



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

**Beasbestinės stogo dangos lakštų, mažinančių miestų aplinkos
taršą, gamybos technologija ir panaudojimas**

Baigiamasis magistro projektas

Deimantė Tolvaišaitė

Projekto autorė

doc. dr. Ernestas Ivanauskas

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas
Statybos ir architektūros fakultetas

Beasbestinės stogo dangos lakštų, mažinančių miestų aplinkos taršą, gamybos technologija ir panaudojimas

Baigiamasis magistro projektas
Statybinių konstrukcijų ir gaminių inžinerija (6211EX008)

Deimantė Tolvaišaitė
Projekto autorė

doc. dr. Ernestas Ivanauskas
Vadovas

lekt. dr. Vytautas Bocullo
Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Deimantė Tolvaišaitė

Beasbestinės stogo dangos lakštų, mažinančių miestų aplinkos taršą, gamybos technologija ir panaudojimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Deimantės Tolvaišaitės, baigiamasis projektas tema „Beasbestinės stogo dangos lakštų, mažinančių miestų aplinkos taršą, gamybos technologija ir panaudojimas“ 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)

Tolvaišaitė Deimantė. Beasbestinės stogo dangos lakštų, mažinančių miestų aplinkos taršą, gamybos technologija ir panaudojimas. Magistro baigiamasis projektas, vadovas doc. dr. Ernestas Ivanauskas; Kauno technologijos universitetas, Statybos ir architektūros fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): inžinerija, statybos inžinerija (E05).

Reikšminiai žodžiai: oro tarša, nanodalelės, titano dioksidas, beasbestinė stogo danga.

Kaunas, 2020. 67 p.

SANTRAUKA

Oro ir aplinkos taršai tampa vis aktualesniu klausimu, dar šio tūkstantmečio pradžioje pradėta ieškoti atsakymų, kaip ją sumažinti. Įvairių mokslinių tyrimų dėka, kaip alternatyva siūloma fotokatalizės reakciją vykdomantis titano dioksidas. Šiame darbe išnagrinėtas nanodalelių titano dioksido panaudojimas beasbestinių stogo lakštų dažų sudėtyje, siekiant sumažinti kenksmingų azoto oksidų koncentraciją ore, taip pat fotokatalizatorius – titano dioksido, įmaišyto į dažus skirtus fibrocementinėms plokštėms dažyti, sukuriama savaimė nusivalantis paviršius. Atlikti tyrimai naudojant skirtingų rūšių titano dioksidą nusivalomumui tirti, natūraliomis ir laboratorijos sąlygomis. Įvertinta priedo daroma teigiama ir neigiama įtaka aplinkai. Specialiai bandymui sukonstruotoje kameroje ištirti bandiniai su skirtingu nanodalelių TiO_2 kiekiu, įvertintas NO_2 koncentracijos pokytis vykstant fotokatalizės reakcijai.

Tolvaišaitė Deimantė. The Efficiency and Application of Roofing sheets without Asbestos, which Reduces the Urban Environmental Pollution. Master's Final Degree Project, supervisor abbreviation of the position doc. dr. Ernestas Ivanauskas; Faculty of civil engineering and architecture, Kaunas university of technology.

Study field and area (study field group): Engineering, Civil Engineering (E05).

Keywords: air pollution, nanoparticles, titanium dioxide, roofing sheets without asbestos. Kaunas, 2020. 67 pages.

SUMMARY

Air and environmental pollution is becoming an increasingly important issue. As early as the beginning of this millennium the search for solutions on how to reduce it began. Through various scientific studies, titanium dioxide, a photocatalytic material, has been proposed as an alternative. This study investigates the usage of titanium dioxide as a supplement in asbestos free roof sheet paint in order to reduce toxic nitrogen oxide concentration in the air. Furthermore, using photocatalytic titanium dioxide in paint used for fiber cement boards creates a self-cleaning surface. The studies of a self-cleaning surface have been performed using different types of titanium dioxide in natural and laboratory conditions. Evaluation of the supplements positive and negative impact to the environment has been made. Tests have been performed with different amounts of TiO₂ nanoparticles in a chamber created specifically for this experiment, the alteration of NO₂ concentration during the photocatalysis reaction has been evaluated.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Paveikslų sąrašas	8
1. Įvadas.....	10
2. Literatūros apžvalga	12
2.1.1. Fotokatalizuojantis priedas – TiO ₂	12
2.1.2. Situacija Lietuvoje.....	13
2.1.3. Situacija užsienyje	15
2.1.4. Normatyvinių dokumentų apžvalga	24
2.1.5. Titano dioksido žala sveikatai	26
2. Tyrimų metodologija.....	27
2.1. Pirmasis bandymas	27
2.1.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai	27
2.1.2. Bandymo eiga	28
2.1.3. Pirmojo bandymo apibendrinimas	36
2.2. Antrasis bandymas.....	38
2.2.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai	38
2.2.2. Bandinių formavimas	38
2.2.3. NO ₂ koncentracijos mažinimo tyrimas.....	40
2.2.4. Antrojo bandymo apibendrinimas	47
2.3. Trečiasis bandymas	48
2.3.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai	48
2.3.2. Bandymo eiga	48
2.3.3. Trečiojo bandymo apibendrinimas	49
2.4. Ketvirtasis bandymas.....	50
2.4.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai	52
2.4.2. Bandymo eiga	52
2.4.3. Ketvirtojo bandymo apibendrinimas	59
3. Rezultatai ir diskusija	60
3.1 Pirmasis bandymas	60
3.2. Antrasis bandymas.....	64
3.3. Trečiasis bandymas	66
3.4. Ketvirtasis bandymas.....	69
4. Išvados	70
Literatūros sąrašas	71

Lentelių sąrašas

lentelė 1 Fotokatalizatorių savybės nurodomos gamintojų [8]	15
lentelė 2 Dažų performavimo sudėtis [8]	16
lentelė 3 Pagal direktyvą 2008/50/EB „Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje“ nustatytos azoto dioksido ir azoto oksidų viršutinė ir apatinė riba 2008/50/EB [14].....	25
lentelė 4 Žmonių sveikatos apsaugos ribinės azoto dioksido vertės 2008/50/EB [14].....	25
lