined; advanced oxidation method energy and material exploitation costs are evaluated.

The research of the Master Degree graduation thesis determined that concentration of organic compounds affects only photolitic and photocatalytic methods of ozonation. It was determined that ozonation is the most efficient method of not combined advanced oxidation. Combining advanced oxidation methods general organic coal constitutes the greatest part to be removed and the biggest synergistic effect is achieved during photocatalytic ozonation. Using this combination after an hour of activity 64% of general organic coal are removed, where even 36 % are removed due to synergistic effect. Having executed the experiment it was stated that hydrogen peroxide affects advanced oxidation methods positively. Better results were determined when hydrogen peroxide is inserted in the beginning of the experiment but not dosed during the entire experiment. Having performed the calculations it was identified that the least energy for one gram of general organic coal removal is consumed during the photocatalytic ozonation.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Sunkiai skaidūs organiniai junginiai	13
1.2. Pažangiosios oksidacijos metodai	15
1.2.1. Ozonavimas	15
1.2.2. Apdorojimas vandenilio peroksidu.....	17
1.2.3. Fotolizė	19
1.2.4. Katalizė ir fotokatalizė	20
1.2.5. Kombinuoti metodai	24
1.3. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas	26
2. Tyrimo aparatūra ir analizės metodai.....	28
2.1. Darbo planas	28
2.2. Aparatūra	29
2.3. Tiriamos nuotekos	31
2.4. Tyrimo metodika	31
2.5. Analizės metodai	32
3. Rezultatai.....	33
3.1. Pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas	33
3.1.1. Nekombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas	33
3.1.2. Kombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas	36
3.2. Pažangiosios oksidacijos metodų analizė	39
3.2.1. Efektyvumo tyrimas	40
3.2.2. Sinergijos tyrimas	41
3.3. Pažangiosios oksidacijos metodų tyrimai su vandenilio peroksidu	42
3.3.1. Efektyvumo tyrimas	43
3.3.2. Vandenilio peroksido sinergijos tyrimas	45
3.3.3. Bendros sinergijos tyrimas	46
3.4. Eksploatacinės sąnaudos	47
3.4.1. Energijos sąnaudų skaičiavimai	48
3.4.2. Oksidatoriaus sąnaudų skaičiavimai.....	50
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Nekombinuotais pažangiosios oksidacijos metodais apdorotų medienos pramonės nuotekų tyrimų ir skaičiavimų rezultatai	34
2 lentelė. Kombinuotais pažangiosios oksidacijos metodais apdorotų medienos pramonės nuotekų tyrimo ir skaičiavimų rezultatai	36

Paveikslų sąrašas

1 pav. Ozono ir ozono su vandenilio peroksidu palyginimas, apdorojant filtruotą ir neapdorotą ežero vandenį [23].....	17
2 pav. Apdorojimo efektyvumas naudojant skirtingą pradinę H ₂ O ₂ koncentracijas [33]	18
3 pav. Pradinės vandenilio peroksido koncentracijos poveikis BOA ir ChDS pašalinimo efektyvumui [Pradinė BOA = 44, 250 mg/l; pradinė ChDS = 11,780 mg/l] [34]	19
4 pav. BOA skaidymo priklausomybė nuo laiko atliekat UV ir VUV fotolizę [41]	20
5 pav. Scheminis fotokatalizės (TiO ₂ + UV) veikimo principas [42].....	21
6 pav. Fotokatalitinės reakcijos etapai [42].....	23
7 pav. Skirtingų katalizatorių fotokatalitinis efektyvumas šalinant BOA ir ChDS. [Pradinė BOA = 44, 250 mg/l ir pradinė ChDS = 11,780 mg/l.] [42]	23
8 pav. Švitinimo trukmės poveikis BOA ir ChDS pašalinimo efektyvumui [Pradinė BOA = 44,250 mg/l ir pradinė ChDS = 11,780 mg/l.] [42]	24
9 pav. Imazapiro pašalinimo efektyvumas apdorojant skirtingų pradinių koncentracijų mėginius fotokatalitinio ozoavimo metodu [43]	25
10 pav. Tyrimo planas	29
11 pav. Principinė pažangiosios oksidacinio skaidymo sistemos schema. [49].....	30
12 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant ozonavimą ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	34
13 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant UV-fotolizę ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	35
14 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant TiO ₂ katalizatorių ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	36
15 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant fotokatalizę ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	37
16 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant katalitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	37
17 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant fotolitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	38
18 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant fotokatalitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms	39
19 pav. Medienos pramonės nuotekų mineralizacijos kinetikos taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus	40
20 pav. Realus ir teorinis atskirų komponentų sumos išvalymo efektyvumo palyginimas taikant skirtingus PO metodus po 1 val. poveikio	41
21 pav. Sinergijos dalis PO metodų kombinacijoje po 1 val. poveikio.....	41
22 pav. Vandenilio peroksido ir pažangiosios oksidacijos metodų valymo efektyvumo palyginimas	43
23 pav. Pažangiosios oksidacijos metodų su vandenilio peroksidu bendrosios organinės anglies skaidymo dinamika.....	44
24 pav. Vandenilio peroksido sukuriamas sinerginis efektas.....	45
25 pav. Vandenilio peroksido sukurto sinerginio efekto dalis PO metoduose.....	46
26 pav. Bendras sinerginis efektas	47

27 pav. Energijos kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~130 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas	48
28 pav. Energijos kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~68 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas	48
29 pav. Vandenilio peroksido kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~68 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas	50

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

BOA (*angl. TOC*) – bendroji organinė anglis;

DBI – dielektrinis barjerinis išlydis;

Doc. – docentas;

Lekt. – lektorius;

LOJ – lakūs organiniai junginiai;

NOM – natūralios organinės medžiagos;

PO – pažangioji oksidacija;

O₃ – ozonas;

UV – ultravioletinė spinduliuotė;

TiO₂ – titano dioksidas;

ChDS (*angl. COD*) – cheminis deguonies suvartojimas;

H₂O₂ – vandenilio peroksidas.

Ivadas

Vandens kokybė – vienas iš visuomenės, gamtos ir pramonės tarpusavio balansą identifikuojančių rodiklių. Vanduo yra nepakeičiama gyvybės ciklo dalis be kurios negalėtų vykti daugybė aplinkos procesų, todėl jo kokybės išsaugojimo klausimas tampa vis labiau aktualus. Visuomenės susirūpinimą tinkamu vandens naudojimu ir kokybės užtikrinimu atspindi, kad pati pirmoji Europos Sąjungos (ES) valstybių piliečių pateikta iniciatyva „Right2Water“ [1], kuria raginama peržiūrėti ir sugriežtinti vandens apsaugą reglamentuojančius teisės aktus. Senojo žemyno gyventojų siūlymas neliko nepastebėtas ir sulaukė aukščiausių ES institucijų dėmesio. Europos komisija paskelbė komunikatą, kuriame pateikė teises ir politines išvadas dėl piliečių iniciatyvos bei nurodė tolimesnį veiksmų planą [2]. 2018 m. vasario 1 d. Europos Komisija priėmė sprendimą peržiūrėti vandens apsaugos teisinę bazę, o 2019 m. kovo 5 d. ES Taryba paskelbė pritarianti geriamojo vandens kokybės standartų atnaujinimui. Šis socialinis reiškinyms įrodo, kad švaraus ir tinkamo naudoti vandens išsaugojimas yra vienas svarbiausių visuomenės prioritetų.

Didėjantis visuomenės sąmoningumas ir griežtėjantys teisės aktų reikalavimai verčia pramonės įmones vykdyti gamybos veiklą atsakingiau. Pramonė svariai prisideda prie vandens taršos, todėl įmonės yra suinteresuotos taršius gamybos procesus pakeisti aplinkai draugiškesnėmis technologijomis. Tvarios vandens apdorojimo technologijos žymiai prisideda prie racionalaus gamtos išteklių naudojimo. Siekiant rasti konsensuą tarp ekonomikos plėtros ir švarios gamtos reikalingas glaudus mokslinių institucijų, atliekančių naujus mokslinius tyrimus, ir pramonės įmonių bendradarbiavimas. Efektyvių vandens taršą mažinančių būdų suradimas, jų pagrindu inovatyvių vandenvalos technologijų sukūrimas ir sėkmingas pritaikymas gamybos veikloje, leistų racionaliai naudoti vandenį.

Sukurtos vandenvalos technologijos gali efektyviai šalinti daugelį aplinką teršiančių medžiagų, tačiau intensyviai plečiantis pramonės gamybos veikloms, daugėja ir naujų, dar nežinomų teršalų. Naujos vandenį teršiančios medžiagos sukelia ir naujas problemas. Viena tokių grupių yra sunkiai skaidžios organinės medžiagos. Patvarūs organiniai junginiai charakterizuoja vandens kokybę ir nulemia tolimesnį jo panaudojimą. Neapdoroto vandens išleisti į gamtą negalima, o tokio vandens grąžinimas į gamybos procesą gali sukelti technologinių problemų ir paveikti produkcijos kokybę. Užteršto sunkiai skaidžiomis ir dažnai toksiškomis organinėmis medžiagomis vandens valymas yra sudėtingas procesas, todėl tradicinių vandens valymo metodų taikymas neefektyvus. Biologiniai nuotekų valymo metodai paprastai nepašalina sunkiai skaidžių medžiagų ir yra jautrūs galimoms nuotekų toksinėms savybėms, o naudojant specialiąsias technologijas – cheminius ir fizikinius metodus – atliekamas taršos sukonzentravimas dumbluose, kuriems taip pat reikalingas sutvarkymas. Naudojant pastarąsias technologijas dažnai nepasiekiamas ir reikalingas išvalymo laipsnis. Sunkiai skaidžiais organiniais junginiais užteršto vandens apdorojimo procesai tampa vis didesniu domėjimosi objektu. Vieni iš perspektyviausių sunkiai skaidžių organinių junginių apdorojimo metodai yra pažangiosios oksidacijos. Tinkamai naudojami pažangiosios oksidacijos metodai, gali suskaidyti organines medžiagas iki galutinių produktų – anglies dioksido ir vandens. Metodai yra integralūs ir gali būti panaudoti problemų sukeliančioms nuotekoms tvarkyti. Siekiant pritaikyti pažangiosios oksidacijos technologiją plačiam naudojimui, reikia atlikti mokslinius tyrimus, atskleidžiančius šios technologijos veikimo mechanizmus, efektyviausius būdus ir geriausias kombinacijas.

Magistro projekto tyrimo metu buvo naudotos Lietuvoje veikiančios, medieną apdorojančios įmonės nuotekos, kurios yra užterštos sunkiai skaidžiomis organinėmis medžiagomis. Tiriamos nuotekos susidaro oro valymo įrenginių plovimo metu, todėl sėkmingai pritaikius pažangiosios oksidacijos

metodus bus netik išspręsta sunkiai apdorojamų nuotekų problema, bet ir pilnai užbaigta orą teršiančių medžiagų valymo technologija. Šios nuotekos yra nepakankamai išvalomos naudojant chemini-fizikinį metodą, todėl yra šalinamos kaip pavojingos atliekos. Valant šias nuotekas buvo panaudoti pažangiosios oksidacijos metodai: ozonavimas, katalizė, fotolizė, fotokatalizė, fotolitinis ozonavimas, fotokatalitinis ozonavimas ir reagentinis oksidavimas. Šiuo darbu siekiama ne tik nustatyti pažangiosios oksidacijos metodo efektyvumą tiriamoms nuotekoms, bet ir iširti sinerginį pažangiosios oksidacijos efektą.

Remiantis atlikta mokslinės literatūros analize apie pažangiosios oksidacijos metodus, sudarytas tyrimo planas ir atlikti eksperimentai. Pirmoje dalyje tiriama, kokią įtaką pažangiosios oksidacijos metodų veiksmingumui turi bendrosios organinės anglies koncentracija. Antroji dalis skirta iširti nekombinuotų (ozonas, TiO_2 katalizatorius, UV spinduliuotė) ir kombinuotų (ozonas ir TiO_2 katalizatorius; ozonas ir UV spinduliuotė; TiO_2 katalizatorius ir UV spinduliuotė; TiO_2 katalizatorius, UV spinduliuotė ir ozonas) metodų veiksmingumą ir sinergijos indelį medienos pramonės nuotekų apdorojimo procese. Įvertinant šių nuotekų sudėtingą apdorojimo procesą, šiame darbe bandoma į pažangiosios oksidacijos sistemą integruoti vandenilio peroksida. Naudojant vandenilio peroksido oksidacines savybes ieškoma naujų sprendimo variantų šioms nuotekoms apdoroti. Paskutinėje tyrimo dalyje siekiama įvertinti pažangiosios oksidacijos metodų energijos ir medžiagų sąnaudas. Projekte tiriamos nuotekos pasižymi atsparumu įprastoms apdorojimo technologijoms, todėl labai svarbu rasti efektyvų būdą šios rūšies teršalas pašalinti. Tokios nuotekos nebuvo ankščiau apdorojamos naudojant pažangiosios oksidacijos metodus, todėl gavus palankius rezultatus šią technologiją galima pritaikyti pakartotiniam vandens panaudojimui ir taip prisidėti vystant žiedinę ekonomiką.

Tyrime analizuojama organinių junginių koncentracijos daroma įtaka pažangiosios oksidacijos metodų efektyvumui ir sinerginiam efektui; tiriama ozono, TiO_2 katalizatoriaus, ultravioletinės spinduliuotės ir šių metodų kombinacijų veiksmingumas bei sinerginis efektas apdorojant medienos pramonės nuotekas; nustatomas vandenilio peroksido dozavimo būdo poveikis pažangiosios oksidacijos metodų veiksmingumui; įvertinamos pažangiosios oksidacijos metodų energijos ir medžiagų eksploatacinės sąnaudos.

Darbo objektas – efektyviausių pažangiosios oksidacijos metodų ir jų kombinacijų suradimas bei sinerginio efekto nustatymas medienos pramonės nuotekų apdorojimo procese.

Darbo tikslas – iširti pažangiosios oksidacijos metodų ir jų kombinacijų veiksmingumą bei nustatyti sinerginį efektą apdorojant medienos pramonės nuotekas.

Hipotezė – įvairių pažangiosios oksidacijos veiksmų tarpusavio sąveika turi skirtingą sinerginį efektą.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę apie pažangiosios oksidacijos metodų veikimo principus ir tarpusavio sinergiją;
2. nustatyti organinių junginių koncentracijos įtaką pažangiosios oksidacijos metodų efektyvumui;
3. iširti ozono, TiO_2 katalizatoriaus, ultravioletinės spinduliuotės ir šių metodų kombinacijų efektyvumą ir sinerginį efektą apdorojant medienos pramonės nuotekas;
4. nustatyti vandenilio peroksido ir jo dozavimo būdo poveikį pažangiosios oksidacijos metodams ir sinerginiam efektui;
5. įvertinti pažangiosios oksidacijos metodų energijos ir medžiagų eksploatacinės sąnaudas.

1. Literatūros apžvalga

Vystantis tvaraus vandens naudojimo idėjoms gamybinių ir buitinių nuotekų išvalymas iki nustatytų reikalavimų tampa nepakankama užduotis, todėl stengiamasi pasiekti tokį nuotekų išvalymo laipsnį, kad būtų galima nuotekų vandenį naudoti pakartotinai. Nuotekos plačiai naudojamos paviršinių ir požeminių vandenų papildymui. Žemės ūkio apdorotos nuotekos naudojamos aplinkos drėkinimui vandens trūkumu pasižyminčiose valstybėse (pvz.: Kipre, Prancūzijoje, Italijoje, Izraelyje, Jordanijoje, Libane, Maltoje, Ispanijoje ir kt.). Kita potenciali tvaraus vandens naudojimo sritis yra pramonės sektorius. Pramonės įmonės suprasdamos savo poveikį aplinkai, imasi priemonių optimizuoti gamybos procesus. Tarp šių procesų patenka ir pakartotinis vandens naudojimas. Gamybos veikloje susidariusių nuotekų gražinamas atgal į gamybos procesus sukuria naudą ne tik gamtos išteklių naudojimui ir taršos mažinimui gamtoje, bet teigiamai veikia ir ekonomiką. [3] [4]

Kiekvienas gamybos procesas yra skirtingas ir dinamiškas, todėl kiekvieno proceso metu susidaro skirtingomis charakteristikomis pasižyminčios nuotekos. Kiekvienam pramonės sektoriui reikia specialiai jų gamybos veiklai pritaikytų technologijų. Išvalyti nuotekas ir paruošti vandenį naudoti pakartotinai reikia daugybės apdorojimo etapų: pirminio valymo, kurio metu pašalinamos skambiosios dalelės; antrinio valymo, kuriame vyksta pagrindinis tirpių ir netirpių teršalų pašalinimas ir tretinio valymo – likusių ar valymo procese susidariusių teršalų pašalinimui. Pirminio ir antrinio nuotekų apdorojimo etapo technologijos yra plačiai išanalizuotos ir pritaikytos nuotekų apdorojimo procese. Didesnis dėmesys nukreiptas optimalių tretinio valymo ir specifinių pramonės nuotekų apdorojimo technologijų paieškai. Į tretinio valymo procesą tiekiamos nuotekos pasižymi atsparumo įprastiems valymo metodams, todėl reikalingos pažangios valymo technologijos. [5]

1.1. Sunkiai skaidūs organiniai junginiai

Nuotekų cheminė sudėtis ir vyraujančios organinių junginių funkcinės grupės leidžia parinkti efektyviausią vandens apdorojimo technologiją. Nuotekų vandenyje organinius junginius sudaro kietosios dalelės ir ištirpę organiniai junginiai. Kietosios dalelės dažniausiai būna inertiškos, todėl jas pakankamai efektyviai galima pašalinti paprastais fizikiniais ar mechaniniais būdais. Daug sudėtingiau pašalinti ištirpusias medžiagas. Priimta, kad dalelės, kurios yra mažesnės nei 0,45 μm yra klasifikuojamos kaip ištirpusios, o dalelės virš šios ribos yra klasifikuojamos kaip koloidinės arba kietosios dalelės. [4] Didelę tirpių junginių dalį sudaro organiniai junginiai. Organiniai junginiai į vandenį gali patekti su paviršinėmis ir komunalinių bei žemės ūkio nuotekomis. Dalį šių nuotekų sudaro organiniai junginiai iš natūralių gamtos šaltinių. Mikroorganizmai tokie kaip dumbliai, pirmuonys, bakterijos ir pavienės mirusios ląstelės taip pat prisideda prie vandens užterštumo organiniais junginiais. Iš šių šaltinių patekusios nuotekos pakankamai efektyviai apdorojamos įprastiniuose mechaninio ir biologinio veikimo nuotekų apdorojimo įrenginiuose. Didesnę grėsmę kelia specifinės pramonės įmonių nuotekos. Apdorojant tokias nuotekas po įprastinių biologinių ar mechaninių nuotekų valymo metodų vandenyje lieka sunkiai skaidūs organiniai junginiai (pvz.: endokrininę sistemą ardančių cheminių medžiagų, vaistų ir asmens higienos priemonių likučių, dezinfekcijos šalutinių produktų, pramonėje naudojamų cheminių medžiagų likučiai ir natūraliai gamtoje susiformavusių, tačiau sunkiai skaidžių organinių junginių) ir valymo metu susidarantys transformacijos produktai. Sunkiai skaidžių organinių junginių sudėtis priklauso nuo šaltinio, nuotekų apdorojimo proceso ir veikimo sąlygų. [6] [5]

Sunkiai skaidžios organinės medžiagos dažnai pasižymi toksinėmis ir bioakumuliuojančiomis savybėmis. Išskirti trys požymiai pagal kuriuos cheminės medžiagos priskiriamos turinčios neigiamą poveikį gyviems organizmams [7]:

1. struktūriniu stabilumu (ilgas pusinės eliminacijos laikas);
2. lipofiliškumu - gali pasyviai pernašos būdu prasiskverbti per ląstelių membranas, sukeldamos medžiagų bioakumuliaciją;
3. ūmiu ir lėtiniu toksiškumu.

Pirmoji medžiagų toksiškumą identifikuojanti savybė patvirtina, kad sunkiai skaidūs organiniai junginiai turi toksinėms medžiagoms priskiriamas savybes. Todėl būtina užkirsti kelią sunkiai skaidžių organinių junginių patekimui į aplinką. Neapdoroti toksiniai junginiai gamtoje gali sukelti dideles problemas gyviems organizmams.

Sunkiai skaidžių organinių junginių šaltiniai gali būti natūralūs ir sintetinės kilmės. NOM yra bendras terminas, priskiriamas visiems vandenyje aptinkamiems nesintetiniams organiniams junginiams [7, 8, 9]. E. Fillouxo'as ir kt., bei H. Yu'as eksperimentiniuose tyrimuose nustatė, kad ištirpusios natūralios organinės medžiagos gali būti sunkiai skaidūs organiniai junginiai. [10, 11] Ištirpusių NOM didelę dalį sudaro sudėtingų aromatinių ir alifatinių junginių mišinys, turintis platų cheminių struktūrų spektrą. Natūralių organinių medžiagų cheminė struktūra priklauso nuo medžiagos kilmės, klimato sąlygų ir susidarymo biocheminių reakcijų. [12, 13] Ištirpusių natūralių organinių junginių cheminė sudėtis ir savybės gali sezoniškai skirtis dėl kritulių, sniego, potvynių arba sausros. [14]

Cheminių junginių funkcinės grupės ir cheminė struktūra nulemia apdorojimo būdus. Siekiant palengvinti organinių junginių apdorojimo procesų parinkimą, reikia aiškos šių junginių klasifikacijos. Organiniai junginiai gali būti skirstomi į tam tikras frakcijas pagal jų grandinės ilgį ar funkcinės grupes. Plačiausiai paplitusios ištirpusių natūralių organinių junginių kategorijos yra hidrofobinės ir hidrofiliinės organinės medžiagos, kurios dar gali būti identifikuojamos kaip rūgštinės, bazinės ar neutralios [15]. I. Michael-Kordtou'as ir kt. nustatė, kad didžiausią ištirpusios NOM dalį sudaro hidrofobinės rūgštys – apie 50%. Ištirpusių hidrofobinių organinių junginių dalį daugiausia sudaro humusinės medžiagos, kuriose yra huminių ir fulvo rūgščių. Humino rūgštis netirpsta vandenyje, kai $\text{pH} < 2$, bet tampa tirpia šarminėmis sąlygomis. Fulvos rūgštis yra tirpi nepriklausomai nuo pH . Hidrofobinėse NOM yra gausu aromatinių junginių, fenolinių ir kitų junginių su konjuguotomis dvigubųjų ryšių struktūromis. Hidrofilinę frakciją daugiau sudaro alifatiniai organiniai junginiai turintys azoto. Tai gali būti karboksirūgštys, angliavandeniai ir baltymai.[16]

Vienas iš organinių junginių šaltinių yra medienos apdirbimo pramonė. Medienos apdirbimo metu susidaro kietosios dalelės, o džiovinant medieną generuojamas metanolis, formaldehidas ir kiti LOJ. [17] Džiovinimo metu susidariusios ir į orą patekusios medžiagos dažnai valomos elektrostatiniais filtrais. Šie filtrai teršalus tik sulauko, bet nepašalina, todėl reikalingas papildomas filtrų valymas ir sukonzentruotos taršos utilizavimas. Viena iš galimų elektrostatinų filtrų valymo metodų yra plovimas vandeniu. Plovimo metu susidariusias nuotekas pasižymi dideliu užterštumu, todėl būtina jas apdoroti.

A. G. McDonald'as ir kt. atliktame tyrime nustatė, kad džiovinant medieną, pramoninėse džiovyklose išsiskiria du pagrindiniai LOJ tai α -pinenas ir β -pinenas. Šie junginiai sudarė 90% visų emisijų ir siekia net 405 g/m^3 . Didžioji dalis LOJ frakcijos išsiskyrė pradiniam džiovinimo etape. Džiovinimo metu taip pat išsiskiria tokie junginiai kaip etanolis, metanolis, skruzdžių rūgštis, acto rūgštis ir kt. Šių medžiagų emisijos yra santykinai mažos iki $8,7 \text{ g/m}^3$. Acto ir skruzdžių rūgščių maksimalus

išsiskyrimas pasiekiamas po 25 val. džiovinimo. Formaldehido didžiausi išmetimai nustatyti džiovimo proceso pabaigoje. Emisijų koncentracijos priklauso nuo apdorojamos mediena ir oro sklaidos charakteristikų. Šie autoriai taip pat ištyrė pušies medienos emisijų išsiskyrimą džiovimo metu. Išsiskyre LOJ buvo surinkti ir analizuoti dujų chromatografija-masių spektrometrija. Pagrindiniai LOJ fiksuoti taip pat α - pinenas ir β - pinenas, kurie sudarė 87% ir 60% visų emisijų (2433 ir 145 g/m³). Išsiskyre metanolio, etanolio, acto rūgšties ir skruzdžių rūgšties kiekis buvo atitinkamai 283, 281, 117 ir 260 g/m³. Formaldehido ir acetaldehido džiovimo metu susidarė 13 ir 15 g/m³. [18]

K. M. Graström'as ir B. Mansson'as atliko tyrimą, kuriame nustatė, kad džiovinant beržo medieną išsiskiria daug skirtingų LOJ, tačiau užfiksuotos didžiausios pentanalio ir heksanalio emisijos. Taip pat nustatyta, kad išmetamųjų teršalų kiekis didėjo mažėjant pjuvenų drėgmei. Nustatyta, kad pjuvenų drėgmė darė didesnę įtaką nei džiovimo temperatūra. [19]

1.2. Pažangiosios oksidacijos metodai

1.2.1. Ozonavimas

Ozonavimas vienas iš pažangiosios oksidacijos metodų, leidžiantis pasiekti aukštą išvalymo efektyvumą apdorojant geriamąjį ar nuotekų vandenį. Ozono oksidacinės savybės leidžia pašalinti net sunkiai skaidžius organinius junginius. Ozonas yra deguonies alotropinė atmaina susidedanti iš trijų deguonies atomų. Dujinėje agregatinėje būsenoje šviesiai mėlynos spalvos ($\rho = 2,1415$ g/l esant 0 ° C ir 1 atm (101,3 kPa)). Ozono tirpumas vandenyje esant 1 atm ir 0 ° C yra 1,1 g/l H₂O. [20] Ozonas yra stipresnis oksidatorius už molekulinį deguonį ir vandenilio peroksidą bei reaguoja su daugeliu medžiagu kambario temperatūroje. [21]

Ozono skilimas vandenyje vyksta per sudėtingą grandininių radikalų reakcijų mechanizmą, kuris galiausiai inicijuoja OH⁻ radikalo susidarymą. Ozono pusinės eliminacijos laikas distiliuotame vandenyje yra 7 min. Skilimas greitėja didėjant vandens šarmingumui. Ozonas greitai skyla veikiamas ultravioletinių spindulių arba katalizatoriaus. Ozonas reaguoja su daugeliu organinių junginių ir organometalinėmis funkcinėmis grupėmis, įskaitant C-H, C-O, C-N, C-S ir C-M jungtis. Ozonas pirmiausiai atakuoja didelio elektroninio tankio organinių junginių vietas. [21]

Vienas iš ozono trukumų yra tas, kad jis sunkiai mineralizuoja organinius junginius iki CO₂ ir H₂O. Oksiduojant didelės molekulinės masės organinius junginius, susidaro tarpiniai oksidacijos produktai, tokie kaip acto ir oksalo rūgštys, kurios nelinkusios reaguoti ozonu.

Nuotekose esančių organinių junginių skaidymą galima vykdyti dviem būdais. Abu jie priklausomi nuo nuotekų pH. Vandeniame tirpale, kurio pH < 7, ozonas tiesiogiai reaguoja su organiniais junginiais. Šiomis sąlygomis ozonas sąveikauja su dvigubojo ryšio elektronais. Šiomis sąlygomis įvykus reakcijai susidaro aldehydai, karboksi rūgštys ir kiti produktai. Jei pH > 7 ozonas skaido organinius junginius ne tiesioginės reakcijos būdu, o sudarant OH radikalus. Skaidymas vyksta kompleksiniu būdu, suformuojant OH•, HO₂• ir HO₄• radikalus. Dažniausiai OH• radikalas yra dominuojanti, kuris atakuoja konjuguotus elektronus, todėl gali suskaidyti net aromatinčius organinius junginius. Šie radikalai kinetiniu požiūriu yra labiau reaktyvūs nei ozono molekulė. [21]. J. C. Cardos'as ir kt. darbe pateikia ozono ir organinių junginių reakcijų mechanizmą. Ozonas gali degraduoti organinius teršalus dviem būdais, tiesiogiai elektrofilinių reakcijų metu (1 lygtis) ir netiesiogiai atakuojant organinius junginius susidariusiais hidroksido radikalais (2-3 lygtis).





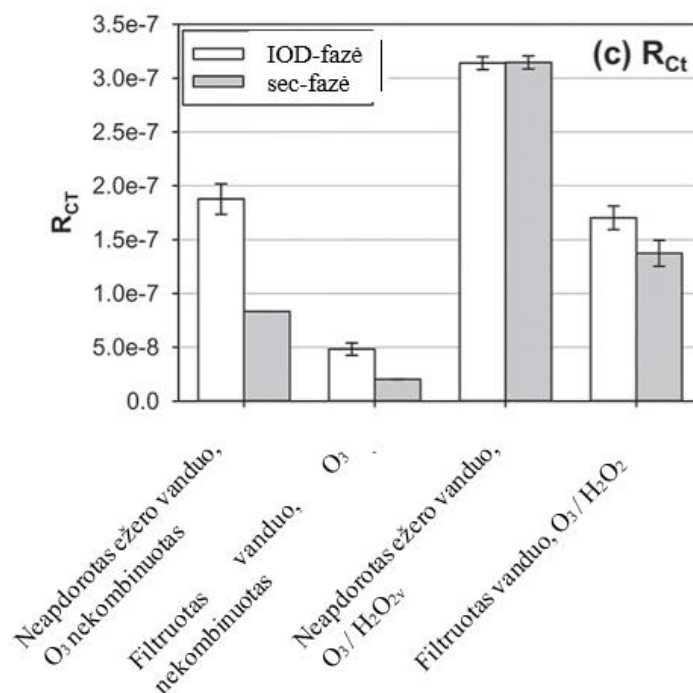
Ozono veikimo mechanizmas priklauso nuo tirpalo pH, kuris daro įtaką ozono skilimui vandenyje. Kai vandens pH <3 vyksta tiesioginė ozono reakcijos su didelio elektronų tankio organinių junginių vietomis. Šarminis pH nulemia ozono reakcijas susidarant OH radikalams. Ozono skaidymo efektyvumas, kuomet susidaro OH radikalai, priklauso ar vandenyje yra priemaišų trukdančių OH radikalo sąveikauti su organinėmis medžiagomis. Nustatyta, kad hidroksido radikalai gali reaguoti su karbonatų ir fosfatų jonais. Reakcijų mechanizmai su šiais junginiais (žr. 4-5 lygtis) :



Ozonui reaguojant su organinėmis medžiagomis paprastai susidaro aldehidai ir karboksirūgštys, kurių mineralizuoti ozonu negalima. Tai yra didelis ozonacijos trūkumas. Dažnu atveju apdorojant nuotekas negalima pasiekti visiškos organinių medžiagų mineralizacijos. Be to, oksidacinės reakcijos su ozonu yra santykinai lėtos ir selektyvios. [22]

Ozonas ir vandenilio peroksidas.

Ozonavimo metu įterptas vandenilio peroksidas efektyvina nuotekų apdorojimo procesą. Vandenilio peroksidas ypač gerina apdorojimo procesą, kai nuotekos turi mažai tirpusių organinių junginių ir didelę bikarbonato koncentraciją. Tokiomis sąlygomis ozonas yra stabilus, tačiau įterpus vandenilio peroksido didėja organinių junginių mineralizacijos laipsnis. J. Shin'as ir kt. tyrė eksploatacinių sąlygų įtaką ozonacijos procesams. Pirmoje tyrimo dalyje mokslininkai analizavo ozono ir vandenilio peroksido sąveiką. Ozonavimo metu buvo įterptas H₂O₂ siekiant paspartinti ozono skilimą, taigi ir didesnę OH radikalų susidarymą. Ozonavimo metu įterptas vandenilio peroksidas žymiai padidino OH radikalų gamybą tiek neapdorotame, tiek filtruotame vandenyje. Ozono skilimo greičio padidėjimas lėmė reikšmingą R_{Ct} koeficiento padidėjimą. 1 pav. R_{Ct} koeficientas apibūdina santykį tarp susidarancių OH radikalų ir įvesto ozono kiekio [23].



1 pav. Ozono ir ozono su vandenilio peroksidu palyginimas, apdorojant filtruotą ir neapdorotą ežero vandenį [23]

Šiame moksliniame darbe nustatyta, kad vandenilio peroksidas žymiai prisideda OH radikalų susidarymo, kurie užtikrina organinių junginių skaidymo procesą. [23]

Pagrindinis ozonavimo trūkumas yra ribota organinių teršalų mineralizacija, todėl reikia papildomų sąlygų norint visiškai pašalinti organinius junginius ir jų skilimo tarpinius produktus. Siekiant sustiprinti mineralizaciją ozonavimas derinamas kitais PO metodais.

1.2.2. Apdorojimas vandenilio peroksidu

Vandenilio peroksidas – bespalvis skystis pasižymintis oksidacinėmis ir redukcinėmis savybėmis. Palyginus su kitomis oksiduojančiomis medžiagomis, kurios naudojamos vandens valymo technologijose, vandenilio peroksidas turi daug privalumų. Vandenilio peroksidą galima naudoti plačiame temperatūros ir pH intervale, jis pasižymi geru tirpumu vandeniniame tirpale, sandėliavimo metu stabilus, paprastas aparatūros projektavimas, gali oksiduoti įvairius organinius junginius. [24-27].

Naudojant H_2O_2 vandens apdorojimo procese svarbu yra tai, kad šio junginio skilimo produktai nesukelia antrinės taršos, o proceso metu susidariusios medžiagos yra mažiau pavojingos nei jų pirmtakai. Pagrindiniai vandenilio peroksido trūkumai: termiškai nepatvarus, gali neįvykus reakcijai skilti į vandenį ir deguonies atomą. Kai nuotekose be organinių junginių yra karbonatų, bikarbonatų ir chloridų mažėja vandenilio peroksido veiksmingumas. Bikarbonatai ir karbonatai yra dažniausiai nuotekose aptinkami anijonai todėl daugeliu atvejų bus mažesnis organinius junginius skaidančių radikalų kiekis. [28]



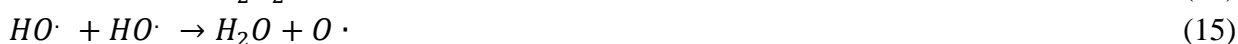
Halogenų jonai gali pašalinti hidroksido radikalus [28]:



Be šių junginių, $OH\cdot$ kiekį gali sumažinti vandenilio fosfato jonai ir mono vandenilio fosfato jonai:



Vienas iš sudėtingiausių ir labiausiai įtakojančių H_2O_2 veiksmingumą skaidant organinius junginius yra pačio HO radikalų kiekis. Padidėjus šio radikalo kiekiui gali vykti radikalų jungimasis tarpusavyje susidarant vandenilio peroksido arba vandens molekulėms. [28]



Vandenilio peroksido trūkumas, kad H_2O_2 valymo metu turi būti tiekiamas į valymo sistemą, tam reikia specialios įrangos ir pastovios proceso priežiūros. Skaidant organinius junginius vandenilio peroksidas (H_2O_2) dažnai naudojamas kartu su ultravioletine spinduliuote (UV). [29]

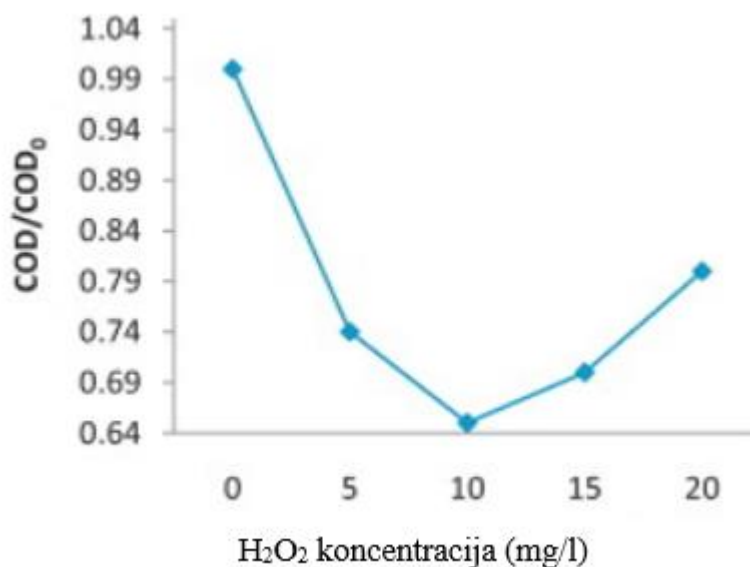
J. M. Barazesh'as ir kt. atliko tyrimus, kuriuose vandenilio peroksidas gamintas elektrocheminiu būdu. Tyrimui atlikti naudotas dviejų kamerų įrenginys, kuriame sukonstruotas plokštelinis anodo skyrelis ir specialios konstrukcijos katodas, kurio viena pusė veikiama oru. Taip pat tiriamas vanduo buvo apdorojamas UV spinduliuote. Tyrimams atlikti naudotas požeminis ir paviršinis vanduo bei komunalinės nuotekos. Tyrime užfiksuota, kad didėjant vandenilio peroksido koncentracijai vyko didesnė vandenilio peroksido fotolitinė transformacija iki OH radikalų, bet organinių junginių skaidymo efektyvumas nedidėjo. Todėl, nepaisant didėjančio H_2O_2 kiekio, valymo efektyvumas mažėja. [30]

Šio tyrimo metu taip pat nustatyta kad, dėl santykinai mažos H_2O_2 molinės absorbcijos esant 254 nm UV spinduliuotei ir riboto išbuvimo laiko, daug vandenilio peroksido pasišalina iš reakcijos kameros neįvykus fotolitiniam peroksido skilimui. Kaip tikėtasi, mažiausia H_2O_2 fotolizė įvyko komunalinių nuotekų bandinyje dėl šviesos išsisklaidymo. [30]

M. Buffl'is ir kt. atliko tyrimą, kurio metu vandenilio peroksidas buvo naudojamas kartu su ozonu. Vandenilio peroksidas naudotas pagerinti ozono skilimą ir padidinti OH radikalų kiekį vandenyje. Eksperimentai su 1 μM H_2O_2 įterpto į ozonuojamas nuotekas neturėjo įtakos valymo efektyvumui. Nustatyta, kad nedidelis kiekis vandenilio peroksido neturi įtakos ozonavimo procesui. Net kai įterpiamo H_2O_2 koncentracija buvo padidinta iki 10 μM , poveikis ozono skilimo nebuvo reikšmingai didesnis, o organinių junginių oksidacija padidėjo nuo 33% iki 40%. [31]

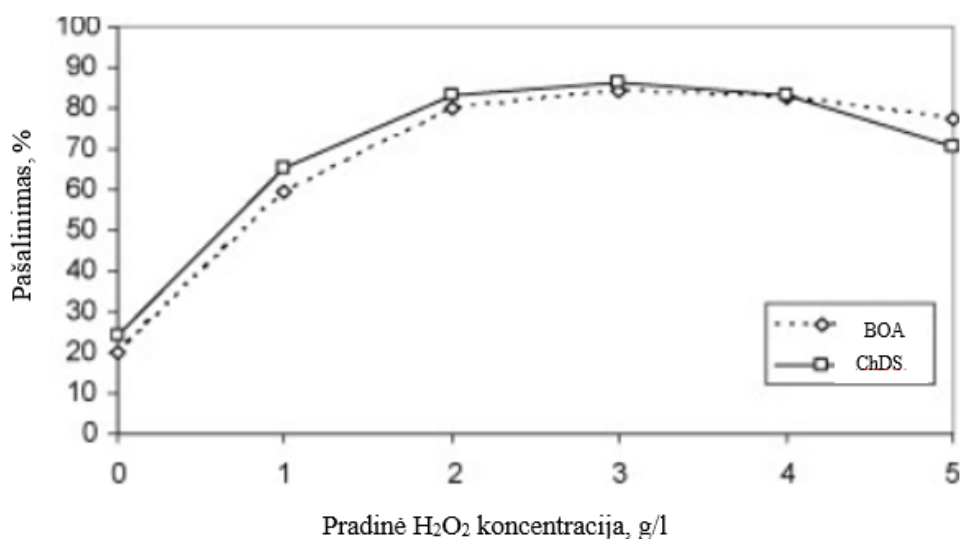
Kitame tyrime J. Schumacher'is tyrė ozono ir vandenilio peroksido sąveiką. Nustatyta, kad naudojant 12,5 mg/l ozono ir 3,6 μM H_2O_2 apdorojant 9 mg/l tirpių organinių junginių turinčias nuotekas, buvo pastebėtas padidėjęs ozono skilimas ir didesnis OH radikalų susidarymas. Vandenilio peroksidas paskatino OH radikalų susidarymą dėl to, kad sistemoje visą apdorojimą laiką buvo palaikomas ozono perteklius. [32] Vandenilio peroksida naudoti kartu su kitais PO metodais yra tikslinga tik jeigu naudojamas koncentruotas H_2O_2 ir įterpiama dozė inicijuoti OH radikalų susidarymo reakciją.

H. Zangeneh'as ir kt. analizavo kaip vandenilio peroksido įterpiama dozė veikia PO metodų organinių junginių skaidymo veiksmingumą. Buvo tiriama organiniais junginiais užterštų nuotekų PO apdorojimo procesas veikiant skirtingomis H_2O_2 koncentracijomis. Tyrimo rezultatai pateikti 2 pav. Kreivė atskleidžia kaip keičiasi valymo efektyvumas esant skirtingoms vandenilio peroksido pradinėms koncentracijoms. Tyrime vandenilio peroksidas dozuotas nuo 0 iki 20 mg/l. Iš 2 pav. pateiktų duomenų matyti, kad didinant H_2O_2 koncentraciją nuo 0 iki 10 mg/l organinių teršalų valymo efektyvumas auga, dėl daugėjančio hidroksilo radikalų kiekio. Didinant pradinę vandenilio peroksido koncentraciją nuo 10 mg/l iki 20 mg/l valymo efektyvumas mažėjo. Tokius rezultatus autoriai aiškina tuo, kad padidėjus OH radikalų kiekiui jie pradeda reaguoti su įterpiamu vandenilio peroksidu. Tokiu atveju vyksta vandenilio peroksido neutralizacija, dėl ko sulėtėja reakcijos greitis. Neutralizacijos reakcija: [33]



2 pav. Apdorojimo efektyvumas naudojant skirtingą pradinę H_2O_2 koncentracijas [33]

M. I. Badawy'as ir kt. aiškino kaip vandenilio peroksido koncentracija veikia fotokatalitinį aliejaus gamybos nuotekų apdorojimo procesą. Eksperimentai atliekami keičiant pradinę H_2O_2 koncentracijas. Kitos sąlygos visų eksperimentų metu buvo palaikomos tokios pat. Visi eksperimentai vykdyti 60 min, pH = 3. Kaip pavaizduota 3 pav. skaidymo efektyvumas pagal BOA ir ChDS didėja kai H_2O_2 pradinė koncentracija didinama iki 3 g/l. Mokslininkai teigia, kad 0-3 g/l koncentracijos ribose dėl didesnio H_2O_2 kiekio gali susidaryti daugiau OH radikalų. Stebint 3 pav. duomenis, kai H_2O_2 pradinė koncentracija viršija 3 g/l pastebimas neigiamas poveikis valymo efektyvumui. Autoriai padidėjusio vandenilio peroksido kiekio ir sumažėjusio efektyvumo reiškinį aiškina tuo, kad H_2O_2 reaguoja su susidariusiais OH radikalais. Dėl to, OH radikalai mažiau atakuoja organinius junginius. Nustatyta, kad optimali H_2O_2 koncentracija yra 3 g/l tiriamųjų nuotekų apdorojimui tuomet pasiekia 84% BOA bei 86,5% ChDS šalinimo efektyvumą po 60 min. apdorojimo. [34]



3 pav. Pradinės vandenilio peroksido koncentracijos poveikis BOA ir ChDS pašalinimo efektyvumui [Pradinė BOA = 44, 250 mg/l; pradinė ChDS = 11,780 mg/l] [34]

1.2.3. Fotolizė

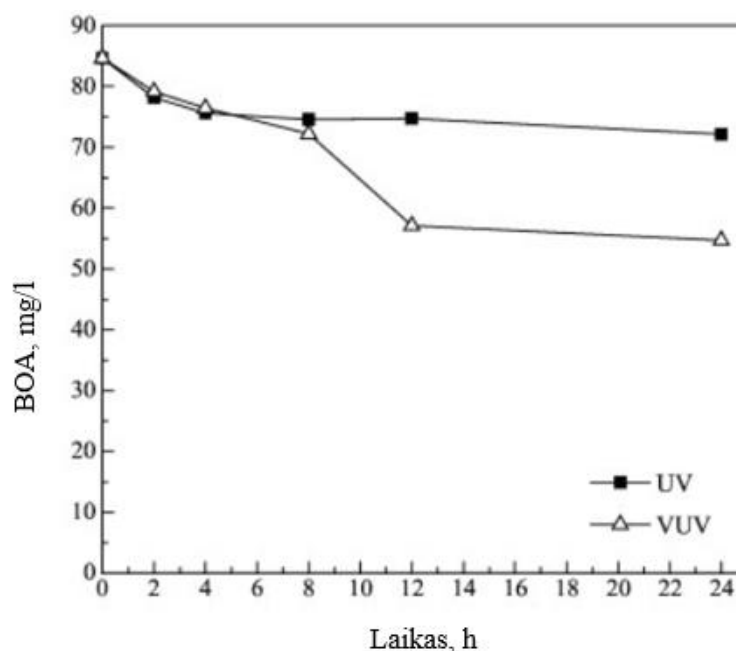
Organinių junginių skaidymas naudojant UV spinduliuotę yra fotocheminis procesas. Ultravioletinių spindulių pagalba pasiekta oksidacija leidžia efektyviai šalinti tokias toksiškas medžiagas, kaip nitrozodimetilaminas, hidraziną, 1,4-dioksaną ir metiltretbutilo eterį [35]. Organinės medžiagos paprastai yra jautresnės šviesai negu neorganinės. Organinius junginius veikiant UV spinduliais, gali būti inicijuojama tiesioginė šių junginių skilimo reakcija po absorbuotos fotono energijos arba organiniams junginiams netiesiogiai reaguojant su vandens fotolizės produktais, t. y. su OH radikalais. Šie radikalai atlieka pagrindinį vaidmenį ištirpusių organinių medžiagų mineralizavimo procese. [36]

Vandens apdorojimo procesai pagrįsti ultravioletinių spindulių veikimu, pasiekiami naudojant dirbtinį šviesos šaltinį, paprastai mažo arba vidutinio slėgio gyvsidabrio garų lempą. Tiesioginio organinių medžiagų skilimo reakcijai turi įtakos ne tik šaltinio išspinduliuoto fotono energijos kiekis, bet ir tikslinių junginių sugebėjimas absorbuoti šviesą [37]. Paprastai ultravioletiniais spinduliais grindžiami procesai naudojami dezinfekcijos tikslais arba kartu su cheminėmis dezinfekavimo priemonėmis. UV pagrindu veikiančių NOM mineralizavimo ar dalinio skaidymo tyrimų atliekama vis daugiau, ypač per pastarąjį dešimtmetį. Toks didėjimas iš esmės susijęs su didėjančiu organinių

junginių kiekiu vandens šaltiniuose. Dažniausiai taikomi UV ir kitų valymo technologijų kombinuoti procesai. [38]

Daug tyrimų buvo atlikti naudojant agresyvias sąlygas, kai UV spinduliuotės galia yra didesnė kaip $2,5 \text{ J/cm}^2$ [39]. Tokiomis sąlygomis pašalinamos daugelis organinių medžiagų, bet didelėms sistemoms toks šalinimo procesas yra ekonomiškai nenaudingas. [40]

R. Xing'as ir kt. atliko tyrimą, kuriame analizavo ultravioletinės (UV) ir vakuuminės ultravioletinės (VUV) fotolizės procesą. Buvo nustatyta, kad 15,9 - 35,4 % BOA buvo pašalinta per pirmas 24 val. skirtingomis UV ir VUV fotolizės sąlygomis. Apdorojant nuotekas UV fotolizės metodu po 4 val. pasiektas skaidymo greitis stabilizavosi. VUV fotolizė stabilizavosi po 8 val. ir pasiekė maždaug 20 % efektyvesnį rezultatą už UV fotolizę. Po fotolizės nuotekos buvo naudojamos biologinio skaidymo eksperimentuose. Nors VUV fotolizė pašalina daugiau BOA nei UV, bet UV spinduliuote paveiktos nuotekos gali būti po to geriau skaidomos aklimatizuotu aktyviuoju dumbliu. [41]



4 pav. BOA skaidymo priklausomybė nuo laiko atliekant UV ir VUV fotolizę [41]

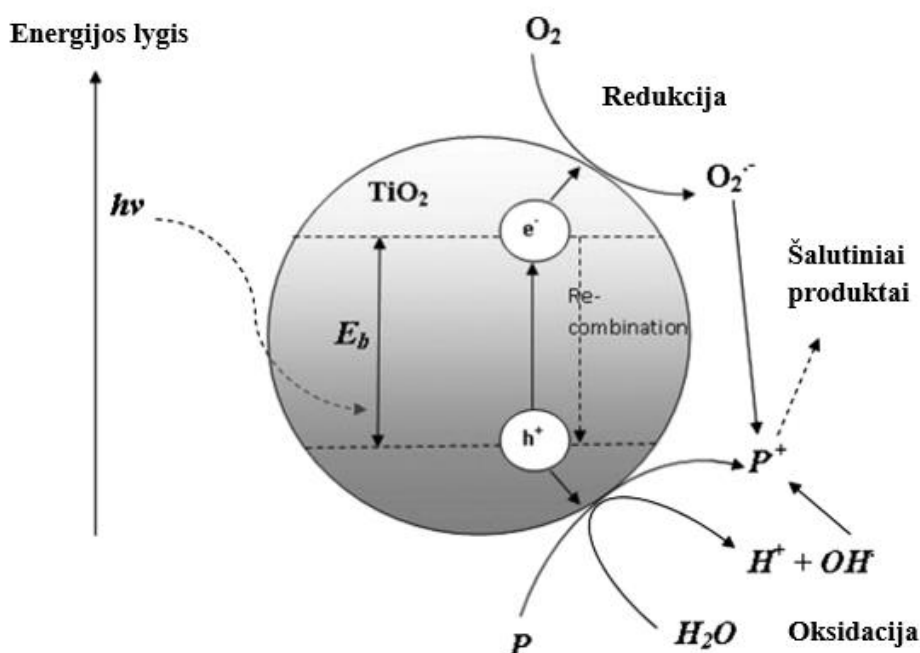
Be biologinio skilimo buvo vertinama ir toksinis poveikis po UV ir VUV fotolizės. Nustatyta, kad veikiant UV spinduliuote nuotekų toksiškumas mažesnis nei apdorojant VUV spinduliais. Gauti rezultatai aiškinami tuo, kad VUV ($\lambda = 185 \text{ nm}$) skleidžia didesnio galingumo bangas nei UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Dėl didesnio galingumo bangų gali būti pernelyg oksiduojami organiniai junginiai, todėl jie tampa nebetinkami tolesniam biologiniam skaidymui. Be to, VUV fotolizė gali generuoti laisvuosius OH radikalų, kurie lengvai reaguoja su O_2 molekule sudarydami O_3 . Didesnis VUV spinduliuotės išvalymo efektyvumas gali būti hidroksido radikalų susidarymo *in situ* rezultatas. [41]

1.2.4. Katalizė ir fotokatalizė

Didelio veiksmingumo apdorojant sunkiai skaidžius organinius junginius nepasiekama nei fotolizės, nei katalizės metodais, tačiau naudojant šiuos metodus kartu efektyvumas išauga. Katalizės metu dažniausiai naudojami katalizatoriai: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP ir ZnS . Moksliniuose tyrimuose įrodyta, kad katalizatoriai gali skaidyti toksiškus organinius junginius į lengvai biologiškai skaidomus junginius ar net mineralizuoti iki nekenksmingo anglies dioksido ir vandens. Tarp katalizatorių titano

dioksidas (TiO_2) yra labiausiai naudojamas fotokatalizės technologijose. TiO_2 aktyviausias veikiant $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$ bangos ilgio spinduliais, šio intervalo fotono energija efektyviausiai sužadina TiO_2 aktyviusius centrus, bet katalizatorius išlieka stabilus ir gali būti naudojamas pakartotinai. TiO_2 katalizatorius atsparus temperatūros ir cheminiam poveikiui, o mechaninės savybės leidžia jį naudoti fotokatalitiniame vandens apdorojime.

TiO_2 katalizatoriaus naudojimas fotokatalitiniame apdorojime susilaukė didelio susidomėjimo dėl pritaikomumo nuotekų valymo srityje. TiO_2 katalizatorius daugiausiai naudojamas dėl jo netoksiškumo, netirpumo vandenyje, hidrofiliškumo, pigaus prieinamumo ir stabilumo. Be to, TiO_2 gali būti fiksuotas ant įvairių pagrindų, pvz., stiklo, pluošto, nerūdijančio plieno, neorganinių medžiagų, aktyvintos anglies. Veiksmingai TiO_2 veiklai reikalingas sužadinimas, sužadinti galima spinduliuote, kuri patenka į UV spindulių spektrą. [42]



5 pav. Scheminis fotokatalizės ($\text{TiO}_2 + \text{UV}$) veikimo principas [42]

TiO_2 katalizatorius plačiai naudojamas fotokatalizės procese, todėl norint suprasti geriau šį procesą reikia išsiaiškinti veikimo mechanizmą. Fotofizikos ir fotochemijos pagrindai, kuriais grindžiama fotokatalizė, naudojant TiO_2 katalizatorių, aprašo M. N. Chong'as. Katalizatorius dalyvauja fotocheminiame procese, kai ant jo paviršiaus vyksta oksidacijos ir redukcijos reakcijos. Oksidacijos redukcijos reakcijoms vykti turi įtakos neporiniai elektronai išoriniame sluoksnyje. Kai fotono energija ($h\nu$) yra didesnė arba lygi TiO_2 juosto tarpui, elektronai gali migruoti iš valentinio sluoksniu į laidumo sluoksnį. Apšviestus TiO_2 paviršių paprastai 3,0-3,2 eV energijos kvantu, nesuporuoti elektronai migruoja į laidumo juostą. 4 pav. schematiškai pavaizduotas elektronų migracijos mechanizmas, kai TiO_2 dalelė yra apšvitinta $h\nu$. Šios energijos kiekio fotonai atitinka šviesos bangos ilgį $\lambda < 400 \text{ nm}$. Fotoninis sužadinimas palieka tuščią valentinę juostą ir taip sukuria elektronų skyles ($e^- - h^+$). Grandininės oksidacijos-redukcijos reakcijos, kurios vykdytų fotono aktyvuotame paviršiuje. [42]

Fotoninis sužadinimas :



Elektronų skylės rekombinacija:



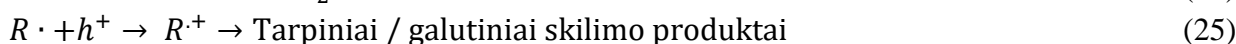
Deguonies sužadinimas:



Hidroksidų oksidavimas:



Foto degradacija :



Superoksidų protonavimas

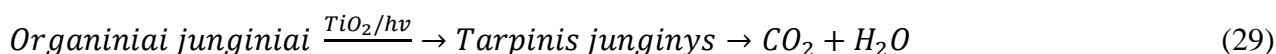


H₂O₂ formavimasis:



Reikia pabrėžti, kad šis fotokatalizės mechanizmas tirtas esant ištirpusio deguonies ir vandens molekulių. Vykdamas fotolizę be vandens, negali susidaryti didelio reaktyvumo hidroksido radikalai, kurie daugiausiai prisideda prie organinių medžiagų fotodegradacijos. Tai patvirtina keletas mokslinių pranešimų. Kai kurie sudėtingos struktūros organiniai junginiai (pvz.: Oksalatas, skruzdžių rūgštis) gali būti mineralizuoti tiesioginiu elektrocheminiu oksidavimu be vandens. [42]

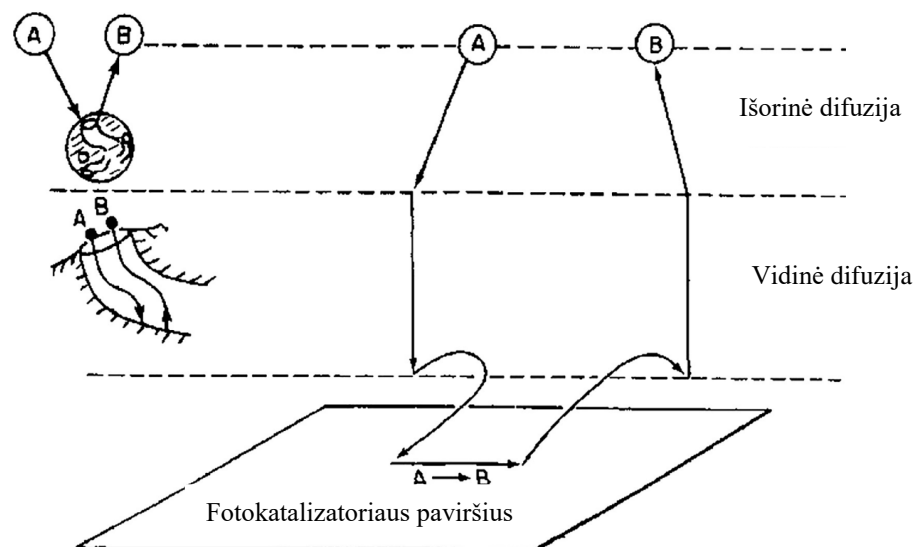
Fotokatalizės reakcija vyksta ant fotonu aktyvinto TiO₂ paviršiaus, todėl būtina suprasti reakcijos etapus, susijusius su organinių medžiagų foto degradacija. Atliekant fotokatalizę skystoje terpėje, organiniai junginiai suardomi į tarpinius produktus ir toliau mineralizuojami į anglies dioksidą ir vandenį. Tyrimuose, kuriuose naudojami skirtingi organiniai junginiai (pvz.: Fenolis, chlorfenolis, oksalo rūgštis) buvo tirta susidarantis fotodegradacijos procesas ant TiO₂ paviršiaus. Visų tyrimų pagrindinis veiksnys organinių junginių skaidymo procese buvo reaktyviųjų radikalų susidarymas. Susidaręs radikalas skirtingai reaguoja su skirtingomis organinių junginių funkcinėmis grupėmis, todėl labai svarbu ne tik radikalo susidarymo mechanizmas, bet ir kaip susidarę radikalai išnaudojami organinių junginių skaidymo procese. Aromatiniai junginiai gali būti veikiami OH radikalu. Aromatiniams junginiams jungiantis su radikalu pirmiausiai įvyksta žiedo atidarymas ir tuomet tolimesnis pradinio junginio skaidymas. Gauti tarpiniai produktai, dažniausiai aldehidai ir karboksirūgštys skaidomi iki kol susidaro nekenksmingas anglies dioksidas ir vanduo. Apibendrinta fotokatalitinės reakcijos lygtis: [42]



Bendroji fotokatalizės reakcija, kaip pavaizduota (29) lygtyje, gali būti suskirstyta į penkis nepriklausomus etapus pavaizduotus 6 pav. :

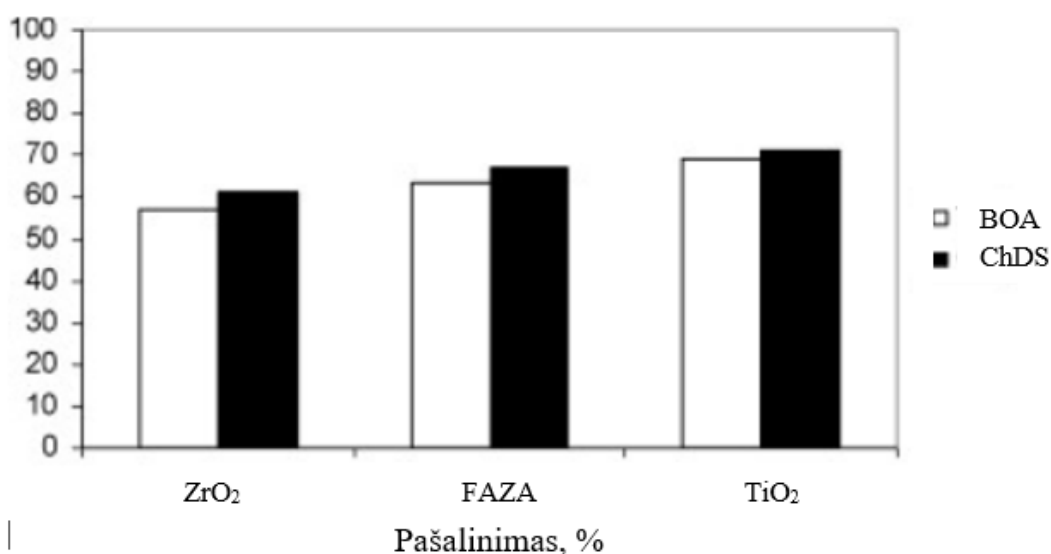
1. Organinių teršalų (pvz., A) masės perkėlimas iš skystos fazę ant TiO₂ paviršių.
2. Organinių teršalų adsorbcija ant fotonais aktyvuoto TiO₂ paviršiaus (Paviršiaus aktyvavimas fotonų energija ir organinių junginių adsorbcija vyksta šiame etape tuo pat metu).
3. Fotokatalitinė adsorbuoto junginio reakcija ant TiO₂ paviršiuje (pvz., A → B).
4. Tarpinio (pvz., B) junginio desorbcija nuo TiO₂ paviršiaus.

5. Tarpinio produkto (pvz., B) galutinė mineralizacija.



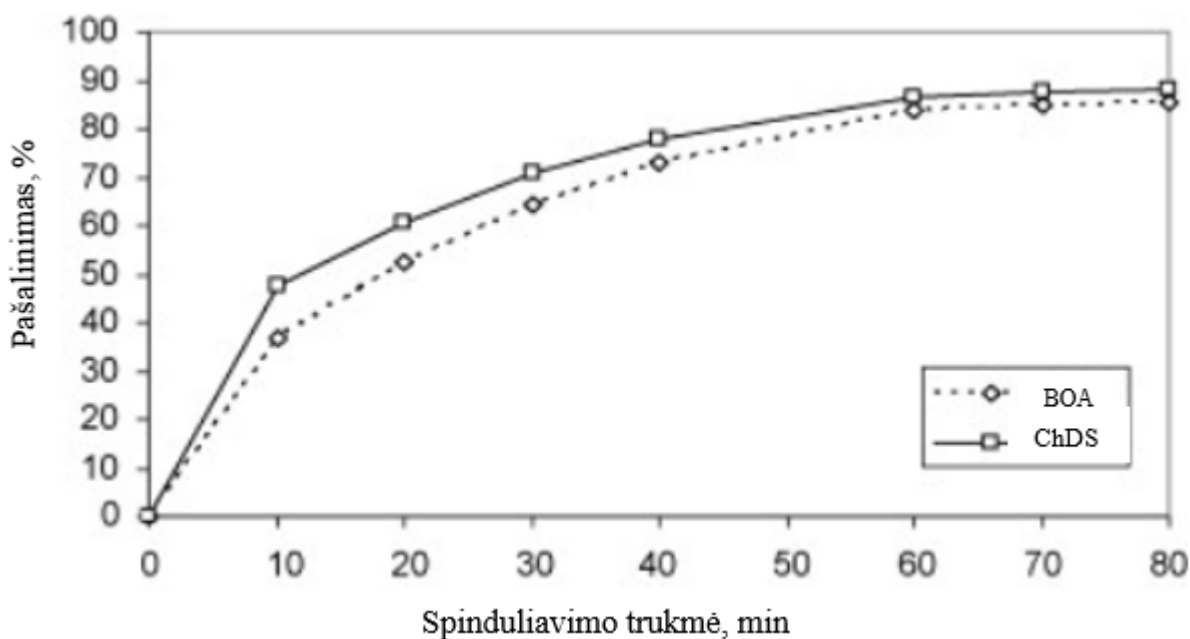
6 pav. Fotokatalitinės reakcijos etapai [42]

M. I. Badawy'as tyrė katalizatorių fotokatalitinės oksidacijos veiksmingumą. Tyrime naudoti metalų oksidų (TiO_2 , ZrO_2) ir kompozito Fe – Al (FAZA) katalizatoriai. 6 pav. pateikiami katalizatorių efektyvumo šalinant BOA ir ChDS tyrimo rezultatai. Nuotekų mėginiai su katalizatoriais buvo apdorojami 60 min. UV spinduliuote esant pastoviai pH 4 reikšmei. Nustatyta, kad TiO_2 yra fotokatalitiškai aktyviausias tarp trijų naudojamų katalizatorių. [42]



7 pav. Skirtingų katalizatorių fotokatalitinis efektyvumas šalinant BOA ir ChDS. [Pradinė BOA = 44, 250 mg/l ir pradinė ChDS = 11,780 mg/l.] [42]

Fotolizės laikas turi būti kuo trumpesnis, kad būtų išvengta didelių elektros energijos sąnaudų, tačiau, jei apdorojimo laikas yra per trumpas nebus mineralizuojami tarpiniai ar pradiniai apdorojami junginiai. Dėl trumpo apdorojimo laiko gali būti didelė likutinė H_2O_2 koncentracija. Likutinė vandenilio peroksido koncentracija ar nesuskaidyti junginiai gali trukdyti tolimesniam nuotekų apdorojimui. Iš 8 pav. pateiktų duomenų nustatyta, kad optimalus spinduliuotės poveikio laikas 60 min., vykdant eksperimentą ilgiau efektyvumas neauga. Per šį laiką buvo pasiektas atitinkamai apie 84% ir 86,5% BOA ir ChDS pašalinimo efektyvumas. [42]

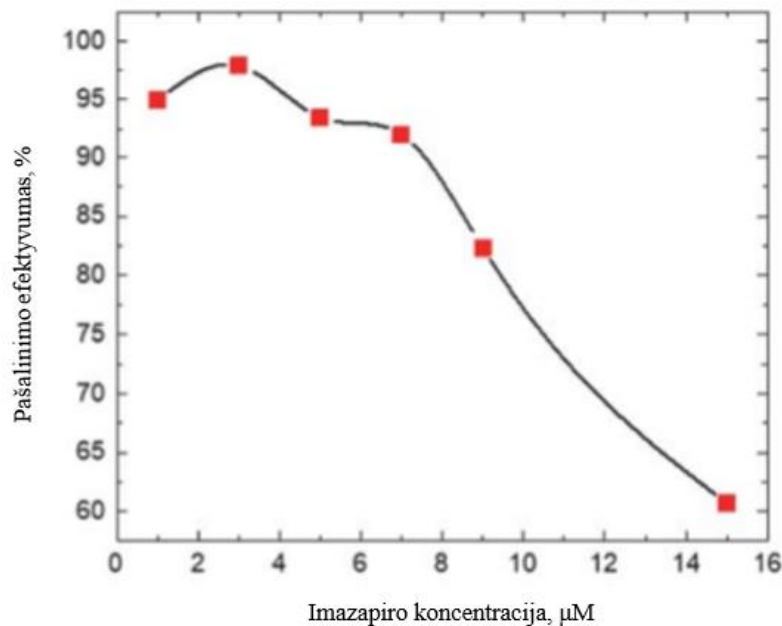


8 pav. Švitinimo trukmės poveikis BOA ir ChDS pašalinimo efektyvumui [Pradinė BOA = 44,250 mg/l ir pradinė ChDS = 11,780 mg/l.] [42]

1.2.5. Kombinuoti metodai

Viena iš alternatyvų, siekiant didesnio mineralizacijos efektyvumo yra ozono naudojimas kartu su UV spinduliuote ir katalizatoriumi. Ši kombinacija padidina laisvųjų hidroksido radikalų gamybą. Fotokatalitinio ozonavimo tyrimų yra atlikta visame pasaulyje, kuriuose įrodytas aukštas šio valymo metodo efektyvumas. Šios kombinacijos aukštas efektyvumas aiškinamas sinerginiu ozonacijos ir fotokatalizės poveikiu. Fotokatalizės metu sugeneruoti elektronai gali reaguoti su ozono molekulėmis, kol susidaro reaktyvūs radikalai. Šis užteršto vandens ar nuotekų apdorojimo metodas perspektyvus valant sunkiai skaidžius organinius junginius. [43] P. Pizarro'as ir kt. tyrė pažangiosios oksidacijos metodus ir pateikė išvadą, fotokatalitinis ozonavimas buvo efektyviausias vykdant 4-chloronitrobenzeno mineralizacijos procesą. [44]

Teršalų koncentracija vandenyje yra svarbus faktorius lemiantis oksidacijos efektyvumą ir fotokatalitinio ozonavimo sinergetinio efekto susidarymą. S. Bougarrani'as ir kt. tyrė kaip pradinė herbicidų koncentraciją veikia fotokatalitinį ozonavimą. Buvo pasirinktos tirti šios pradinės herbicido imazapiro koncentracijos: 1 μM , 3 μM , 5 μM , 7 μM , 9 μM ir 15 μM (atitinkamai 0.26 mg/l, 0.79 mg/l, 1.31 mg/l, 1.83 mg/l, 2.36 mg/l, 3.9 mg/l). Eksperimentų, tiriant skirtingų koncentracijų mėginius, sąlygos buvo vienodos. Katalizatoriaus ir ozono dozės buvo pastovios 200 mg/l ir 10 mg/l atitinkamai. Bandiniai reaktoriuje buvo apdorojami 10 min. Po apdorojimo UV spinduliais mėginiai buvo laikomi tamsoje. Gauti rezultatai parodė, kad didesnis nei 90 % išvalymo efektyvumas buvo fiksuotas esant koncentracijai iki 7 μM , tolesnis imazapiro koncentracijos padidėjimas mažino valymo efektyvumą. Tokie rezultatai gaunami todėl, kad didėjant imazapiro koncentracijai, prie TiO_2 paviršiaus susikaupia daugiau organinių junginių, kurie trukdo fotonams pasiekti katalizatorių. Dėl mažesnės fotokatalitinės sąveikos mažėja oksiduojančių agentų susidarymas, kas ir nulemia sulėtėjusį degradacijos procesą. Šio tyrimo rezultatai pateikiami 1 pav. [43]



9 pav. Imazapiro pašalinimo efektyvumas apdorojant skirtingų pradinių koncentracijų mėginius fotokatalitinio ozoavimo metodu [43]

Šiuo tyrimu nustatyta, kad fotokatalitinis ozonavimas geba degraduoti organinius junginius. Didelį fotokatalitinio ozonavimo efektyvumą galima paaiškinti sinerginio efekto tarp ozonacijos ir fotokatalizės atsiradimu. Fotokatalizės metu sugeneruoti elektronai gali reaguoti su ozono molekulėmis, sudarant laisvuosius radikalus. Autoriai rekomenduojama optimaliomis sąlygomis naudoti fotokatalitinį ozonavimą organinių teršalų apdorojimui siekiant skatinti aplinkos ir žmonių sveikatos apsaugą. [43]

H. Ebrahim'as ir kt. tyrė fotokatalitinio ozonavimo procesą. Tyrime nustatyta, kad angliavandenilių skaidymas naudojant kombinuotus pažangius oksidacijos metodus yra efektyvus dėl gausaus OH radikalų kiekio. Šis kombinuotas metodas turi ryškų ekonominį pranašumą dėl sinerginio efekto. Rezultatai parodė, kad pašalinimo efektyvumas buvo žymiai didesnis kombinuotoje sistemoje. Efektyvumą nulėmė didelis radikalų kiekis. Tyrime nustatyta, kad didinant ozono koncentracijai, fiksuotas didesnis organinio junginio skilimas. Taip pat nustatyta, kad didėjanti ozono koncentracija yra efektyvesnis veiksnys nei didinamas išbuvimo laikas. Mineralizacijos požiūriu rezultatai skyrėsi, laikas buvo dominuojantis veiksnys. Šių mokslininkų tyrime nustatyta, kad fotokatalitinio ozonavimo valymo efektyvumas sumažėja didėjant teršalų koncentracijai. [45]

J. Zbiljic'as ir kt. tiriamajame darbe nagrinėjo įvairių oksidacijos metodų kombinacijų poveikį, tarp jų UV spinduliuotės, O₃ ir H₂O₂ poveikį organinėms medžiagoms ir jų skilimo šalutiniams produktams. Šiame darbe nustatyta, kad taikant pažangiosios oksidacijos metodus reikšmingai keičiasi NOM struktūra. Aukštesnis NOM išvalymo laipsnis pasiektas, kai naudojami visi trys komponentai O₃/H₂O₂/UV kartu. Vykdam oksidaciją, kai naudojama UV, O₃ ir H₂O₂ pasireiškė sinergetinis poveikis ir nustatytas didesnis hidroksido radikalų susidarymas. Apibendrinant šio tyrimo rezultatus, nustatyta kad pažangiosios oksidacijos procesai turi didelę įtaką NOM oksidacijos procesui ir gali būti naudojami organinių medžiagų šalinimui. [46]

S. Harufum'is ir kt. tyrime nustatyta, kad naudojant O₃, UV spinduliuotę ir TiO₂ katalizatorių kartu organinių medžiagų koncentracija sumažinta 4 kartus. Fenolis pašalinamas beveik visiškai, kai koncentracija tirpale siekia 50 mg/l ir 100 mg/l, o reakcija trunka 120 min ir 240 min atitinkamai. Kai fenolio koncentracija mėginyje 200 mg/l, po 240 min reakcijos, nustatytas pašalinimo efektyvumas

84,3 %. Norint pasiekti tą patį išvalymo efektyvumą esant didesnei fenolio koncentracijai reikia didinti reakcijos laiką, kad susidarytų daugiau OH radikalų. Naudojant tik ozoną po 240 min pasiektas 21,5 % fenolio pašalinimo efektyvumas, kai pradinė koncentracija 50 mg/l. Naudojant tik UV spinduliuotę, kai fenolio koncentracijai 50 mg/l po 180 min pasiektas 100 % pašalinimo efektyvumas. Fenolis yra skaidomas naudojant tik UV spinduliuotę [47].

M. Antonopoulou'as ir kt. tyrė UV-spinduliuotės oksidacinį procesą šiose kombinacijose UV / H₂O₂, UV / O₃ ir UV / O₃ naudojant organiniais junginiais užterštą nuotekų vandenį. Procesų efektyvumas buvo lyginamas remiantis gautomis greičio konstantomis. Mažesnės spartos konstantos buvo gautos tiriant UV ir UV / H₂O₂ procesus. Priešingas atvejis pastebėtas organinius junginius apdorojant UV / O₃ kombinacija. Mokslininkai nustatė, kad ozono derinys su UV spinduliuote efektyviai pagerina procesą. Procesas gerėja dėl ultravioletinių spindulių poveikio O₃ molekulei, kuris inicijavo jo skilimą ir vėlesnį OH radikalų susidarymą. UV /H₂O₂ metodo taikymas su organinių medžiagų skaidymo procesu yra plačiai ištirtas ir palygintas su tiesiogine fotolize. Rezultatai atskleidė, kad H₂O₂ padeda šalinti sunkiai skaidžius junginius. [48]

H. Zangeneg'as ir kt. atliko pažangiosios oksidacijos metodų lyginimą. Lyginti skirtingi atskiri metodai: UV spinduliuotė, H₂O₂ ir O₃ ir kombinuoti: UV / H₂O₂, UV / O₃, H₂O₂/ O₃ ir UV / H₂O₂/ O₃ atliekant eksperimentus su linijinės struktūros organiniais junginiais užterštomis nuotekomis. Buvo pastebėta, kad kai UV spinduliuotė buvo derinama su vandenilio peroksidu ir ozonavimu, BOA pašalinimo efektyvumas gerokai padidėjo, palyginti su pavieniais metodais ir kitomis kombinacijomis. Rezultatai parodė, kad O₃ / H₂O₂ procesas yra ekonomiškiausias, bet jo veikimas yra šiek tiek mažesnis. Kombinuotas UV / O₃ / H₂O₂ procesas, esant neutraliam pH ir mažoms H₂O₂ koncentracijoms, pagerino oksidaciją, bet parodė slopinamąjį poveikį, kai H₂O₂ koncentracija viršija 10 ml. Išvada, įvairių pažangiosios oksidacijos procesų derinių (UV / O₃ / H₂O₂) naudojimas gali būti tinkamas vandens apdorojimo būdas prieš biologinį valymo procesą. [33]

Pažangių oksidacijos procesų naudojimas gali leisti oksidaciniam procesui pasiekti visišką organinių junginių oksidaciją ar mineralizaciją esant aplinkos temperatūrai ir slėgiui. Norint pasiekti tokį skilimo lygį, reikia stiprių oksidacijos sąlygų. Turi būti naudojamas O₃, H₂O₂ arba ilgas švitinimo laikas, o tai tiesiogiai paveikia technologijos paklausumą ypač dėl ekonominių priežasčių, susijusių su cheminių medžiagų sąnaudomis ir priežiūra.

1.3. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas

Didėjantis aplinkosauginis sąmoningumas ir griežtėjantys teisės aktai paskatino pažangiosios oksidacijos metodų mokslinius tyrimus. Naudojant pažangiosios oksidacijos metodus galima išvalyti toksiniais ar sunkiai skaidžiais organiniais junginiais užterštą vandenį. Pagrindinė šių metodų veiksmingumą nulėmusi savybė yra gebėjimas įvairiais mechanizmais generuoti aktyvius radikalus. Moksliniuose tyrimuose daugiausiai nagrinėjami organiniais junginiais užterštų nuotekų apdorojimo procesai taikant ozoną, vandenilio peroksidą, ultravioletinę spinduliuotę, katalizatorius ir įvairias šių metodų kombinacijas.

Apdorojant nuotekas ozonu, organinių junginių skaidymo mechanizmas priklauso nuo tiriamų nuotekų pH. Rūgštinėje terpėje ozonas oksiduoja organinius junginius tiesiogiai. Šarminėje terpėje organiniai junginiai skaidomi dėl susidarančių aktyvių OH radikalų. Ozonas gali efektyviai suskaidyti sudėtingos struktūros organinius junginius iki tarpinių produktų, bet mineralizuoti gali tik nedaugelį junginių. Didelio veiksmingumo apdorojant sunkiai skaidžius organinius junginius nepasiekama nei fotolizė, nei katalizės metodais, tačiau naudojant šiuos metodus kartu efektyvumas išauga. Moksliniuose tyrimus, kuriuose naudoti fotokatalizės, fotolitinio ozonavimo ar fotokatalitinio

ozonavimo metodai gauti geresni rezultatai. Atlikus mokslinių tyrimų analizę galima teigti, kad kombinuojant PO metodus pasiekiamas aukštesnis išvalymo laipsnis. Geresnis apdorojimo efektyvumas pasiekiamas dėl sinerginio efekto. Atlikti tyrimai parodė, kad įprastinių PO metodų didesnę veiksmingumą galima inicijuoti kartu naudojant cheminius oksidatorius, vienas tokių - vandenilio peroksidas. Vandenilio peroksidu papildant pažangiosios oksidacijos metodus pasiekiamas geresnis organinių junginių skaidymo procesas. Tačiau reikia pabrėžti, kad valymo efektyvumas nėra proporcingas įterpto H_2O_2 kiekiui. Nustatyta, kad vandenilio peroksidas gali skatinti organinių junginių mineralizaciją, bet viršijus optimalią vandenilio peroksido dozę, nuotekų apdorojimo proceso veiksmingumas mažėja. Pagrindinė priežastis stabdanti pažangiosios oksidacijos metodų platų pritaikymą yra didelės reagentų, tokių kaip ozonas, vandenilio peroksidas, arba šviesos šaltinio, tokio kaip ultravioletinė spinduliuotė, eksploatacinės sąnaudos. Tačiau, naudojant pažangiosios oksidacijos metodus, galima skaidyti toksinius ir sunkiai skaidžius organinius junginius ir net pasiekti šių junginių mineralizaciją. Parinktos tinkamos sąlygos leidžia susidaryti sinerginiam efektui, kurio dėka sumažėja eksploatacinės sąnaudos. Pažangiosios oksidacijos metodai gali padėti įgyvendinant tvaraus vandens naudojimo koncepciją.

2. Tyrimo aparatūra ir analizės metodai

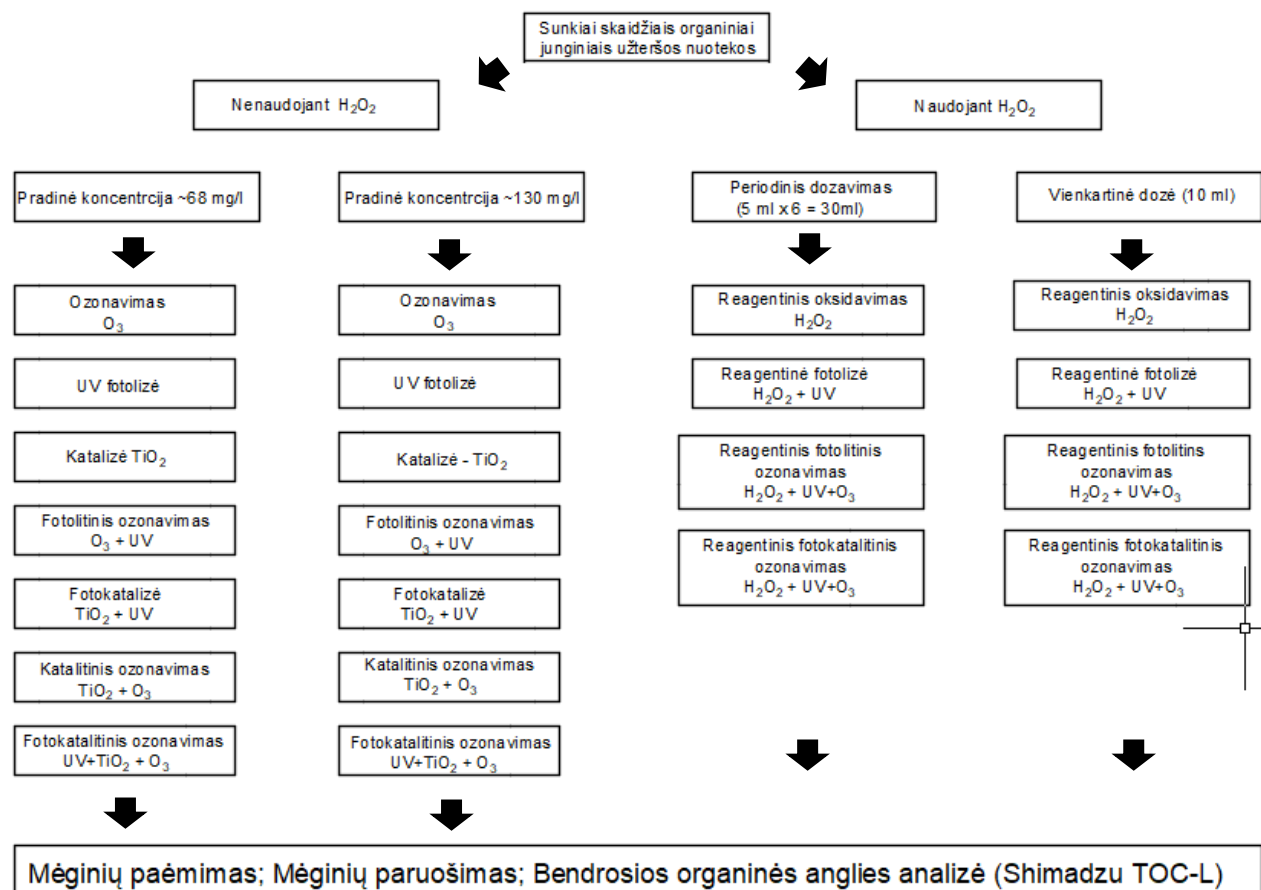
2.1. Darbo planas

Atlikus mokslinės literatūros analizę, sudarytas darbo planas, leidžiantis ištirti PO metodų veiksmingumą apdorojant medienos pramonės nuotekas ir atskleidžiantis, kokia dalis valymo efektyvumo susidaro dėl sinerginio efekto. Pirmoje dalyje nuspręsta atlikti tyrimą PO metodų jautrumo BOA pradiniai koncentracijai vertinti. Pagal mokslinėje literatūroje pateikiamų skirtingų katalizatorių veiksmingumo duomenis pasirinkta naudoti TiO_2 katalizatorių. Informacijai patvirtinti arba paneigti, kad vandenilio peroksidas skatina geresnį nuotekų apdorojimo procesą ir, kad veiksmingumas priklauso nuo įterpiamo vandenilio peroksido kiekio, atliekami eksperimentiniai tyrimai su vandenilio peroksidu. Eksperimentai su vandenilio peroksidu lygiagrečiai atliekami dvejomis kryptimis. Vienuose eksperimentuose vandenilio peroksidas periodiškai dozuojamas, kituose naudojama tik vienkartinė dozė. Teorinės analizės metu nustatyta, kad PO metodų veikimo mechanizmai gali sudaryti sinerginį efektą, kurio dėka galima optimizuoti PO procesą. Optimizavimo efektyvumui pagrįsti numatyta atlikti energijos ir medžiagų sąnaudų palyginimą.

Tyrimo eiga:

1. Tiriamos nuotekos parsivežamos eksperimento dieną. Tos pačios nuotekos naudojamos visiems pakartotiniams bandymams. Parsivežimo dieną nepanaudotos nuotekos laikomos šaldytuve, kad nepakistų tiriamų nuotekų parametrai;
2. Eksperimentai atliekami naudojantis įrenginiu, kurio schema pateikiama 11 pav. Pagrindinis PO sistemos naudojimosi parametrai: PO sistemos DBD reaktoriaus indas užpildomas 1,6 l švarių vandeniu (schemoje Nr. 9), pagrindinis reaktorių užpildomas nuskaidrėjusiomis 1,6 l tiriamomis nuotekomis (schemoje Nr. 16);
3. Parengus reaktorių naudojimui, pasirenkami PO metodai ar metodų deriniai ir tris kartus kartojami eksperimentai. Nuotekų apdorojimo efektyvumas tiriamas šiomis variacijomis: ozonacijos (O_3), katalizės (TiO_2), UV fotolizės, katalitinio ozonavimo ($\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), fotolitinio ozonavimo ($\text{UV} + \text{O}_3$), fotokatalizės ($\text{UV} + \text{TiO}_2$), fotokatalitinio ozonavimo ($\text{UV} + \text{TiO}_2 + \text{O}_3$), reagentinio oksidavimo (H_2O_2), reagentinės fotolizės ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$), reagentinio fotolitinio ozonavimo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} + \text{O}_3$), reagentinio fotokatalitinio ozonavimo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} + \text{O}_3 + \text{TiO}_2$);
4. Kas 10 min imami apdorotų nuotekų mėginiai (0 min., 10 min., 20 min., 30 min., 40 min., 50 min. ir 60 min nuo eksperimento pradžios). Mėginiai imami mėginių ėmimo švirksčiu (schemoje Nr. 12).
5. Paėmus visus 7 mėginius, vykdomas jų paruošimas bendrosios organinės anglies koncentracijai nustatyti pagal BOA analizės metodus;
6. BOA koncentracija nustatoma Shimadzu TOC-L analizatoriumi;
7. Atliekamas duomenų matematinis apdorojimas.

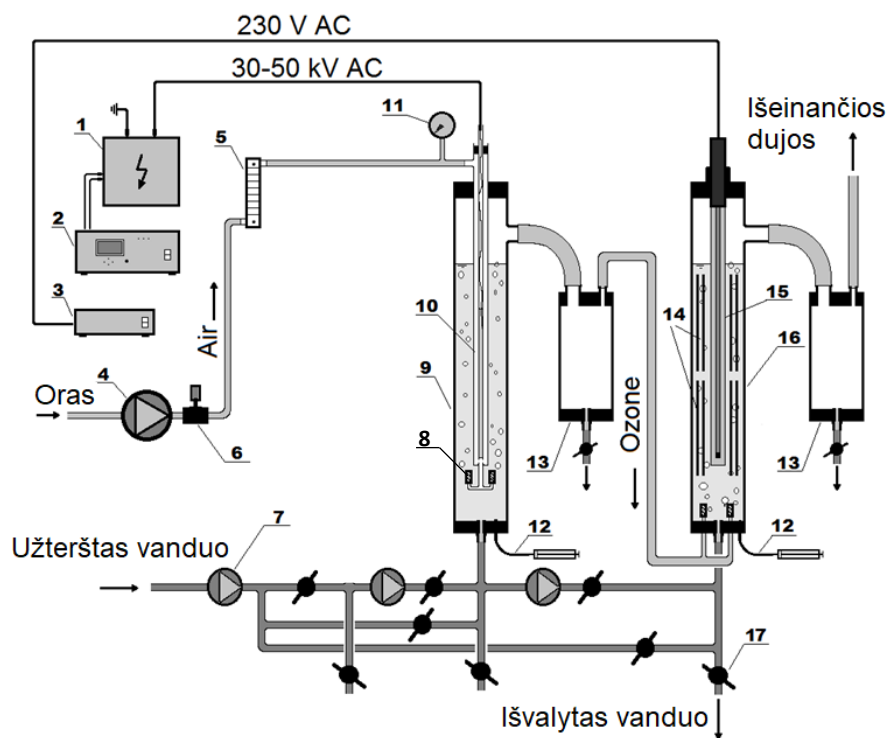
Siekiant nustatyti sąlygas leisiančias optimizuoti PO procesą, sudarytas tyrimo planas:



10 pav. Tyrimo planas

2.2. Aparatūra

Tyrimui atlikti buvo panaudota Kauno technologijos universiteto Aplinkos inžinerijos katedroje suprojektuota ir sumontuota pažangioji oksidacijos skaidymo sistema, skirta sumažinti teršalų kiekį vandenyje. Sistema sukurta plazmos gamybai ir įvairiems ozonavimo, katalizės, fotooksidacijos bei reagentinės oksidacijos procesams atlikti ir derinti tarpusavyje. Pagrindinė įrenginio schema pateikta 11. paveiksle.



11 pav. Principinė pažangiosios oksidacinio skaidymo sistemos schema. [49]

Čia:

1 - aukštos įtampos transformatorius; 2 - aukštos įtampos reguliatorius; 3 - UV reguliatorius; 4 - orapūtė; 5 - rotametas; 6 - oro srauto vožtuvas; 7 - skysčių siurbliai; 8 - difuzoriai; 9 - DBD reaktoriaus indas; 10 - DBD reaktorių; 11 - slėgio matuoklis; 12 - mėginių ėmimo švirkštas; 13 - putų slopintuvai; 14 - strypinio tipo katalizatoriaus rėmas; 15 - UV lempa su kvarco dangą; 16 - UV-fotokatalizės reaktorių; 17 - vožtuvas. [49]

Ši įranga veikia periodiškai. Įrenginį sudaro dviejų indų sistema, kiekvienas iš jų po 2 l talpos. Vanduo tiekiamas į DBD plazmos reaktoriaus indą (9) arba fotokatalizės reaktoriaus indą (16), kurių eksperimentinis tūris siekia 1,6 l. DBD išlydžio reaktorių (10) susideda iš kvarcinio vamzdelio, įrengto indo centre, kurio viduje yra druskos tirpale įdėtas aukštos įtampos centrinis elektrodas ir tarpas tarp dviejų kvarco sienų. Išorinė kvarcinio vamzdelio siena kontaktuoja su vandeniu. Veikiant šiam prietaisui vanduo veikia kaip reaktoriaus aušinimo terpė. Oras tiekiamas į DBD reaktorių, kuriame esant įjungtai aukštai įtampai formuojasi plazma. Po sąveikos oro ir ozono mišinys per keraminius difuzorius patenka į reaktoriaus indą. Antro reaktoriaus viduje įrengta UV-C lempa (15) (40 W modelis F980078BU, LightTech, Vengrija) ir rėmas, skirtas katalizatoriui (14) montuoti, taip pat difuzoriai, skirti ozonui iš DBD reaktoriaus. Taigi trečiame reaktoriuje gali būti naudojami visi trys veiksniai – ozonas, UV spinduliai ir katalizatorius. Sistemoje įrengti du putų slopintuvai, oro srovės ir UV reguliatoriai, galios matavimo įtaisas bei aukštos įtampos generatorius. Pastarasis gali reguliuoti galią ir dažnį 1-10 kHz diapazone. DBD plazmos reaktorių naudojamas kaip ozono generatorius ir visi skaidymo procesai atliekami antrame inde. [49]

Naudojant aukščiau aprašytą įrenginį gauti mėginiai analizuojami bendrosios organinės anglies analizatoriumi (TOC-L, Shimadzu, Japonija). Šio prietaiso veikimas pagrįstas mėginio mineralizavimu naudojant katalizinę oksidavimą deginant ir nedispersinės infraraudonosios spinduliuotės absorbcija. Mėginių mineralizavimas pasiekiamas tiekiant mėginius į vamzdelius, kurie yra užpildyti platininiu katalizatoriumi ir deguonimi. Vamzdeliai įkaitinami iki 680 °C, pasiekus šią

temperatūrą įvyksta oksidacija. Susidariusios anglies dioksido dujos yra aptinkamos infraraudonųjų spindulių detektoriumi. [50]

2.3. Tiriamos nuotekos

Tyrimas atliktas naudojant Lietuvoje veikiančios, medienos pramonės apdorojimo veiklą vykdančios įmonės nuotekos. Tiriamos nuotekos susidaro medienos drožlių džiovinimo emisijų valymo šlapijojo tipo elektrostatiame filtre, tiksliau elektrostatinio filtro plovimo metu, toliau darbe apibendrintai šios nuotekos vadinamos medienos pramonės nuotekomis. Į elektrostatinį filtrą tiekiamas vanduo atitinka higienos normų HN 24:2003 reikalavimus. Tiriamų nuotekų susidarymo procesas dinaminis ir kintantis, todėl ir nuotekų parametrai nėra pastovūs. Nuotekų parametrai pagal organinių junginių koncentraciją svyruoja tarp 17360-5502 mg/l, neorganinių junginių koncentracija 13640-4151 mg/l, skendinčių medžiagų koncentracija 820-460 mg/l, nuotekų pH svyruoja nuo 5,15 iki 5,36.

2.4. Tyrimo metodika

Visų tyrimų metu buvo imamas vienodas 1,6 l nuotekų tūris, į sistemą tiekiamas pastovus 8 l/min. oro debitas ir vienoda eksperimentų trukmė - 1 h (60 min). Eksperimentuose kuriuose naudotas ozonas DBD galingumas 20 %. Ozono koncentracija iš DBD reaktoriaus išeinančiose dujose 2,6 mg/l, esant 8 l/min oro debitui ir 54,9 W DBD galingumui. Eksperimentuose naudota 40 W galingumo UV-C lempa. Naudoto vandenilio peroksido koncentracija 35%.

Tiriant PO metodų jautrumą apdorojamų nuotekų pradiniai koncentracija, planuojama naudoti ~130 mg/l ir ~68 mg/l BOA užterštas nuotekas. Tiksliai BOA koncentracija patikslinama kiekvieno eksperimento metu. Koncentracijos jautrumo analizė pirmoje dalyje atliekama nekombinuotiems PO metodams: ozonacijai (O_3), TiO_2 katalizei ir UV fotolizei. Antroje dalyje kombinuotiems PO metodams: katalitiniam ozonavimui ($O_3 + TiO_2$), fotolitiniam ozonavimui ($UV + O_3$) fotokatalizei ($UV + TiO_2$) ir fotokatalitiniam ozonavimui ($UV + TiO_2 + O_3$). Siekiant palyginti organinių junginių skaidymo greitį buvo naudojama „SigmaPlot“ programinės įrangos modelis paremtas dviejų parametru eksponentinio augimo iki maksimumo lygtimi (žr. lygtis 29). Naudojant šį modelį apdoroti eksperimentiniai rezultatai ir gauti augimo iki maksimumo greičio koeficientai bei išvestos eksponentinės kreivės.

$$f(x) = a(1 - e^{-b \cdot x}) \quad (29)$$

Sinerginiam efektyvumui ištirti atliktas nekombinuotų PO metodų ir kombinuotų PO metodų palyginimas. Teoriškai, nekombinuotų PO metodų suma turėtų atitikti tokių pat kombinuotų PO metodų rezultatus. Jeigu atlikus kombinuotų ir nekombinuotų metodų lyginimą bus fiksuojamas didesnis tokių pat kombinuotų metodų efektyvumas, galima pagrįstai teigt, kad PO metodai yra sinerginiai.

PO metodų ir vandenilio peroksido tyrimams atlikti naudojamos dvi tokių pačių mėginių ir tokių pat apdorojimų metodų serijos su skirtingais H_2O_2 kiekiais. Vienoje tyrimų serijoje vandenilio peroksidas periodiškai dozuojamas, o kitoje serijoje įterpiama vienkartinė dozė. Vandenilio peroksidas dozuojamas po 5 ml kas 10 min, viso atliekami 6 periodiniai vandenilio peroksido įterpimai (0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min), viso įterpiama 30 ml H_2O_2 . Kitoje tokių pačių tyrimų serijoje atliekama vienkartinės H_2O_2 dozės įterpimas. Vienkartinio įterpimo atveju, 10 ml vandenilio

peroksido įterpiama eksperimento pradžioje ir vykdomas 60 min eksperimentas. Mėginiai tiek vienkartinio įterpimo, tiek periodinio dozavimo atveju imami kas 10 min. Iš viso 7 mėginiai.

Energijos sąnaudos, tenkančios vienam gramui BOA pašalinti, skaičiuojamos naudojant formulę:

$$E = \frac{N}{m \cdot 1000}; \quad (30)$$

Čia:

E – energijos kiekis reikalingas 1 g BOA pašalinti, MJ/g;

m – pašalintas BOA kiekis, g;

N – per valandą sunaudota energijos kiekis, J.

2.5. Analizės metodai

Metodikos principas

Bendrosios organinės anglies (BOA) kiekis yra parametras, parodantis vandens taršą organinėmis medžiagomis. Bendrosios organinės anglies pokyčiui nustatyti matuojami vandens mėginiai prieš poveikį ir po jo. Analizatoriuje organinės medžiagos oksiduojamos iki galutinio produkto CO₂. Oksidacijos metu išsiskyrusio CO₂ kiekis yra išmatuojamas ir perskaičiuojamas į bendrosios organinės anglies kiekį. Žinant, kaip keičiasi BOA, galima nustatyti apdorojimo metodo veiksmingumą.

Aparatūra

„Shimadzu TOC-L“ - bendrosios organinės anglies analizatorius.

Mėginio paruošimas

Be organinės anglies, vandens mėginyje gali būti anglies dvideginio, karbonato ar hidrokarbonato jonų, norint, kad šios medžiagos neiškreiptų rezultatų, reikia atitinkamai paruošti mėginį. Prieš atliekant BOA analizę, būtina šią anglį pašalinti, todėl tiriamasis mėginys parūgštinamas ir pakaitinamas. Paveikus mėginį rūgštimi, karbonatai pervedami į CO₂ dujas. Siekiant pašalinti CO₂, po parūgštinimo per sistemą turi būti pučiamos grynos inertinės dujos, kuriose nėra CO₂ ir organinių priemaišų (maždaug 5 min). [51]

Darbo eiga

Vykdamas eksperimentą nustatytais 10 min laiko intervalais, nesustabdant reaktoriaus darbo švirkštu paimamas 20 ml mėginys ir supilamas į mėgintuvėlius. Eksperimento pabaigoje išmatuojama visų mėginių BOA koncentracija. BOA koncentracija mėginiuose nustatoma pagal gamintojo instrukciją.

3. Rezultatai

Šiame tyrime atskleidžiama, kokie sinerginiai ryšiai susidaro apdorojant medienos pramonės nuotekas skirtingais PO metodais. Tinkamai parinkus PO metodų kombinacijas ir sudarius optimalias eksploatacines sąlygas, ši technologija gali efektyviai pašalinti net sunkiai skaidžius organinius junginius. Siekiant išsamiai atskleisti susidarantį sinerginį efektą, tyrimas atliktas keliais etapais. Pirmajame etape tirta, kokią įtaką išvalymo efektyvumui ir sinerginiam efektui turi tiriamų nuotekų koncentracija. Atskleisti PO metodų jautrumą nuotekų koncentracijai pasirinkta ištirti tokios pat sudėties dviejų skirtingų pradinių koncentracijų nuotekų bandinius. Antrajame etape ištirta nekombinuotų (ozono, TiO₂ kat., UV spinduliuotė) ir kombinuotų (ozono ir TiO₂ kat.; ozono ir UV spinduliuotės; TiO₂ kat. ir UV spinduliuotė; TiO₂ kat., UV spinduliuotė ir ozono) PO metodų veiksmingumas. Šie duomenys svarbūs atskleisti, kokia organinių junginių dalis suskaidoma dėl sinerginio reiškimo. Trečiajame etape išsikelti du uždaviniai. Pirmas, atskleisti kaip vandenilio peroksidas veikia PO metodus ir antras, optimizuoti vandenilio peroksido dozavimą. Šiame etape taip pat nustatomas vandenilio peroksido ir kitų etapų kombinacijų bendras sinergetinis poveikis. Ketvirtajame etape analizuojama PO metodų eksploatacines sąlygos. Atskleidus sinerginius ryšius ir jiems vykti naudojamas energijos sąnaudas, galima tiriamoms nuotekoms parinkti technologiškai efektyviausią metodą, kuriam vykti reikės mažiausių energinių kaštų. Visi eksperimentai atliekami pažangiosios oksidacijos skaidymo sistemoje, kurio principinė schema pateikta 11 pav. ir pagal metodinėje dalyje pateiktą aprašą.

3.1. Pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas

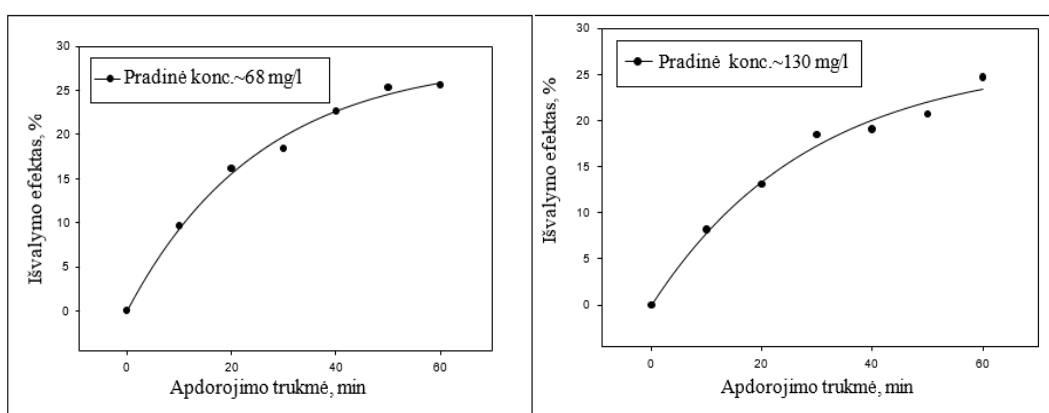
Siekiant PO sistemą pritaikyti pramoninėms nuotekom valyti reikia nustatyti optimalias eksploatacines sąlygas. Vienas iš veiksnių galintis turėti įtakos PO metodų efektyvumui gali būti apdorojamų nuotekų užterštumo lygis. Projektuojant efektyviai veikiančias PO sistemas, būtina įvertinti, kokiose koncentracijos ribose sistema veikia geriausiai. Žinant, kokioje BOA koncentracijoje PO sistema veikia optimaliausiai, galima tinkamai parinkti srautus ir apdorojamų nuotekų išbuvimo laiką. Pirmajame tyrimo etape siekiama nustatyti ar yra ryšys tarp apdorojamų nuotekų BOA pradinės koncentracijos ir skaidymo efektyvumo. Apibendrinti eksperimento rezultatai pateikiami 1 ir 2 lentelėse ir 2-8 diagramose.

3.1.1. Nekombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas

Siekiant sužinoti, kaip efektyviai PO metodai gali skaidyti skirtingų koncentracijų teršalus, neužtenka tik palyginti gautą galutinį išvalymo efektyvumą, reikia įvertinti medžiagų skilimo dinamiką ir nustatyti, kaip greitai pasiekiamas maksimalus mineralizacijos procesas. Organinių junginių skaidymo greičiui įvertinti naudotas „SigmaPlot“ programinės įrangos modelis, paremtas dviejų parametų eksponentinio augimo iki maksimumo lygtimi (žr. lygtis 1). Naudojant šį modelį, apdoroti eksperimentiniai rezultatai. Gauti augimo iki maksimumo greičio koeficientai ir išvestos eksponentinės kreivės.

1 lentelė. Nekombinuotais pažangiosios oksidacijos metodais apdorotų medienos pramonės nuotekų tyrimų ir skaičiavimų rezultatai

Metodas	Vid. pradinė konc., mg/l	Vid. likutinė konc po 1 val. apdorojimo, mg/l	Vid. išvalymo efektyvumas, mg/l	Vid. išvalymo efektyvumas, %	EkspONENTINIO kitimo iki maksimumo greičio koeficientas	Standartinė paklaida
O ₃	130,6	98,4	32,2	24,7	0,037	0,40
	68,2	50,8	17,4	25,6	0,040	0,81
UV	129,7	126,0	3,7	2,9	0,001	0,26
	69,0	67,9	1,1	1,6	0,001	0,08
TiO ₂ kat.	129,7	129,6	0,1	0,1	0,189	0,05
	69,1	69,0	0,1	0,2	0,191	0,05

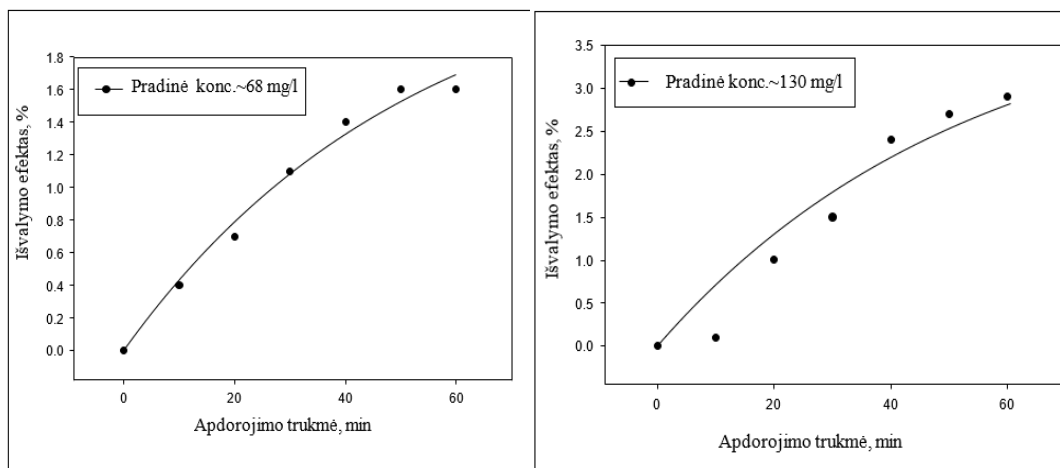


12 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant ozonavimą ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Apdorojant medienos pramonės nuotekas ozonu, po 1 valandos poveikio pašalinta 25,6 % BOA, kai tiriamų nuotekų pradinė koncentracija 68,2 mg/l BOA ir 24,7 % BOA skaidant 130,6 mg/l BOA pradinės koncentracijos nuotekas. Iš 1 lentelės duomenų matyti, kad ozonavimo metu pašalinamas skirtingas BOA kiekis miligramais, nors procentinis kiekis žymiai nesiskiria. Kai pradinė apdorojamų nuotekų koncentracija 130,6 mg/l BOA, per valandą pašalinama 32,2 mg/l BOA, o kai pradinė koncentracija 68,2 mg/l, pašalinama 17,4 mg/l. Nustatytas ryšys, kad esant didesnei pradiniai valomų nuotekų koncentracijai pašalinamas BOA kiekis miligramais irgi didesnis. Perskaičiavus, kokia procentinė BOA dalis pašalinta ozonavimo metu nuo pradinės nuotekų koncentracijos, matyti, kad skirtingų koncentracijų nuotekų procentinis išvalymo efektyvumas žymiai nesiskiria. Tokie rezultatai gaunami dėl to, kad abiejų eksperimentų metu buvo naudotos tos pačios sudėties tik skirtingų koncentracijų nuotekos. Pagal atliktą literatūros apžvalgą nustatyta, kad medienos pramonės nuotekose aptinkami skirtingi organiniai junginiai, kurie pasižymi skirtingu oksidacijos greičiu. Apdorojant ozonu tokios pat sudėties, bet skirtingos koncentracijos tiriamas nuotekas, bandinių apdorojimo efektyvumas priklauso nuo ozono reakcijos greičio su organinių junginių funkcinėmis grupėmis, bet ne nuo nuotekų koncentracijos. Kadangi apdorojamų nuotekų pH rūgštinis, tai pagrindinis organinių junginių skaidymas vyksta ozonui veikiant konjuguotas organinių junginių vietas. Po vienos valandos ozonavimo visiškai skaidomi junginiai, turintys didesnio elektronų tankio funkcinės grupės ir kurių tarpiniai junginiai gali būti toliau mineralizuojami, todėl nepriklausomai nuo apdorojamų nuotekų koncentracijos, mineralizacija vyksta selektyviai. Didesnės koncentracijos

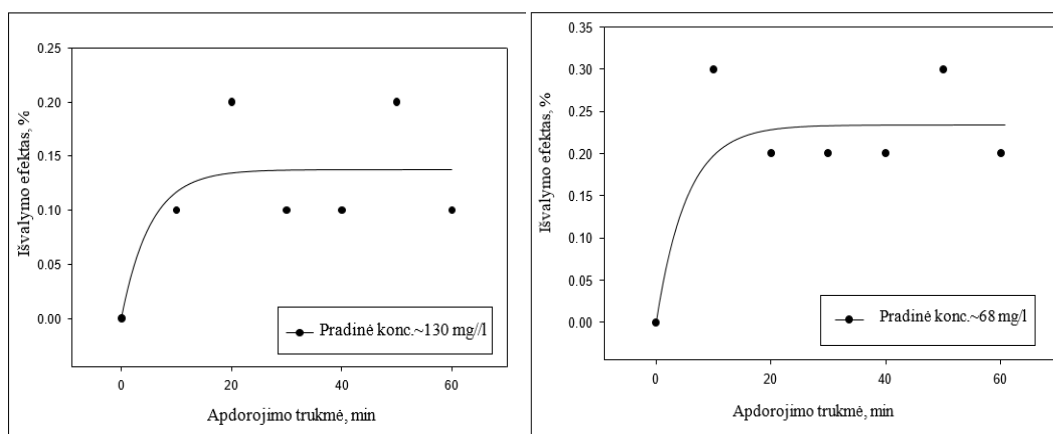
nuotekose yra daugiau junginių, kuriuos oksidacijos greitis didesnis, todėl pašalintas kiekis miligramais irgi didesnis, nors procentinis kiekis nuo pradinės koncentracijos žymiai nesiskiria. Susidariusių tarpinių produktų galutiniai oksidacijai iki CO₂ reikia ilgesnio apdorojimo laiko arba ozoną kombinuoti su kitomis PO technologijomis. B., Cardoso'as ir B. Zanon'as nustatė, kad ozonas pirmiausiai veikia didelio elektroninio tankio organinių junginių molekulinės vietos. Oksiduojant didelės molekulinės masės organinius junginius, susidaro tarpiniai oksidacijos produktai, tokie kaip acto, oksalo ar kitos karboksi rūgštys, kurie ozonu neoksiduojami. [22]

Šie duomenys patvirtina, kad nuotekas apdorojant ozonu, proceso efektyvumą lemia nuotekų charakteristikos, bet ne koncentracija. Skirtumai neviršija paklaidos ribų, todėl pagrįstai galime teigti, kad naudojant ozoną, apdorojamų medienos pramonės nuotekų koncentracija įtakos neturi.



13 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant UV-fotolizę ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Naudojant fotolitinio apdorojimo metodą, organinių junginių skaidymas vyksta lėtai ir neefektyviai. Iš 1 lentelės duomenų matyti, kad po 1 valandos poveikio UV spinduliais suskaidoma 1,6 % BOA, kai nuotekų pradinė koncentracija 69,0 mg/l ir 2,9 % esant 129,7 mg/l BOA koncentracijai. Nors per valandą pašalintų teršalų kiekis skirtingose koncentracijose skiriasi, bet skirtumas yra per mažas, kad būtų galima nustatyti skirtumą. Tiksliau yra lyginti 1 lentelė pateiktas eksponentinio kitimo iki maksimumo greičio koeficiento vertes. Šios vertės parodo, kad fotolitiškai apdorojant skirtingų koncentracijų nuotekas, išvalymo dinamika ir reakcijos greitis nesiskiria. Mažos greičio koeficiento vertės parodo, kad fotolizė yra lėtas nuotekų apdorojimo procesas ir maksimaliam apdorojimo procesui pasiekti reikia ilgesnio veikimo laiko. I. Carr'as taip pat nustatė, kad iš visų tyrime naudotu PO metodų fotolizė buvo mažiausiai efektyvi. [52]



14 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant TiO_2 katalizatorių ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

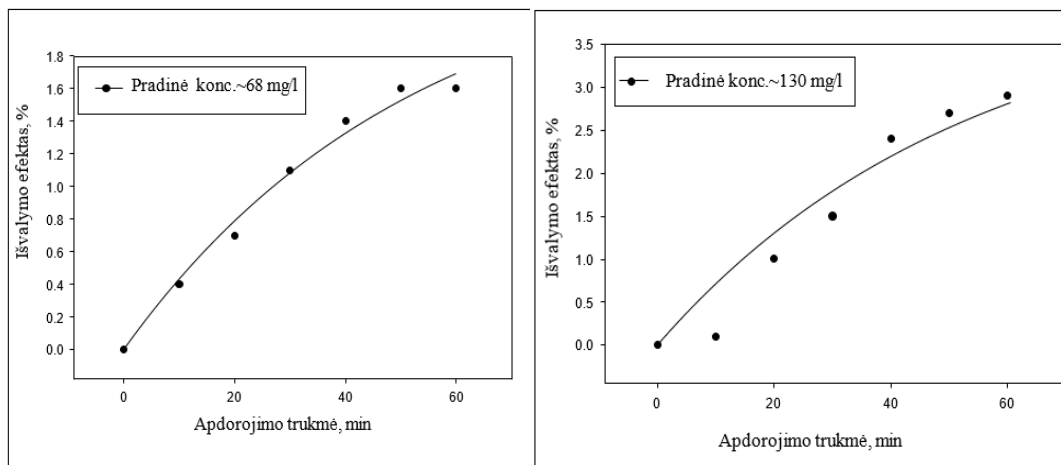
Iš 14 pav. pateiktų eksponentinių kreivių matyti, kad TiO_2 katalizatorius organinių junginių neskaido. Kelių procentinių punktų pasiektas išvalymo efektas galėjo įvykti dėl TiO_2 katalizatoriaus organinių medžiagų adsorbcijos.

Apibendrinant nekombinuotų PO metodų rezultatus, galime teigti, kad PO metodų apdorojimo dinamika nepriklauso nuo nuotekų koncentracijos. Nežymus organinių medžiagų skaidymo skirtumai atsiranda dėl paklaidų. Pagal šiuos duomenis pagrįstai galima teigti, kad apdorojamų medienos pramonės nuotekų koncentracija ozonavimo ir fotolizės metodų veiksmingumui įtakos neturi, o katalizės metu organiniai junginiai neskaidomi.

3.1.2. Kombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų jautrumo koncentracijai nustatymas

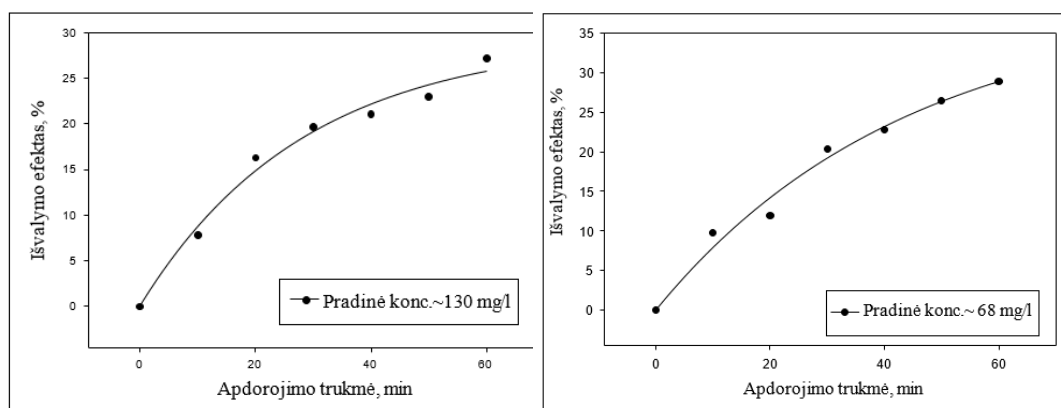
2 lentelė. Kombinuotais pažangiosios oksidacijos metodais apdorotų medienos pramonės nuotekų tyrimo ir skaičiavimų rezultatai

Metodas	Vid. pradinė koncentracija, mg/l	Vid. likutinė konc po 1 val apdorojimo, mg/l	Pašalinimo efektyvumas, mg/l	Pašalinimo efektyvumas, %	Eksponentinio kitimo iki maksimumo koeficientas	Standartinė paklaida
UV + TiO_2	129,9	117,0	12,9	9,9	0,016	2,1
	66,7	61,8	4,9	7,3	0,012	2,2
O_3 + TiO_2	129,2	94,0	35,2	27,2	0,033	1,27
	70,8	50,3	20,5	28,9	0,026	1,40
O_3 + UV	129,0	70,4	58,6	45,4	0,010	4,07
	68,1	26,2	41,9	61,5	0,037	3,18
O_3 + UV + TiO_2	128,7	66,6	62,1	48,2	0,011	1,00
	67,7	24,4	43,3	63,9	0,005	2,16



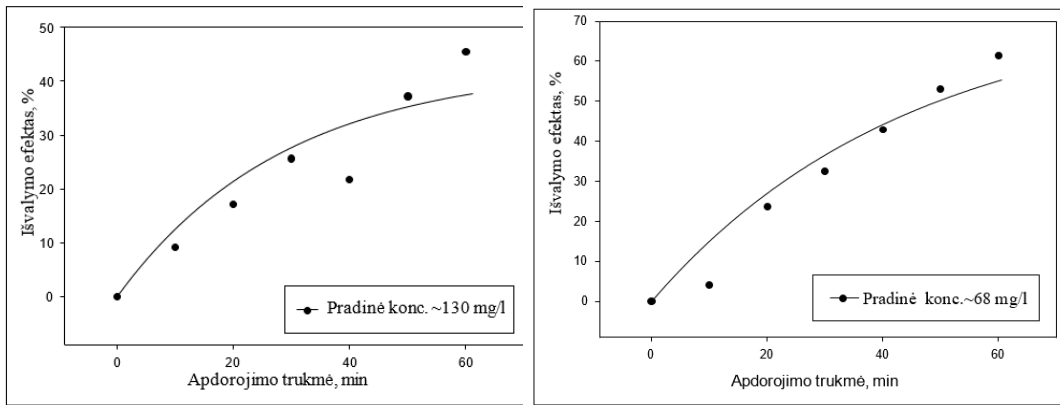
15 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės taikant fotokatalizę ir esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Fotokatalitinio skaidymo metu per valandą pašalinama 9,9 % organinių medžiagų, kai pradinė apdorojamų nuotekų koncentracija 129,9 mg/l BOA ir 7,3 %, kai pradinė koncentracija 66,7 mg/l BOA. Skirtumas tarp pašalinto BOA kiekio yra per mažas, siekia paklaidos ribas, todėl negalima teigti, kad yra ryšys tarp koncentracijos ir efektyvumo. Tai įrodo ir eksponentinio kitimo iki maksimumo greičio konstanta, kuri skirtingose koncentracijose žymiai nesiskiria.



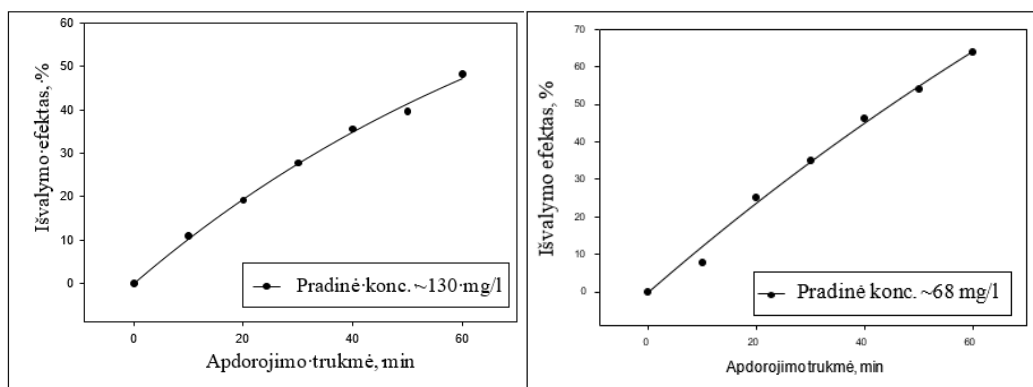
16 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant katalitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Katalitinio ozonavimo metu per valandą pašalinama 27,2 % organinių medžiagų, kai pradinė BOA koncentracija 129,2 mg/l ir 28,9 %, kai koncentracija 70,8 mg/l. Nežymus efektyvumo sumažėjimas esant skirtingoms koncentracijoms gali būti dėl paklaidų. Žymaus skirtumo nematyti ir lyginat kreivės kitimo iki maksimumo greičio koeficiento vertes. Todėl galima teigti, kad katalitinis ozonavimas nėra jautrus apdorojamų nuotekų koncentracijai.



17 pav. BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant fotolitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Fotolitinio ozonavimo metu nustatyta koncentracijos įtaka nuotekų skaidymo efektyvumui. Apdorojant nuotekas ozonu ir UV spinduliais esant skirtingam organinių medžiagų kiekiui, eksponentinio augimo iki maksimumo greitis didesnis esant didesnės koncentracijos nuotekoms. Šis koeficientas parodo, kad esant didesnei apdorojamų nuotekų koncentracijai organinių junginių skaidymas fotolitinio ozonavimo metu greičiau pasiekia savo maksimalų efektyvumą. Fotolitinio ozonavimo greičio koeficiento vertė patvirtina koncentracijos įtaką apdorojimo procesui. Nors teršalų šalinimo mechanizmai išlieka tokie patys, tačiau pašalinta BOA dalis per tą patį laiko tarpą skirtingose koncentracijose pasikeičia. Kai apdorojamų nuotekų koncentracija 129 mg/l per valandą pašalinama 45,4 % teršalų, o kai pradinė koncentracija 68,1 mg/l pašalinama net 61,5 % BOA. Suskaidytų medžiagų skirtumas skirtingose koncentracijose pasireškia dėl to, kad esant didesnei pradiniai nuotekų koncentracijai daugiau UV spindulių absorbuoja organinių junginių molekules ir mažiau jų tenka ozono molekulėms. Ozonas rūgtingoje terpėje taip pat reaguoja tiesioginės oksidacijos būdu su organiniais junginiais. Todėl tik nedidelė O_3 dalis dėl UV spindulių poveikio generuoja aktyviuosius OH radikalus. Šios kombinacijos veikimo metu susidaro sąlygos, kad didėjant apdorojamų nuotekų koncentracijai generuojamų OH radikalų kiekis mažėja. Apdorojant skirtingų koncentracijų nuotekas buvo palaikomos vienodos eksploatacinės sąlygos: UV lempos galingumas 40W, 2.6 mg/l koncentracijos ozono dujos į reakcijos kamerą tiekiamos pastoviu 8 l/min. debitu. Ozono molekulė veikama UV spinduliuote skyla į laisvuosius deguonies radikalus, todėl palaikant tokias pačias eksploatacines sąlygas šių laisvųjų radikalų kiekis mažesnis, o skaidomų teršalų kiekis didesnis. Tai reiškia, kad vienai pradinio arba tarpinio junginio molekulei suskaidyti tenka mažesnis laisvųjų radikalų skaičius. Maža greičio koeficiento skaitinė vertė parodo, kad šio metodo maksimalus valymo efektas gali didėti, o tai reiškia, kad šis metodas potencialiai perspektyvus skaidyti ilgesnį laiką.



18 pav BOA mineralizacijos eksponentinės kreivės naudojant fotokatalitinį ozonavimą, esant skirtingoms pradinėms nuotekų koncentracijoms

Fotokatalitinio ozonavimo metu nuotekų išvalymo efektas pasiekia 48,2 % kai pradinė nuotekų koncentracija 128,7 mg/l ir 63,9 %, kai pradinė koncentracija 67,7 mg/l. Pradinės koncentracijos įtaka valymo metodui išlieka tokia pati kaip ir fotolitinio ozonavimo metu, tačiau metodo efektyvumas padidėja apie 3 %. Greičio koeficientas, apibūdinantis eksponentinį augimą iki maksimumo padidėja virš 2 kartų, esant didesnei apdorojamų nuotekų koncentracijai. Bendras metodo efektyvumas ir greitis padidėja dėl TiO_2 katalizatoriaus poveikio. Skirtumas tarp koncentracijų gali būti paaiškintas, kad apdorojant didesnės koncentracijos nuotekas mažiau UV spindulių tenka OH radikalų gamybai. Fotokatalitinio ozonavimo metu apdorojamų nuotekų pradinė koncentracija daro įtaką metodo veiksmingumui, tačiau sinergija yra mažesnė nei visų trijų galimų sinergių suma. Reiškiasi tarp trijų skirtingų sinergių viena ar dvi yra vyraujančios, o kitos yra nuslopintos.

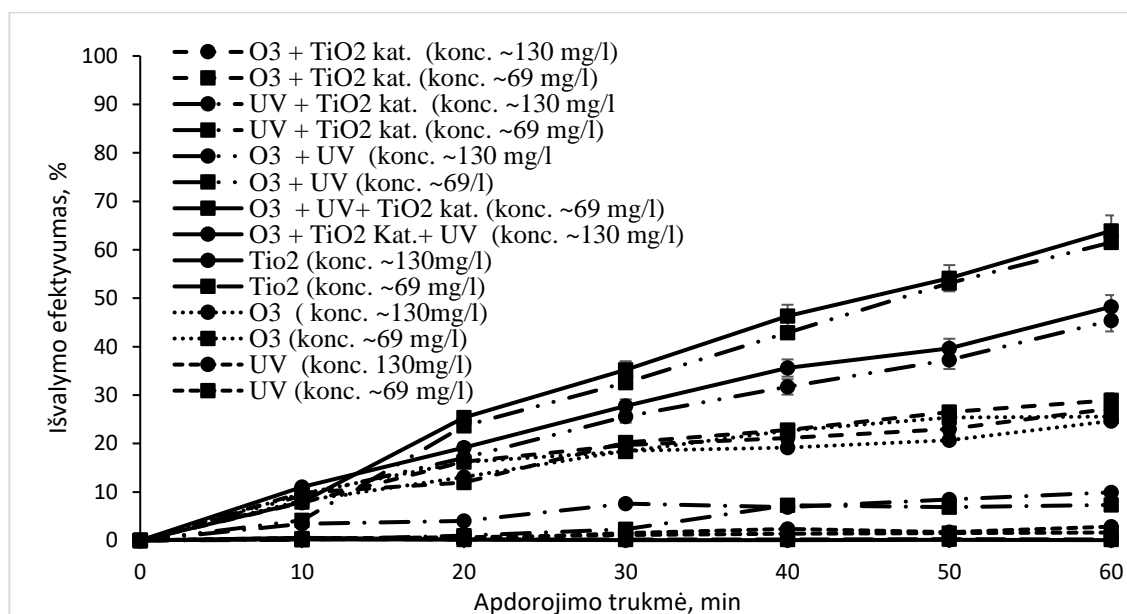
S. Bougarrani'as ir kt. tyrė fotokatalitinio ozonavimo metodo veiksmingumą skirtingose organinio junginio imazapyro koncentracijose. Atlikus tyrimą buvo nustatyta didėjant organinio junginio koncentracijai valymo fotokatalitinio metodo veiksmingumas mažėjo. Tyrėjai tokius rezultatus aiškina, kad didėjant koncentracijai mažiau fotonų pasiekia katalizatoriaus paviršių, todėl susidaro mažiau oksiduojančių agentų, kas ir daro įtaką organinių junginių degradacijos procesui. [43]

Apibendrinant pirmo skyriaus rezultatus galime teigti, kad koncentracija įtakos turi fotolitinio ir fotokatalitiniam ozonavimui. Fotolitinio ir fotokatalitiniam ozonavimo metodai yra efektyvus, dėl to koncentracijos įtaka galima aiškiai fiksuoti. Pagrindinis veiksnys lėmęs šiuos rezultatus yra didesnė UV spinduliuotės adsorbcija esant didesnei apdorojamų nuotekų koncentracijai, dėl susidaro mažesni aktyvių OH radikalų kiekis.

3.2. Pažangiosios oksidacijos metodų analizė

Siekiant optimizuoti PO metodus, reikia platesnės jų analizės. Tyrime naudoti PO metodai veikia skirtingai, todėl svarbu atskleisti ne tik pavienių metodų veikimo mechanizmus, bet ir jų tarpusavio ryšius kombinuojant metodus. Teisingai nustčius PO metodų veikimo principus galima kombinuoti skirtingus metodus, siekiant išgauti didžiausią sinerginį efektą. Šiame skyriuje pateikiami rezultatai, atskleisiantys PO metodų veiksmingumą medienos pramonės nuotekoms ir, kokia BOA dalis pašalinama dėl sinerginio efekto.

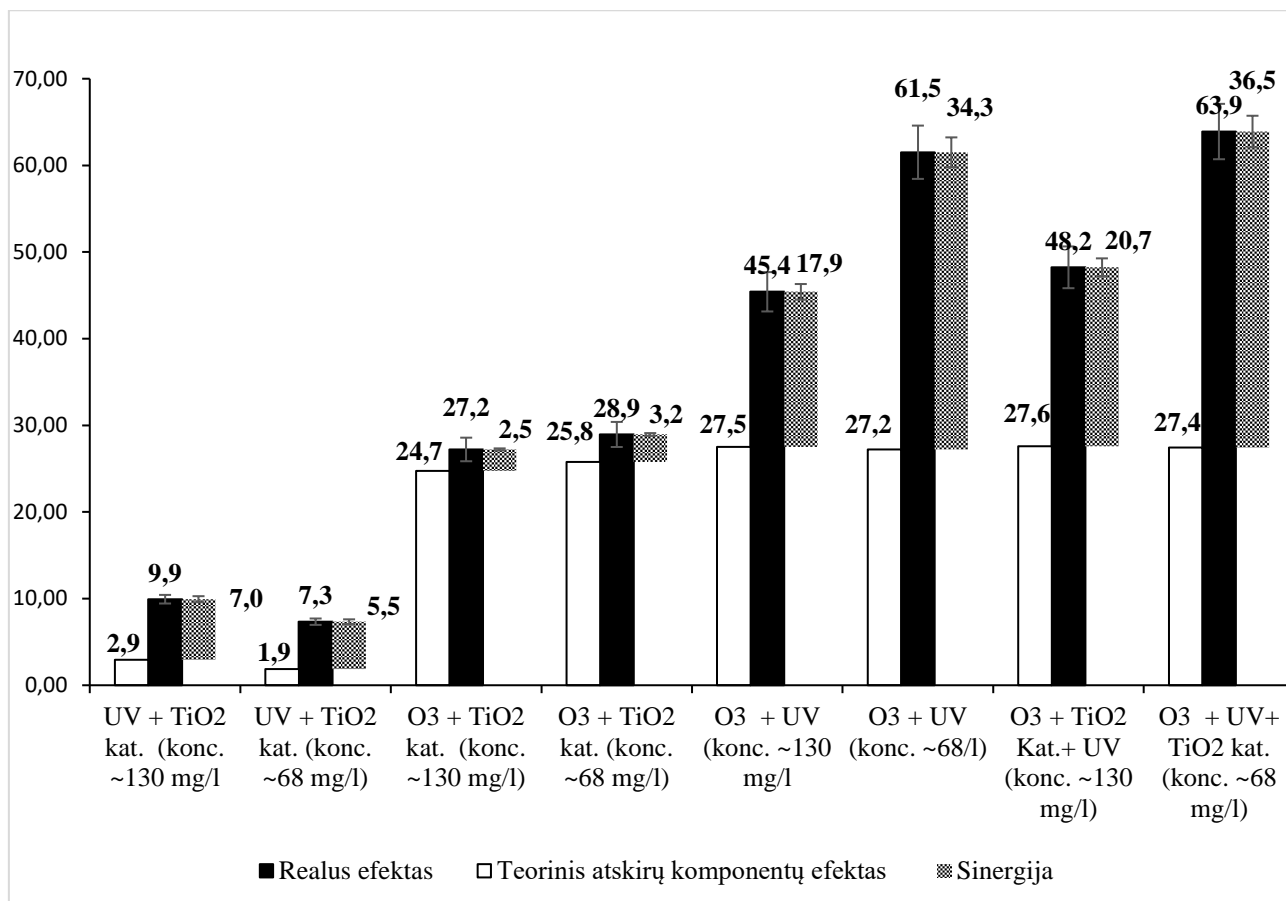
3.2.1. Efektyvumo tyrimas



19 pav. Medienos pramonės nuotekų mineralizacijos kinetikos taikant skirtingus pažangiosios oksidacijos procesus

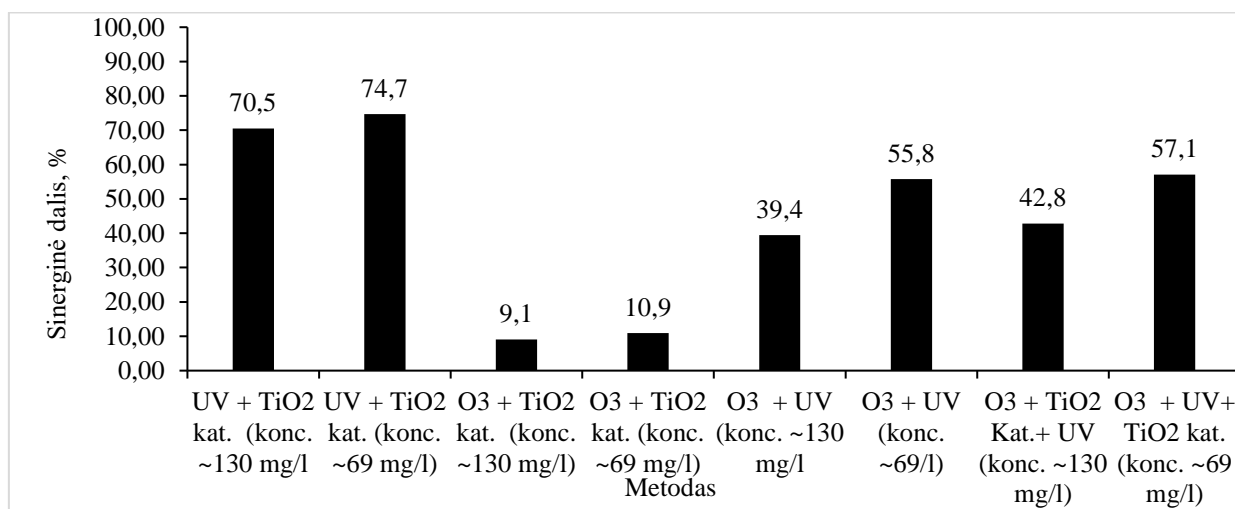
Siekiant atskleisti PO metodų veiksmingumą ir juos palyginti tarpusavyje, 19 pav. pateikiami duomenys, kokį išvalymo efektą galima pasiekti po 1 h, kai medienos pramonės nuotekos apdorojamos PO metodais. Esant skirtingų koncentracijų apdorojamoms nuotekoms ir naudojant skirtingus PO metodus arba metodų kombinacijas, pastebima kai kurių metodų koncentracijos įtaka valymo veiksmingumui visą apdorojimo laiką, plačiau koncentracijos tyrimas aptartas ankstesniame poskyryje. Ozonavimo metu abejose koncentracijose buvo pašalinta apie 25 % pradinių teršalų. Palyginus nedidelis organinių junginių pašalinimo efektyvumas ozonavimo metu pasiekiamas dėl medienos pramonės nuotekų sudėties. A. G. McDonald'as ir kt. tyrime nustatė, kad mediena generuoja tokius teršalus kaip acto, skruzdžių ir kitas karbosirūgštis, kurių ozonas nemineralizuoja.[18] Apdorojant nuotekas UV spinduliuote po 1 h poveikio pasiekiamas vos 2-3% išvalymo efektas. Šis metodas nėra efektyvus medienos pramonės nuotekoms valyti. R. Xing'as ir kt. atliko tyrimą, kuriame analizavo fotolizės procesą. Buvo nustatyta, kad tik 15,9 % BOA buvo pašalinta per pirmas 24 valandas. Apdorojant nuotekas UV fotolizės metodu po 4 val. pasiektas skaidymo greitis stabilizavosi ir nebekito. Iš 19 pav. pateiktų duomenų matyti, kad TiO₂ katalizatorius neskaido oraliųjų junginių. Kelių procentinių dalių sumažėjimas pasireiškia dėl TiO₂ katalizatoriumi padengtos konstrukcijos, organinių junginių absorbcijos. Veiksmingesni buvo kombinuoti PO metodai. Naudojant ozono ir TiO₂ katalizatoriaus kombinaciją, pagrindinis organinių junginių skaidymas vyksta dėl ozono. Tarp visų tirtų PO metodų veiksmingiausias buvo katalitinio ozonavimo metodas. Katalitinio ozonavimo veiksmingumas išauga 2-4 % lyginant, kai nenaudojamas TiO₂ kalizatorius ir siekia 48,2 %, kai apdorojamos 68 mg/l nuotekos, ir 63.9 %, kai naudojamos 130 mg/l nuotekos. P. Pizarro'as ir kt. tyrė pažangiosios oksidacijos metodus ir pateikė išvaldą, kad fotokatalitinio ozonavimas buvo efektyviausias vykdant 4-chloronitrobenzeno mineralizacijos procesą. [44] Esant katalizatoriui greičiau vyksta laisvųjų radikalų ir organinių junginių cheminės sąveikos.

3.2.2. Sinergijos tyrimas



20 pav. Realus ir teorinis atskirų komponentų sumos išvalymo efektyvumo palyginimas taikant skirtingus PO metodus po 1 val. poveikio

Naudojant kelis PO metodus, nuotekų apdorojimo efektyvumas išauga, tai įvyksta dėl sinerginio efekto. 20 pav. pateikiami duomenys, kokią išvalymo efektyvumo dalį sudaro sinergija. Stulpelinėje diagramoje pateikiami PO metodų įvairių kombinacijų naudojamų kartu eksperimento duomenys, kurie atitinkamai palyginami su teoriniu išvalymo efektyvumu, kurį gautume, jei atskirų PO metodų rezultatus sudėtume.



21 pav. Sinergijos dalis PO metodų kombinacijoje po 1 val. poveikio

21 pav. pateikiami duomenys, kokią dalį sinergija sudaro taikomame metode. Stulpelinėje diagramoje matyti, kad didžiausias sinerginis efektas fiksuotas naudojant UV spinduliuotę ir TiO_2 katalizatorių. Naudojant šiuos metodus kartu sinergija sudaro 70,5% apdorojant 130 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas ir beveik 75% veikiant 68 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas. Šios kombinacijos aukštas sinerginis efektas pasireiškia dėl fotokatalitinės reakcijos. Ultravioletinės spinduliuotės fotono energija yra pakankama sužadinti TiO_2 valentinio sluoksnio elektronams. Veikiant titano dioksido paviršių UV spinduliais, katalizatoriaus valentinio sluoksnio elektronai pereina į aukštinį sluoksnį, dėl atsipalaidavusio elektrono likusi teigiamai įkrauta orbitalė priima dažniausiai vandens arba deguonies molekulės elektronus ir taip sukuriama aktyvūs radikalai. Atsiradę radikalai atakuoja organinių junginių molekules ir vykdo jų degradaciją. Nors sukuriama sinerginis efektas sudaro didelę dalį TiO_2 ir UV metodų kombinacijoje, tačiau analizuojant 20 pav. duomenis matyti, kad bendras metodo išvalymo efektyvumas yra žemas ir po 1 val. veikimo siekia tik 9,93 esant 130 mg/l BOA pradiniai nuotekų koncentracija ir 7,33 mg/l esant 68 mg/l pradiniai koncentracijai. Tokie rezultatai gaunami dėl to, kad ši kombinacija neturi oksidacinėmis savybėmis pasižyminčių junginių ir pagrindinis organinių junginių skaidymo vyksta dėl radikalų reakcijas ir tiesioginės UV spinduliuotės poveikio.

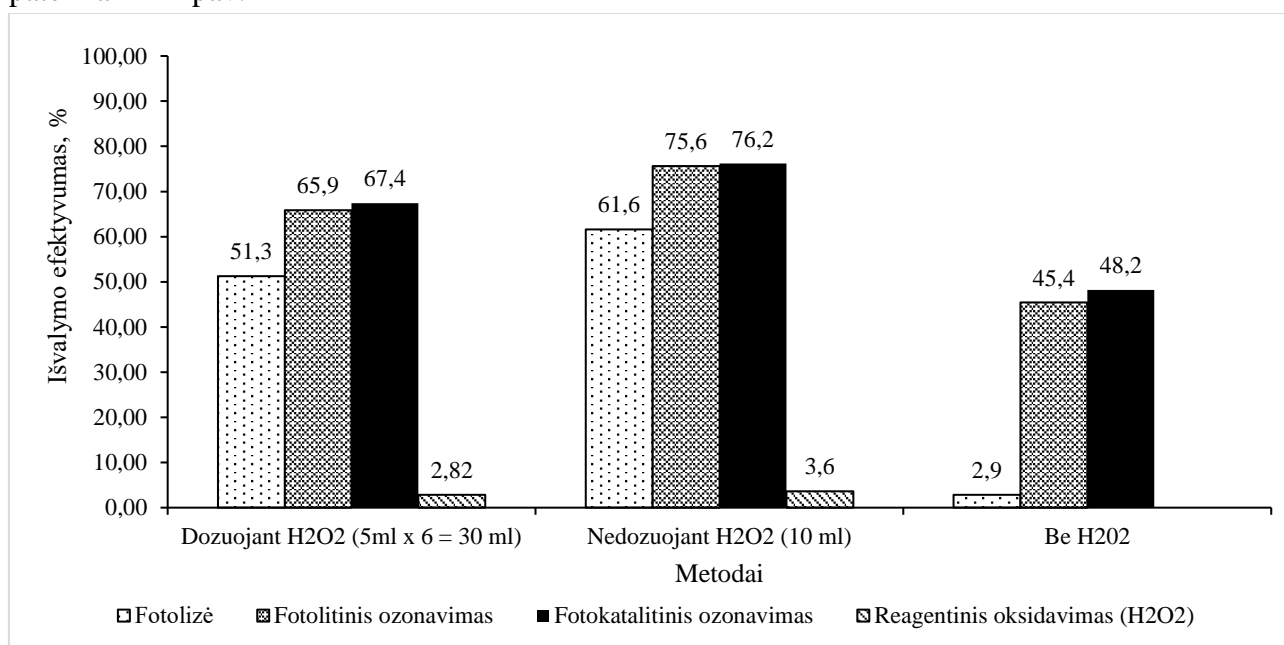
Kita sinergetiškai efektyvi kombinacija yra fotolitinis ozonavimas. 21 pav. naudojant šią kombinaciją po 1 val. veikimo pasiekama beveik 39,4% sinergija esant 130 mg/l koncentracija ir 55,8% sinergija esant 68 mg/l pradiniai koncentracijai. Derinat ozonavimą kartu su UV spinduliuote po 1 val. pasiekiamas 45% BOA išvalymo efektyvumą esant 130 mg/l pradiniai koncentracijai ir net 61% esant 68 mg/l pradinei nuotekų koncentracijai. Lyginant šios kombinacijos sukuriama skaidymo efektą su atskirų metodų suma matyti, kad skirtumas yra 17,9 %, kai koncentracija yra 130 mg/l BOA ir 34,3 % kai koncentracija 68 mg/l (20 pav.). Sukurtas skirtumas yra sinergetinis efektas. Sinergija šios kombinacijos poroje sudaro beveik 40% esant 130 mg/l koncentracija ir 55% esant 69 mg/l koncentracijai nuo bendro išvalymo. Toks žymus padidėjimas yra dėl UV spinduliuotės poveikio O_3 molekulei. Kadangi ozono molekulė veikiamą UV spindulių poveikyje greitai skyla į laisvą radikalą, kuris su vandens sudaro du OH radikalus. Dėl UV spindulių poveikio O_3 molekulė skyla daug greičiau ir leidžia greičiau susidaryti OH radikalams. Panašus sinerginis efektas susidaro ir naudojant UV spinduliuotę, ozoną ir TiO_2 katalizatorių kombinaciją. Abiejose koncentracijos organinių junginių skaidymo efektas dėl TiO_2 padidėja 2-3 % (20 pav.) Panašiu procentiniu punktu didėję ir sinergijos sukurta dalis valymo metode (21 pav.).

3.3. Pažangiosios oksidacijos metodų tyrimai su vandenilio peroksidu

Vandenilio peroksidas yra stiprus oksidatorius, kuris gali inicijuoti organinių medžiagų oksidacijos ir skilimo procesus. Moksliniuose tyrimuose nustatyta, kad vandenilio peroksidas gali pagerinti PO metodų veiksmingumą. Trečiajame tyrimo etape siekiama nustatyti kokį poveikį medienos pramonės nuotekų apdorojimui pažangiosios oksidacijos metodais turi vandenilio peroksidas. Šiame etape taip pat buvo atlikti eksperimentai derinant pažangiosios oksidacijos metodus ir skirtingus vandenilio peroksido dozavimo variantus. Peroksido savybėms atskleisti buvo pasirinkta vykdyti eksperimentą dviem būdais: vienkartinę H_2O_2 dozę įterpanti eksperimento pradžioje ir H_2O_2 periodiškai dozuojant visą eksperimentą. Eksperimentai atlikti pagal metodinėje dalyje pateiktą metodiką.

3.3.1. Efektyvumo tyrimas

Įvertinti vandenilio peroksido įtaką tiriamoms nuotekoms, pirmi eksperimentai atlikti medienos pramonės nuotekas veikiant tik vandenilio peroksidu. Naudojant tik vandenilio peroksidą po 1 h apdorojimo buvo išvalyta 3,6 % BOA, kai 10 ml H₂O₂ įterpta eksperimento pradžioje ir 2,8% BOA, kai H₂O₂ periodiškai dozuojamas visą eksperimentą. Eksperimento rezultatai pateikti 22 pav. Pagal gautus rezultatus matyti, kad vandenilio peroksidas nėra pajėgus efektyviai skaidyti organinius junginius. Lyginat periodinio dozavimo ir vienkartinio įterpimo rezultatus matyti, kad geresni rezultatai gaunami, kai didesnė vienkartinė H₂O₂ dozė įterpiama eksperimento pradžioje. Antroje eksperimento su vandenilio peroksido dalyje buvo tiriama, kaip H₂O₂ veikia kartu su kitais pažangiosios oksidacijos metodais. Šioje dalyje pasirinkta patikrinti, kokį poveikį H₂O₂ daro fotolizei, ozononavimui, fotolitiniam ozonavimui ir fotokatalitiniam ozonavimui. Apibendrinti rezultatai pateikiami 22 pav.

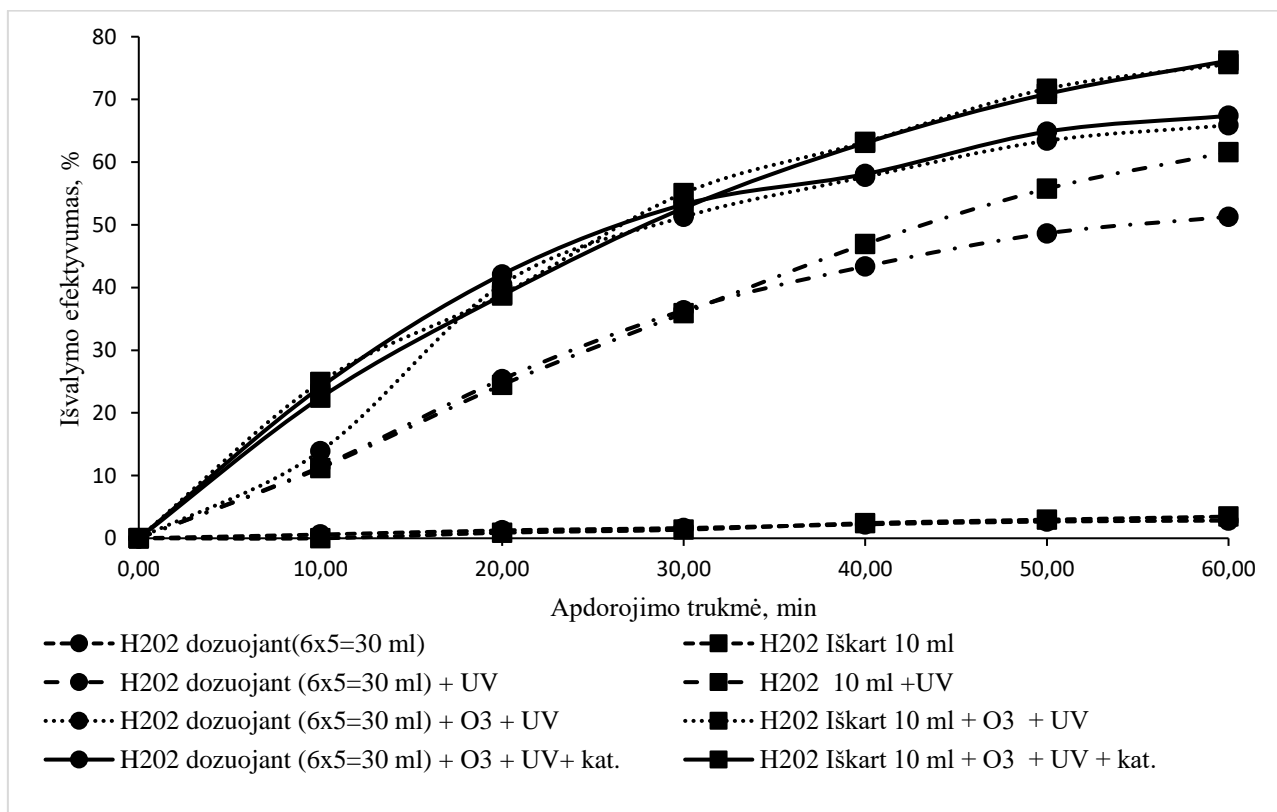


22 pav. Vandenilio peroksido ir pažangiosios oksidacijos metodų valymo efektyvumo palyginimas

Iš 22 pav. pateiktų duomenų matyti, kad po 1 h apdorojimo geriausias efektyvumas pasiekiamas kai 10 ml H₂O₂ įterpiama eksperimento pradžioje kartu naudojant ozoną, TiO₂ katalizatorių ir UV spinduliuotę. Šios kombinacijos metu išvaloma 76,18 % BOA. Naudojant tokią pat PO kombinaciją, bet H₂O₂ periodiškai dozuojant, po 1 h pasiekiamas 67,38 % BOA išvalymo efektyvumas. Dozavimo metu sunaudojama 3 kartus daugiau H₂O₂, bet gaunamas 8,80% mažesnis efektas. Siekiant atskleisti vandenilio peroksido įtaką nuotekų apdorojimo efektyvumui, šie rezultatai palyginti su ankstesnio skyriaus, kai nebuvo naudotas H₂O₂ rezultatais. Pagal ankstesnėje dalyje gautus rezultatus žinoma, kad fotokatalitinio ozonavimo metu pašalinama 48,24% BOA (19 pav.) ir tai yra net 27,94 % mažiau nei fotokatalinis ozonavimas ir vienkartinė 10 ml H₂O₂ dozė ir 19,14% mažiau, kai H₂O₂ periodiškai dozuojamas. Fotokatalitinio ozonavimo su vandenilio peroksidu leidžia pasiekti geresnius rezultatus, tačiau tiesioginės priklausomybės tarp sunaudoto H₂O₂ kiekio ir išvalymo efektyvumo nėra. Panašus išvalymo efektyvumas pasiekiamas, kai vandenilio peroksidu papildoma UV spinduliuotės ir ozono kombinacija. Iš 22 pav. pateiktų duomenų matyti, kad kai kombinacijoje nėra TiO₂ katalizatoriaus išvalymo efektyvumas blogėja tiek dozavimo, tiek vienkartinio įterpimo atveju apie 1 %. Titano dioksido katalizatorius paspartina radikalų ir teršalais reakcijos greitį. Fotolitinio ozonavimo ir 10

ml vienkartinė vandenilio peroksido dozė leidžia pasiekti 75,64% išvalymo efektyvumą, dozuojant H₂O₂ 65,87%. Palyginus šios kombinacijos efektyvumą, kai nenaudojamas H₂O₂, matyti, kad be vandenilio peroksido pašalinama tik 45,41% BOA ir tai yra net 30,23% mažiau nei su 10 ml H₂O₂ ir 20,46% mažiau periodiškai dozuojant H₂O₂. Paskutiniuose šios dalies eksperimentuose buvo tirta, kaip vandenilio peroksidas daro įtaką UV spinduliuotės savybėms skaidyti organinius junginius. Iš 221 pav. pateiktų duomenų galime spręsti, kad tendencijos tarp vienkartinio ir periodiškai dozuojamo H₂O₂ lieka tokios pat. Apie 10% efektyviau yra naudoti UV spinduliuotę kartu su vienkartinio 10 ml H₂O₂ poveikiu. Periodiškai dozuojant H₂O₂ po 1h pasiekiamas 51,28% išvalymo efektyvumas ir tai yra net 48,43% efektyviau lyginat, kai medienos pramonės nuotekų apdorojimo metu nebuvo naudotas H₂O₂. Dar didesnis skirtumas sukuriama, kai vienkartinė 10 ml H₂O₂ dozė įterpiama eksperimento pradžioje. Vandenilio peroksidas UV spindulių aplinkoje papildomai generuoja 58,75% geresnį išvalymo efektyvumą.

J. Schumacher'is tyrė ozono ir vandenilio peroksido sąveiką. Nustatyta, kad naudojant 12,5 mg/l ozono ir 3,6 μM H₂O₂ apdorojant 9 mg/l tirpių organinių junginių turinčias nuotekas, buvo pastebėtas padidėjęs ozono skilimas ir didesnis OH radikalų susidarymas. Vandenilio peroksidas paskatino OH radikalų susidarymą. [32] J. Shin'as ir kt. taip pat tyrė vandenilio peroksido ir ozono sąveiką. Tyrimuose patvirtinama, kad vandenilio peroksidadą naudojant kartu su ozonu generuojama didesnis hidroksido radikalų kiekis, kuris skatina efektyvesnį organinių junginių skaidymą. [23] J. M. Barazesh'as ir kt. tyrė vandenilio peroksido ir UV spindulių kombinacijos suderinamumą apdorojant organiniais jungiais užterštas nuotekas. Tyrėjai nustatė, kad derinat UV spinduliuotę ir vandenilio peroksidadą, pasiekiamas geresnis valymo efektyvumas, nei naudojant šiuos metodus atskirai. Valymo efektyvumas priklauso nuo įterpiamo vandenilio peroksido koncentracijos ir nuotekų užterštumo. [30]

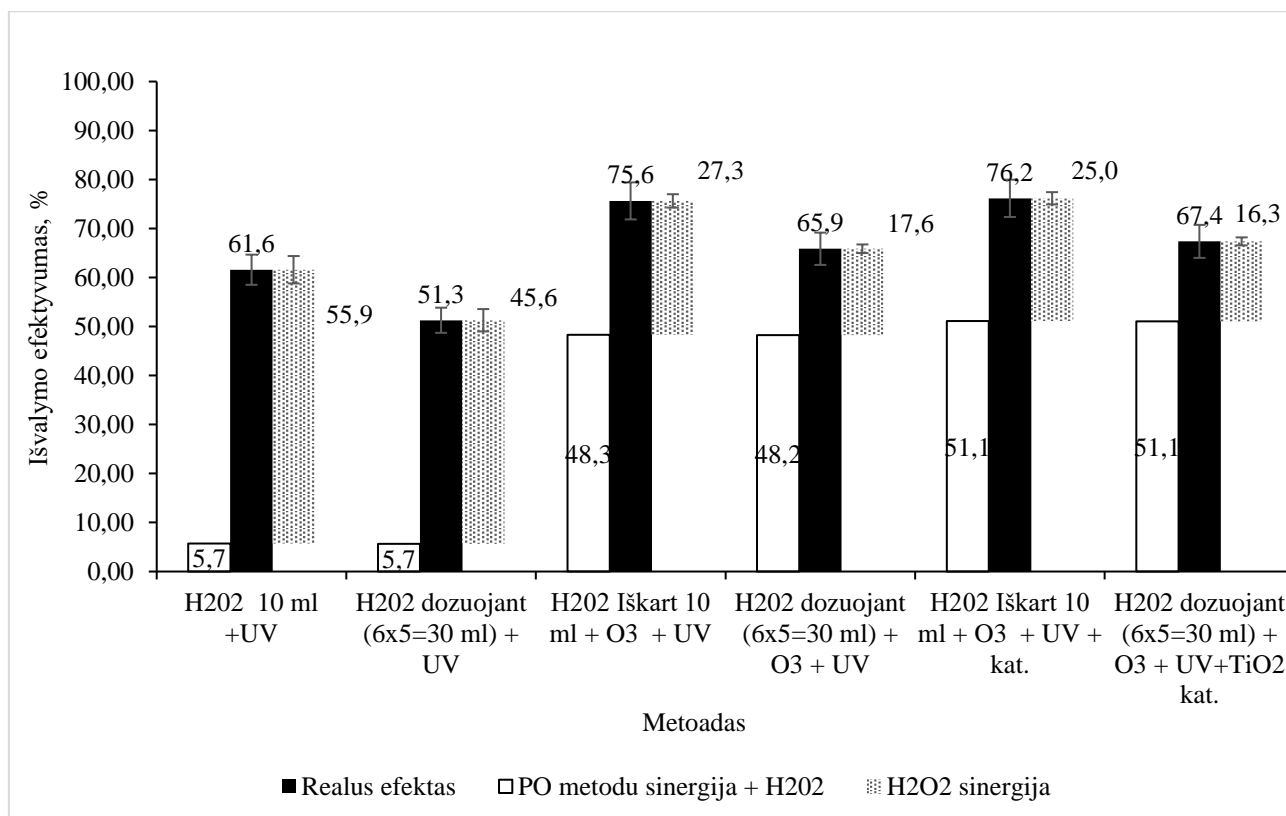


23 pav. Pažangiosios oksidacijos metodų su vandenilio peroksidu bendrosios organinės anglies skaidymo dinamika

Iš 23 grafiko dinamikos matyti, kad išvalymo efektyvumo skirtumas tarp periodinio dozavimo ir vienkartinio įterpimo visų metodų kombinacijose pradeda ryškėti po 30 min, t. y. po trečios 5 ml dozės įterpimo. Šis reiškinys pasireiškia dėl to, kad padidėjus laisvųjų radikalų kiekiui iki kritinės ribos jie pradeda reaguoti su vandenilio peroksidu ar tarpusavyje. Vandenilio peroksidas, nesant šalutiniam poveikiui išlieka gana stabilus, bet paveikus UV spinduliuotei jis skyla į du OH radikalus. Didinat vandenilio peroksido koncentraciją ir esant pastoviam UV spindulių poveikiui OH radikalų kiekis didėja iki ribos, kuomet OH radikalai pradeda atakuoti H₂O₂ molekules sudarydamas hidroperoksido radikalą ir vandens molekulę. Dėl sumažėjusių radikalų kiekio mažėja kombinacijos išvalymo efektyvumas.

H. Zangeneh'as ir kt. nustatė, kad didinant H₂O₂ koncentraciją nuo 0 iki 10 mg/l organinių teršalų valymo efektyvumas auga, dėl didėjančio hidroksilo radikalų kiekio, tačiau toliau didinant pradinę vandenilio peroksido koncentraciją nuo 10 mg/l iki 20 mg/l valymo efektyvumas mažėjo. Tokius rezultatus tyrėjai aiškina tuo, kad tirpale padidėjus OH radikalų kiekiui jie pradeda reaguoti su pačiu vandenilio peroksidu. Tokiu atveju vyksta vandenilio peroksido neutralizacija, ko pasekoje sulėtėja reakcijos greitis.[33] M. I. Badawy'as ir kt. tyrime taip pat nustatė rezultatus patvirtinančius, kad vandenilio peroksidas didina valymo veiksmingumą įterpus tik nedidelį jo kiekį. Nustatyta, kad optimali H₂O₂ koncentracija yra 3 g/l tiriamųjų nuotekų apdorojimui tuomet po 60 min apdorojimo pasiekia 84% BOA bei 86,5% ChDS šalinimo efektyvumas. [34]

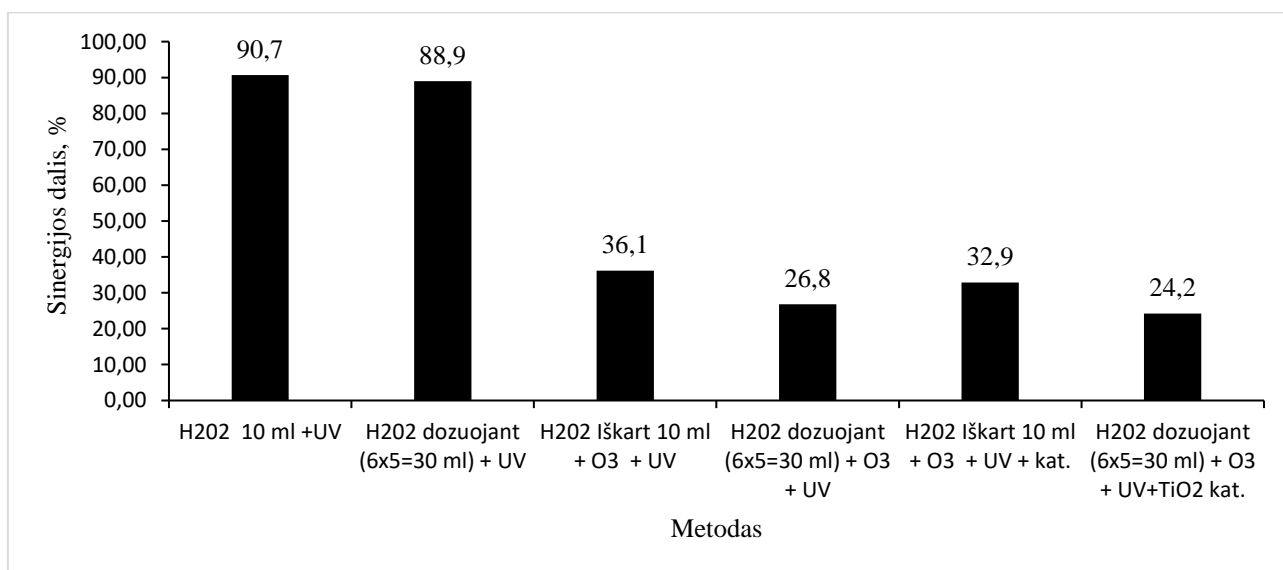
3.3.2. Vandenilio peroksido sinergijos tyrimas



24 pav. Vandenilio peroksido sukuriamas sinerginis efektas

Norint geriau suprasti pažangiosios oksidacijos metodų ir vandenilio peroksido kuriamą sinerginį efektą, pateiktoje 24 stulpelinėje diagramoje lyginami PO (kombinuoti metodai sinerginiai) ir vandenilio peroksido metodai. Šioje diagramoje lyginama, kokį teorinį išvalymo efektą sukurtų PO

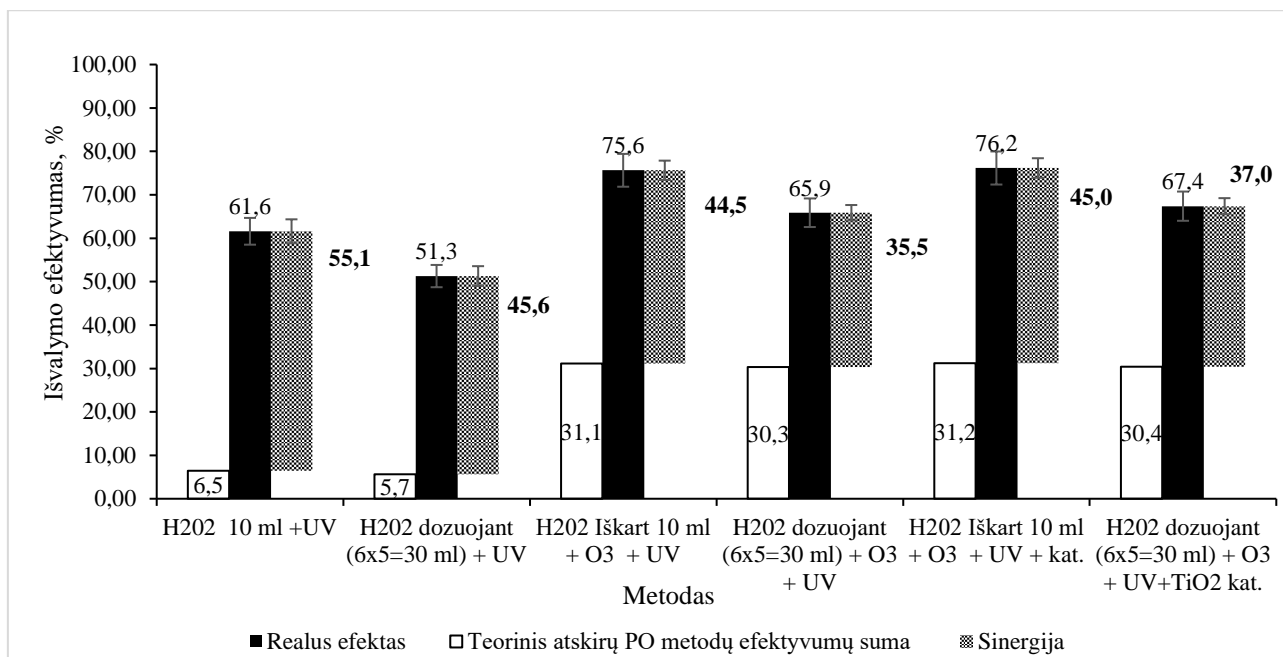
metodo ar PO metodų kombinacijos ir vandenilio peroksidas. Taip pat apibendrinam išvalymo efekto suma su realiai eksperimentinėmis sąlygomis gautomis PO metodų su vandenilio peroksidu reikšmėmis. Skirtumas tarp šių grafikų atskleidžia, kokį sinerginį efektą sukelia PO metodai ir vandenilio peroksidas. Didžiausias sinerginis efektas gaunamas naudojant 10 ml vandenilio peroksido kartu su UV spinduliuote. Po 1 valandos šis derinys suskaidė 61,60 % nuotekose buvusių organinių junginių iš kurių 55,9% pašalinama dėl sinergijos. Iš 25 pav. grafiko duomenų matyti, kad sinergija šioje kombinacijoje sudaro net 90,67% viso išvalymo efekto. Šiek tiek mažesnis sinerginis efektas sukuriamas periodiškai dozuojuojant H₂O₂ kartu naudojant UV spinduliuotę. Šio derinio naudojimo metu po 1 val. pasiekiamas 51,28% išvalymo efektyvumas, kurio 45,61% sudaro sinergija. Sinergija sudaro didžiąją šios kombinacijos kuriamo valymo efekto dalį, kuri yra 88,94%. Naudojant ozoną, UV spinduliuotę ir vandenilio peroksidą pasiekiamas aukštesnis išvalymo efektyvumas, tačiau sinerginis efektas mažesnis. Naudojant šiuos PO metodus ir eksperimento pradžioje įterpant 10 ml H₂O₂, suskaidoma 75,64 % organinės anglies, iš kurių 27,34 % suskaidomi dėl sukuriamos sinergijos. Naudojant tą pačią PO kombinaciją, o vandenilio peroksidą dozuojuojant tiek bendras išvalymo efektyvumas, tiek sinerginio efekto indėlis sumažėja beveik 10 %. Iš 25 pav. pateiktų duomenų matyti, kad šioje kombinacijoje sinergija, kai H₂O₂ dozuojuojamas, sudaro 26,8%, o kai įterpta vienkartinė dozė H₂O₂, sinergijos sudaro 36,14% išvalymo efekto. PO kombinaciją papildžius TiO₂ katalizatoriumi tiek sinergetinis poveikis, tiek išvalymo efektyvumas padidėja 2-3%.



25 pav. Vandenilio peroksido sukurto sinerginio efekto dalis PO metoduose

3.3.3. Bendros sinergijos tyrimas

Atskleidžiant, kokį sinerginį efektą galima sukurti naudojant pažangiosios oksidacijos metodus kartu, pateikiami apibendrinti sinerginio tyrimo duomenys. Šiame skyrelyje grafiškai atvaizduojama bendra sinergijos dalis PO metodų komplekse, t. y., kokį išvalymo efektyvumą gautume jei naudotume atskirai PO metus įskaitant ir vandenilio peroksidą ir, kokį efektą gauname realiai naudojant pasirinktą kombinaciją.



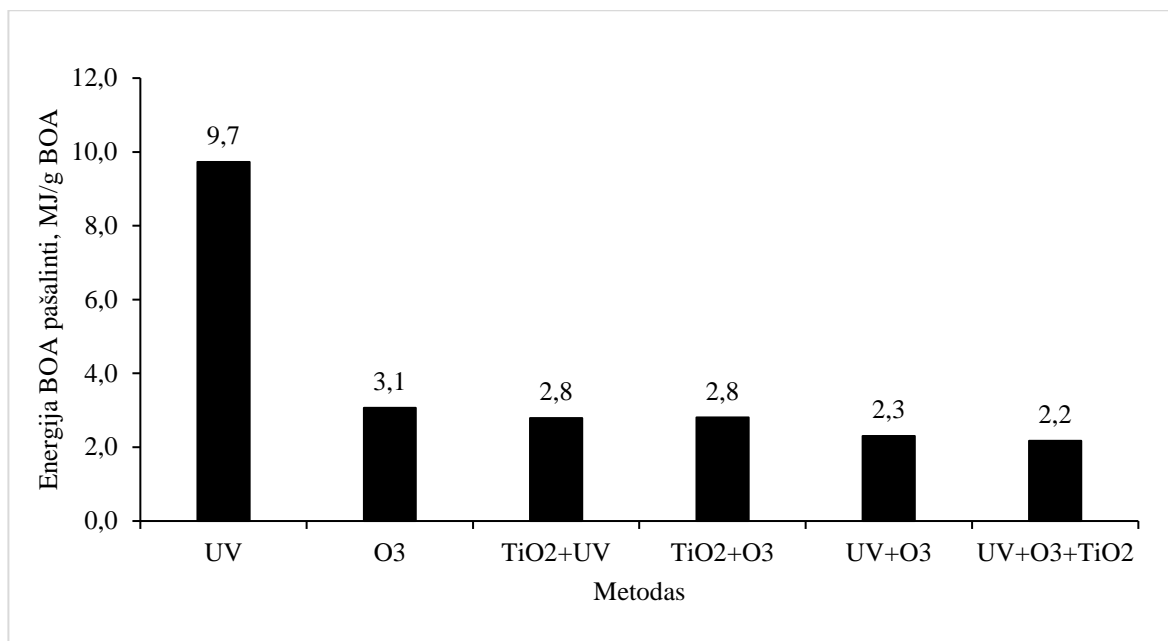
26 pav. Bendras sinerginis efektas

Iš 26 pav. pateiktų duomenų matyti, kad didžiausias sinerginis efektas pasiekiamas, kai kartu naudojama ozonas, UV spinduliuotė, titano dioksido katalizatorius ir, kai eksperimento pradžioje įterpiama 10 ml H₂O₂. Ši kombinacija pašalina net 76,2% BOA. Jei šiuos metodus naudotume atskirai, išvalymo efektyvų suma būtų tik 31,2 %. Skirtumas tarp realaus efektyvumo ir teoriškai prognozuojamo yra sinergija. Dėl sinerginio efekto šioje kombinacijoje pašalinama net 45 % BOA. Antra sinergiškai veiksmingiausia kombinacija yra foto ozonavimas su vienkartinė peroksido doze. Šioje kombinacijoje sinergija sudaro 44,5 %. Nors pagal BOA pašalintą kiekį fotolizę derinant su vandenilio peroksidu yra mažiau efektyvu, bet šioje kombinacijoje sinergijos indelis yra didžiausias. Analizuojant 26 pav. duomenis, matyti, kad periodiškai dozuoiant vandenilio peroksidą gaunamas mažesnis sinerginis efektas. Kadangi teorinė PO metodų vertė keičiasi nežymiai, tik dėl efektyvumo skirtumų H₂O₂ dozavimo metu, o praktinis BOA pašalinimas dozavimo eksperimentuose žymiai skiriasi, skirtumas yra dėl sinergijos.

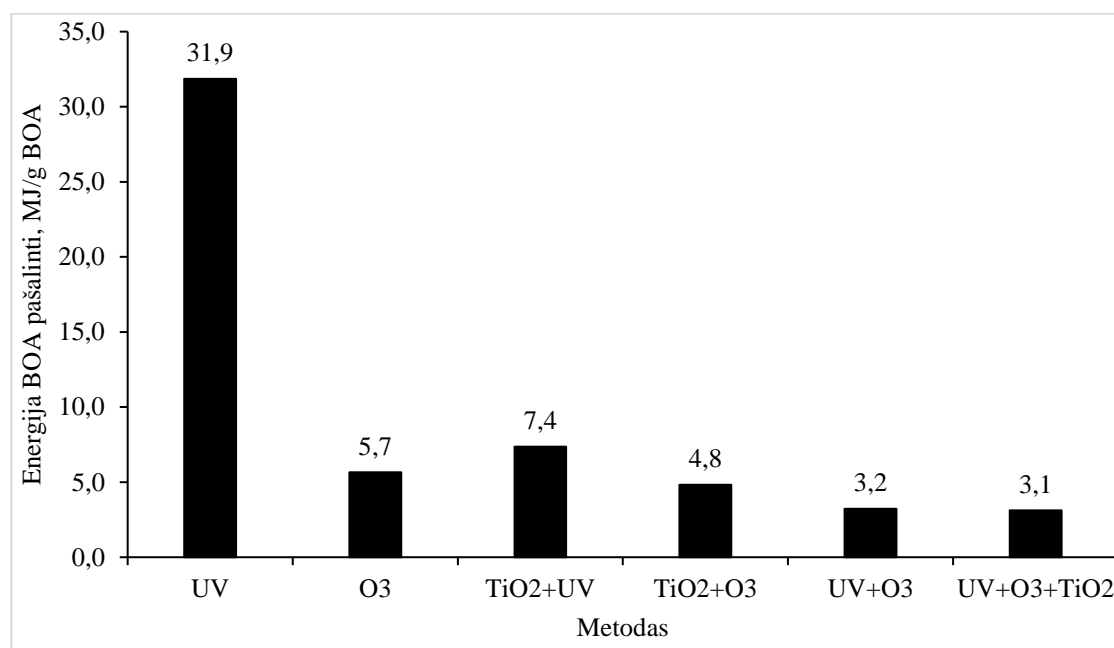
3.4. Eksploatacinės sąnaudos

Kuriant ekonomiškai ir ekologiškai tvarias technologijas, svarbu įvertinti jų eksploatacines sąlygas. Eksploatacinės sąnaudas vienas iš kriterijų lemiančių sėkmingą technologijos plėtrą. Siekiant PO metodus integruoti į problemišku nuotekų apdorojimo procesą, būtina įvertinti, kokios energijos sąnaudos reikalingos metodo veiklai. Šiame tyrime buvo naudoti fizikiniai nuotekų valymo metodai, kurie vienoje eksperimento dalyje buvo papildomai apdorojami cheminiu reagentu. Fizikiniams metodams atlikti naudojami įrenginiai, kuriems reikalinga elektros energija. Siekiant įvertinti metodo energijos sąnaudas buvo atlikti skaičiavimai pagal 30 lytį, kurie parodo kiek MJ energijos tenka vienam gramui BOA pašalinti. Įvertinti, kaip PO metodų veiksmingumą lemia oksidacinių savybių turinčio cheminio reagento įterpimas, buvo pasirinkta naudoti vandenilio peroksidą. Eksploatacinės sąnaudos įvertinti pateikiama, kiek ml H₂O₂ tenka vienam miligramui BOA pašalinti. Energijos sąnaudų skaičiavimo rezultatai grafiškai pateikiami 27 pav. ir 28 pav.

3.4.1. Energijos sąnaudų skaičiavimai



27 pav. Energijos kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~130 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas



28 pav. Energijos kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~68 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas

Išanalizavus 27 pav. ir 28 pav. duomenis matyti, kad didžiausias energijos kiekis tenkantis 1 g BOA pašalinti reikalingas apdorojant nuotekas UV spinduliais. Naudojant UV lempą sunaudoja daug energijos, o pašalinamas BOA kiekis mažas. Vykiant fotolizę per vieną valandą sunaudojama 72 kJ energijos, o iš vieno litro nuotekų, kai jų pradinė koncentracija 130 mg/l BOA pašalina 3,7 mg BOA, o esant 68 mg/l pradiniai koncentracijai suoksiduojama 1,1 mg BOA. Atlikus šių duomenų perskaičiavimą, kiek energijos tenka 1 g BOA pašalinti, gauname, kad fotolizės metu reikia 9,7 MJ,

kai apdorojamos 130 mg/l pradinės koncentracijos nuotekos ir net 31,9 MJ apdorojant 68 mg/l koncentracijos nuotekas. Nustatyta, kad fotolizė nėra ekonomiškai būdas šioms nuotekoms valyti.

Antras mažiausiai efektyvus metodas apdorojant 130 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas yra ozonavimas. Ozoną gaminanti įranga, išnaudojant 20 % jos galios, per 1 valandą sunaudoja 198 kJ energijos. Ozonuoja 1 litrą 130 mg/l koncentracijos nuotekų, pašalinama 32,2 mg BOA. Atlieka tokį pat bandymą ir naudojant 68 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas, pašalinama 17,5 mg BOA. Perskaičiavus šiuos duomenis gaunama, kad 1 g BOA pašalinti reikia 3,1 MJ energijos, kai nuotekų koncentracija 130 mg/l ir 5,7 MJ kai koncentracija 68 mg/l. Apdorojant medienos pramonės nuotekas, kurių pradinė koncentracija 68 mg/l, už ozonavimą daugiau energijos 1 gramui BOA pašalinti sunaudoja fotokatalizė.

Fotokatalitinio apdorojimo metu energiją naudoja tik UV lempa, todėl apdorojant nuotekas šiuo metodu energijos sunaudojimas išlieka toks pat kaip ir fotolizės - 72 kJ. Fotokatalizės metu pašalintas organinių junginių kiekis siekia 4,9 mg, kai pradinė nuotekų koncentracija 68 mg/l ir 12,9 mg, kai koncentracija 130 mg/l. Dėl geresnio organinių junginių skaidymo fotokatalitinio proceso metu 1 gramui BOA pašalinti sunaudojama 7,4 MJ energijos, kai koncentracija 68 mg/l ir 2,8 mg/l, kai koncentracija 130 mg/l.

Pagal energijos suvartojimą efektyvumą kombinuojant PO metodus energijos sąnaudos 1 g BOA pašalinti mažesnės. Naudojant ozonavimą su TiO_2 katalizatoriumi per 1 h sunaudojama 198 kJ energijos. Katalitinio ozonavimo metu per valandą pašalinama 35,2 mg BOA, tai sudaro 4,8 MJ/1g BOA pašalinti, kai apdorojamos 130 mg/l pradinės koncentracijos nuotekos. Apdorojant 68 mg/l BOA pradinės koncentracijos nuotekas viso pašalinama 20,5 mg BOA ir tai yra 2,8 MJ/1g BOA. Pagal energijos sąnaudų grafikus matyti, kad fotolitinio ozonavimo ir fotokatalitinio ozonavimo metodai energetiškai efektyviausi. Nors šie metodai energijos sunaudoja daugiausiai, per valandą po 270 kJ, tačiau skaidomų medžiagų kiekis irgi didžiausias. Fotolitinio ozonavimo metu per valandą degraduojama 58,2 mg BOA, kai koncentracija 130 mg/l ir 41,9 mg, kai koncentracija 68 mg/l BOA. Naudojant fotokatalitinį ozonavimą skaidomos BOA kiekis padidėja iki 62,1 mg/l, kai pradinė koncentracija 130 mg/l BOA ir 43,3 mg, kai pradinė koncentracija 68 mg/l. Šiems energetiškai efektyviausiems metodams pašalinti 1 g BOA reikia palyginus nedidelio energijos kiekio. Ozono UV spindulių poveikyje energijos kiekis 1 g BOA pašalinti yra 2,3 MJ, kai pradinė koncentracija 130 mg/l ir 3,2 MJ, kai pradinė koncentracija 68 mg/l. Fotokatalitinio ozonavimo metu energijos sąnaudos tenkančios 1 g BOA pašalinti dar mažesnės 2,2 MJ apdorojant 130 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas ir 3,1 MJ apdorojant 68 mg/l pradinės koncentracijos nuotekas.

Apibendrinant PO energijos sąnaudų tyrimo rezultatus galime teigti, kad apdoroti didesnio užterštumo nuotekas yra energetiškai efektyviau. Šie rezultatai gaunami dėl to, kad apdorojant nuotekas pirmiausiai oksiduojami lengvai skaidūs organiniai junginiai. Tiriant tos pačios sudėties, bet skirtingų koncentracijų nuotekas, lengvai oksiduojamų junginių kiekis priklauso nuo koncentracijos. Esant didesnei koncentracijai, pašalintas lengvai oksiduojamų junginių kiekis didesnis, nors naudojamas energijos kiekis toks pat. Abejose koncentracijose matyti tendencija, kad fotolizė yra energetiškai imliausia technologija, o fotokatalitinis ozonavimas racionaliausias. Taip pat matyti bendra tendencija, kad kombinuojant PO metodus energijos sąnaudos mažesnės. Energijos skaičiavimo dalyje nebuvo įtrauktas nuotekų apdorojimo tik TiO_2 katalizatorius. TiO_2 katalizatorius energijos nenaudoja, tačiau tik katalizatoriaus poveikyje organinės medžiagos nėra skaidomos. Žemiau pateikiamas schema kokia tvarka mažėja energijos sąnaudos 1 g BOA pašalinti.

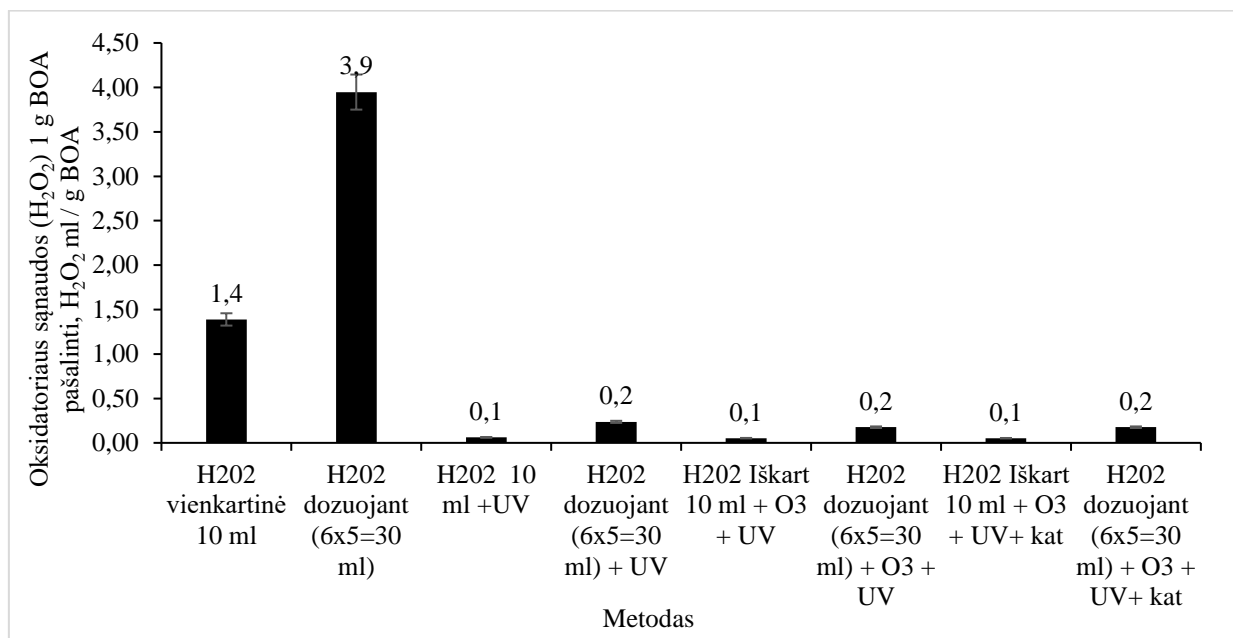
Kai pradinė nuotekų koncentracija 130mg/l:

$UV < O_3 < TiO_2+UV < TiO_2+O_3 < UV+O_3 < UV+O_3+TiO_2$

Kai pradinė nuotekų koncentracija 68mg/l:

$UV < TiO_2+UV < O_3 < TiO_2+O_3 < UV+O_3 < UV+O_3+TiO_2$

3.4.2. Oksidatoriaus sąnaudų skaičiavimai



29 pav. Vandenilio peroksido kiekis 1 gramui BOA pašalinti apdorojant ~68 mg/l BOA užterštas medienos pramonės nuotekas

Eksperimento su vandenilio peroksidu tikslas atskleisti ne tik, kokį valymo efektą sukelia papildomas oksidatoriaus įvedimas į valomų nuotekų sistemą, bet ir kaip racionaliausiai išnaudoti šį junginį. Siekiant gauti didžiausią valymo efektą vandenilio peroksidas buvo įterpiamas į sistemą dviem skirtingais būdais. Pirmuoju būdu pasirinkta įterpti vienkartinę 10 ml vandenilio peroksido dozę eksperimento pradžioje, kito būdu vandenilio peroksidas po 5 ml buvo dozuojamas kas 10 min. 6 kartus. Perskaičius oksidatoriaus kiekio sąnaudas vienam mg BOA pašalinti, nustatoma, kuris dozavimo būdas yra pranašesnis.

Iš 29 pav. pateiktų duomenų matyti, kad daugiausiai vandenilio peroksido sunaudojama nuotekas apdorojant tik šiuo oksidatoriumi. Vertinant, kad periodinio dozavimo būdu sunaudojama net 30 ml H₂O₂, o iš vieno lito nuotekų pašalinama tik 3,8 mg BOA, suprantama, kad toks apdorojimo būdas nėra racionalus. Perskaičius šiuos duomenis į palygintinus dydžius, gaunama, kad norint pašalinti 1 mg BOA reikia net 4 ml H₂O₂. Lyginat skaidymo efektyvumą, kai 10 ml vandenilio peroksido buvo įterpiama eksperimento pradžioje, gauname geresnį, tačiau vis tiek didelį vandenilio peroksido naudojimą. Šiuo būdu po valandos pašalinama 3,6 mg BOA, o tai yra 1,4 ml H₂O₂ 1 mg BOA oksiduoti. Kur kas geresni rezultatai gaunami kai vandenilio peroksidas naudojamas su kitais PO metodai. Dozuoiant 30 ml H₂O₂ UV spindulių poveikyje iš 1 litro nuotekų per valandą pašalinama 65,5 mg BOA, o tai yra 0,24 ml H₂O₂ 1 mg BOA pašalinti. Fotolizė ir įterpta 10 mililitrų vienkartinė H₂O₂ dozė leidžia pašalinti 81,4 mg BOA. Šiuo būdu sunaudojama tik 0,06 ml H₂O₂ 1 mg BOA pašalinti. Dar geriau vandenilio peroksido oksidacinės savybės išnaudojamos, kai kartu naudojamos ozonas ir UV spinduliuotė. Fotolitinį ozonavimą derinat su H₂O₂ dozavimu per valandą pašalinama net 85,2 mg BOA. Perskaičius gaunama kad fotolitinio ozonavimo metu sunaudojama tik 0,18 ml

H_2O_2 1 miligramui BOA pašalinti. Fotolitiškai ozonuojant organines medžiagas ir naudojant vienkartinę H_2O_2 dozę, pašalinam 95 mg BOA. Šios kombinacijos efektyvumui pasiekti reikia tik 0,05 ml H_2O_2 1 mg BOA pašalinti. Šis tyrimas atskleidė, kad TiO_2 katalizatorius nedaro įtakos fotolitiniam ozonavimui ir H_2O_2 deriniui. Kai buvo naudotas TiO_2 gauti rezultatai visiškai nesiskyrė nuo fotolitinio ozonavimo rezultatų.

Išvados

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę nustatyta, kad pažangiosios oksidacijos metodai gali būti taikomi sunkiai skaidiems organiniams junginiams apdoroti. Tyrimuose, kuriuose buvo taikoma keli pažangiosios oksidacijos metodai fiksuoti geresni rezultatai. Nustatyta, kad pažangiosios oksidacijos metodai yra integralūs ir pasižymi sinerginiu efektu.
2. Atlikus eksperimentinius pažangiosios oksidacijos metodų tyrimus, kai naudojamos skirtingos pradinės koncentracijos medienos pramonės nuotekas, nustatyta, kad koncentracija daro įtaką fotolitinio ir fotokatalitinio ozonavimo metodų efektyvumui. Apdorojant didesnės koncentracijos nuotekas, tirpalo absorbuojamų UV spindulių dalis didėja, todėl susidaro mažiau OH radikalų ir pasiekiamas mažesnis organinių junginių mineralizacijos laipsnis. Kitų pažangiosios oksidacijos metodų ir metodų kombinacijų efektyvumui nuotekų koncentracija įtakos nedaro.
3. Ištirta, kad tarp nekombinuotų pažangiosios oksidacijos metodų, veiksmingiausias yra ozonavimas. Taip pat nustatyta, kad titano dioksido katalizatorius tiesiogiai nuotekų nevalo, bet kombinacijoje su kitais pažangiosios oksidacijos metodais efektyvina apdorojimo procesą. Kombinuojant pažangiosios oksidacijos metodus, daugiausiai bendrosios organinės anglies pašalinama ir didžiausias sinerginis efektas pasiekiamas fotokatalitinio ozonavimo metu.
4. Atlikus eksperimentus, kuriuose su pažangiosios oksidacijos metodais naudojamas vandenilio peroksidas, nustatyta, kad vandenilio peroksidas teigiamai veikia pažangiosios oksidacijos metodus. Ištirta, kad geresni rezultatai pasiekiami, kai 10 ml vandenilio peroksido dozė įterpiamas eksperimento pradžioje, o ne periodiškai dozuojamas ($5 \times 6 \text{ ml} = 30 \text{ ml}$) viso eksperimento metu.
5. Atlikus energijos sąnaudų skaičiavimus, nustatyta, jog mažiausias energijos kiekis vienam gramui bendrosios organinės anglies pašalinti sunaudojamas fotokatalitinio ozonavimo metu. Daugiausiai energijos vienam gramui bendrosios organinės anglies pašalinti sunaudojama, nuotekas apdorojant ultravioletine spinduliuote. Nustatyta, kad energetiškai efektyviau apdoroti didesnės koncentracijos nuotekas. Vandenilio peroksidas efektyviausiai išnaudojamas, kai derinamas su kombinuotais pažangiosios oksidacijos metodais.

Literatūros sąrašas

1. Piliečių komiteto nariai. *Vanduo ir sanitarinės paslaugos yra žmogaus teisė! Vanduo yra visuotinė nuosavybė, o ne prekė!* [interaktyvus] Atstovas: Anne-Marie PERRET Komisijos registracijos numeris: ECI(2012)000003 Registracijos data: 10/05/2012 [žiūrėta 2019-04-12] Prieiga per: <http://ec.europa.eu/citizens-initiative/public/initiatives/successful/details/2012/000003>
2. Europos komisija. *dėl Europos piliečių iniciatyvos „Vanduo ir sanitarinės paslaugos yra žmogaus teisė! Vanduo yra visuotinė nuosavybė, o ne prekė!“* [interaktyvus] Komisijos komunikatas Briuselis, 2014 03 19 COM(2014) 177 final. [žiūrėta 2019-04-12]. Prieiga per: <http://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2014/LT/1-2014-177-LT-F1-1.Pdf>
3. SILLANPÄÄ, M., M.CHAKERNCIBI and A. MATILAINEN. *Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review.* Journal of Environmental Management. [interaktyvus]. 2018, 208, 56-76. [interaktyvus]. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1.6865.
4. ALSHEYAB, A. T. M. and A. H. MUNOZ. *Optimisation of ozone production for water and wastewater treatment.* Desalination, 2007, 217, 1-7. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1.79017
5. RODRIGUEZ, F. J., L. A. MARCOS, L. A. NUNEZ and M. GARCIA. *Effects of ozonation on molecular weight distribution of humic substances and coagulation processes—A case study: the Úzquiza reservoir water.* Ozone: Science & Engineering. [interaktyvus]. 2012, 34, 342-353. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.797975/j01.83.1.6865
6. JIN, G., YONGZHEN, G. JIANHUA, M. JUAN, W. WEI and W. BAOGUI. *Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE): characteristics and comparison.* Desalination. [interaktyvus]. 2011, 278, 365-372. [žiūrėta 2019-01-17]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1.6865
7. DAUGHTON C.G., *Non-regulated water contaminants: emerging Research Environmental Impact Assessment Review* [interaktyvus]. 2004, 24, 711-732. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi: doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003
8. UYGUNER, C. and M. BEKBOLET. *Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation.* Chemosphere. [interaktyvus]. 2011, 84, 1009-1031.
9. DELAY, M., H. SCHWEGMANN and F. H. FRIMMEL. *Nanoparticles and refractory organic matter: interactions and consequences.* Journal of Environmental Chemical Engineering. [interaktyvus]. 2015, 3, 2997-3004. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.58785/j01.pp.83.1.464
10. FILLOUX, E., J. LABANOWSKI and J. P. CROUE. *Understanding the fouling of UF/MF hollow fibres of biologically treated wastewaters using advanced EfOM characterization and statistical tools.* Bioresource Technology [interaktyvus]. 2012, 118, 460-468. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01879.83.1.76
11. YU, H., F. QUA, L. SUN, H. LIANG, Z. HAN, H. CHANG, S. SHAO and G. LI. *Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis.* Chemosphere. [interaktyvus]. 2015, 121, 101-109. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.577645/j01.ss.83.1.6779

12. LEENHEER, J. *Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter*. Water Supply. [interaktyvus]. 2004, 4, 1-9. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.847j01.ss.88.1.6656
13. LIU, S., M. LIM, R. FABRIS, C. CHOW, M. DRIKAS and R. AMAL. *Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – fractionation and molecular weight characterisation studies*. Chemosphere. [interaktyvus]. 2008, 72, 263-271. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.57967/j01.ss.866.1.676
14. MATILAINEN, A., M. VEPSÄLÄINEN and M. SILLANPÄÄ. *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review*. Advances in Colloid and Interface Science. [interaktyvus]. 2010, 159, 189-197. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.888.1.645665
15. ŚWIETLIK, J., A. DAŃBROWSKA, U. RACZYK-STANISLAWIAK and J. NAWROCKI. *Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone*. Water Research. [interaktyvus]. 2004, 38, 547-558. [žiūrėta 2018-05-30].
16. MICHAEL-KORDTOU, I., C. MICHAEL, X. DUAN, X. HE, D. D. DIONYSIOU, M. A. MILLS and D. FATTA-KASSINOS. *Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications*. Water Research. [interaktyvus]. 2015, 77, 213-248. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.pp.83.1.976
17. BANERJEE, S., K. PENDYALA, M. BUCHANAN, R. YANG and ABU-DAABES and L. P. E. ORWELL. *Environmental Science & Technology*. [interaktyvus]. 2006, 40, 2438-2441.
18. MCDONALD, A. G., J. S. GIFFORD, D. STEWARD, P. H. DARE, S. RILEY, I. SIMPSON. *Air emission from timber drying: high temperature drying and re-drying of CCA treated timber. Holz als Roh- und Werkstoff*. [interaktyvus]. 2004, 62, 291-302. [žiūrėta 2018-01-30]. Prieiga per doi: 10.1007/s00107-004-0494-x
19. GRASTRÖM, K.M., B. MÄNSSON. *Volatile organic compounds emitted from hardwood drying as a function of processing parameters*. International Journal of Environmental Science & Technology, [interaktyvus] 2008, p 141-146 [žiūrėta 2019-04-18] Prieiga per doi.org/10.1007/BF03326007
20. OYAMA, T. *Chemical and Catalytic Properties of Ozone*. Catalysis Reviews, [Interaktyvus]. 42:3, 279-322, [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi: 10.1081/CR-100100263.
21. COTTON, F. A. and G. WILKINSON. *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*. [Interaktyvus]. New York: John Wiley & Sons. 1988, 452–454. ISBN 0-471-02775-8.
22. CARDOSO, J.C., B. ZANONI. *Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis*. Water Research, [interaktyvus] 2016, 98, 39-46 [žiūrėta 2018-01-30]. Prieiga per doi: org/10.1016/j.watres.2016.04.004
23. SHIN J., Z. RAMADHANY, H. Y. LEE. *Influence of Seasonal Variation of Water Temperature and Dissolved Organic Matter on Ozone and OH Radical Reaction Kinetics During Ozonation of a Lake Water*. Journal Ozone: Science & Engineering [interaktyvus]. 2015, 14, 100-114. [žiūrėta 2019-02-24]. Prieiga per doi: doi.org/10.1080/01919512.2015.1079120
24. EVSTIGNEEY, E. I. *Oxidation of Hydrolysis Lignin with Hydrogen Peroxide in Acid Solutions*. Russian Journal of Applied Chemistry, [Interaktyvus]. 2013, 86, No. 2, 258-265. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j0/1cv.83.1.464564
25. KORNIENKO, V.L., G. A. KOLYAGIN, G. V. CHAENKO, N. V. KOSHELEVA, A. M. KENOVA, T. A. and i. S. VASIL'EVA. *Use of Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions Prepared by Cathodic Reduction of Oxygen for Indirect Oxidation of Chemical Substances in Situ*:

- Achievements and Prospects*. Russian Journal of Applied Chemistry. [Interaktyvus].2013, 87, No. 1, 1-15. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1.6465
26. KASIBI, M. *Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment*. Chem. Eng. J., [Interaktyvus]. 2006, 119, No. 2-3, 161-165. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.57656/j01.kj.83.1563
 27. RIZVI, H., N. AHMAD, A. YASAR, K. BUKHARI, K. KHANM, H. *Disinfection of UASB-Treated Municipal Wastewater by H₂O₂, UV, Ozone, PAA, H₂O₂/Sunlight, and Advanced Oxidation Process: Regrowth Potential of Pathogenes*. Pol. J. Environ. Stud. [Interaktyvus]. 2013, 22, No. 4, 1153-1161. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.4646/j01.ss.83.1.564
 28. RAMAN, A. A., and W.DAUG. *Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review*. Journal of Cleaner Production [interaktyvus].2015, 87(1), 826-838. [žiūrėta 2019-02-18]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.010
 29. SIMONENKO, E., A. GOMONOV, N. ROLLE and L. MOLODKINA. *Modeling of H₂O₂ and UV Oxidation of Organic Pollutants at Wastewater Post-treatment*. Procedia Engineering. [Interaktyvus].2015, 117, 337-344. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.54649.83.1.6647965
 30. BARAZESH, J.M., T. HENNEBEL, T. J. JASPER AND D. L. SEDLAK. *Modular Advanced Oxidation Process Enabled by Cathodic Hydrogen Peroxide Production*. Environmental Science & Technology [interaktyvus] 2015 49 (12), 7391-7399 [žiūrėta 2019-01-18]. Prieiga per DOI: 10.1021/acs.est.5b01254
 31. BUFFLE M., J. SCHNUMACHER, S. MEYLAN, M. JEKEL and U. GUTEN. *Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO-Scavengers on Ozone Decomposition and HO Generation*. Ozone: Science & Engineering [interaktyvus]. 2006, 28, 247-259. [žiūrėta 2018-04-27. Prieiga per doi: doi.org/10.1080/01919510600718825
 32. SCHUMACHER, J ; Y.Z. PI; M. JEKEL. *Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge*. Water Sci Technol [interaktyvus] 2004, 49, 305-310. [žiūrėta 2018-04-27. Prieiga per doi:doi.org/10.2166/wst.2004.0291
 33. H.Zangeneha, A.A.L.Zinatizadeha, M.Feizyb *A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O₃/H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater* [interaktyvus] [peržiūrėta 2018 05 30] Prieiga per doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.031
 34. BADAWYA, M. I., F. EL. GOHARYA, M. Y. GHALYB., E. M. ALIA. *Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation*. Journal of Hazardous Materials [interaktyvus]. 2009, 169, 673-679 [žiūrėta 2019 05 01]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.038
 35. GOSLAN, E. H., F. GURSES, J. BANKS and S. A. PARSONS. *An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes*. Chemosphere. [Interaktyvus].2006, 65, 1113-1119. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1.655
 36. TOMPSON, S. S., J. L. JACSON, M. SUVA-CASTILLO, W. A. YANKO, Z. EL JACK, J. KUO, S. L. CHEN, F. P. WILLIAMS and D. P. SCHNURR. *Detection of infectious human adenoviruses in tertiary-treated and ultraviolet-disinfected wastewater*. Water Environment Research. [Interaktyvus].2003, 75, 163-170. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.ss.83.1563
 37. KOIVUNEN, J. and HEINONEN-TANSKI. *Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments*. Water Research.

- [Interaktyvus]. 2005, 39, 1519-1526. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.55885/j01.ss.83.1.5946
38. SARATHY, S. and M. MOHSENI. *The impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter*. Environ. Sci. Technol., [Interaktyvus].2007, 41 (24), 8315–8320. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.64965/j01.pp.83.1.78785
 39. TOOR, R. and M. MOHSENI. *UV/H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water*. Chemosphere. [Interaktyvus]. 2007, 66, 2087-2095. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.7964/j01.HG.83.1.69465
 40. SARATHY, S., M. STEFAN, A. ROYCE and M. MOHSENI. *Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for surface water treatment and downstream biological treatment: effects on natural organic matter characteristics and DBP formation potential*. Environ. Technol., [Interaktyvus].2011, 32, 1709-1718. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5755/j01.KI.83.1.66454
 41. XING, R., Z. ZHONGYUAN, W. DONGHUI. *Comparison between UV and VUV photolysis for the pre- and post-treatment of coking wastewater system*. Journal of Environmental Sciences [Interaktyvus].2015, 29, 45–50. ISSN: 1001-0742. [žiūrėta 2018-05-30]. Prieiga per doi:10.5795/j01.JU.83.1.5496
 42. CHONG, M. N., B. JIN., W.K. Ch. CHRISTOPHER, Ch. SAINTC. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research [Interaktyvus].2010,44,2997-3027. žiūrėta [2018-05-30]. Prieiga per doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039
 43. BOUGARRANI, S., L. E. AZZOUZI, S. AKEL, L. LATRACH, A. BOUZIANI, and M. E. AZZOUZI. *Factors Influencing Imazapyr Herbicide Removal from Wastewater Using Photocatalytic Ozonation*. [interaktyvus]. Scientific paper. 2018, 65, 470–474. [žiūrėta 2019-03-21]. Prieiga per doi: 10.17344/acsi.2018.4297
 44. PIZARRO P., C. GUILLARD, N.PEROL, J. H. HERMANN. *Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO₂-based catalysts*. Catalysis Today [interaktyvus]. 2005, 101, 211-218. [žiūrėta 2019-03-11]. Prieiga per doi <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.008>
 45. EBRAHIMI H., F. G. SHAHNA, A. BAHRAMI, B. JALEH, K. D. ABEDI. *Photocatalytic degradation of volatile chlorinated organic compounds with ozone addition*. Archives of Environmental Protection [interaktyvus]. 2017, 43, 65–72 [žiūrėta 2019-02-21]. Prieiga per doi doi.org/10.1515/aep-2017-0006
 46. ZBILJIC, J., O. VAJDLE., V. GUZSVANY, J. MOLNAR, J. AGBAB., B. DALMACIJA, K. KALCHER. *Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H₂O₂ using MnO₂-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal*. Journal of Hazardous Materials [interaktyvus]. 2015, 283, 292-301. [žiūrėta 2019-03-02]. Prieiga per doi 10.1016/j.jhazmat.2014.08.068
 47. Harufumi Suzuki, Sadao Araki, Hideki Yamamoto. *Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water*. Journal of Water Process Engineering [interaktyvus]. 2015, vol. 7, p. 54–60. ISSN: 2214-7144. [Peržiūrėta:2018 05 30] Prieiga per doi:10.1016/j.jwpe.2015.04.011
 48. ANTONOPOULOU, M., E. EVGENIDOU, D. LAMBROPOU, I. KONSTANTINOOU. *A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media*.

49. TICHONOVAS, M., E. KRUGLY, D. JANKŪNAITĖ, V. RAČYS, D. MARTUZEVIČIUS. *Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment // Environmental science and pollution research*. Springer. ISSN 0944-1344. eISSN 1614-7499. 2017, 21, 17584-17597. [interaktyvus] [peržiūrėta 2019 02 30] Prieiga per DOI: 10.1007/s11356-017-9381-y.
50. Shimadzu Europa GmbH. *TOC – L bendrosios organinės anglies analizatoriaus veikimo principo aprašymas*. [Peržiūrėta 2018 05 30] Prieiga per internetą: <https://www.shimadzu.eu.com/680-%C2%B0c-combustion-catalytic-oxidation-methodmeasurement-principles>
51. Lietuvos standartas LST EN 1484. *Vandens tyrimai. Nurodymai kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (BOA) ir ištirpusią organinę anglį (IOA)* [interaktyvus] peržiūrėta 2018 04 12 Prieiga per internetą: https://view.elaba.lt/standartai/view?search_from=primo&id=329090
52. CARRA, I., J. A. S. PEREZ, S. MALATO., O. AUTIN, B. JEFFERSON., *Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid*. Chemical technologija and biotechnologija [interaktyvus]. 2016, 91, 72-81[žiūrėta 2019-01-24]. Prieiga per doi: [org/10.1002/jctb.4577](https://doi.org/10.1002/jctb.4577)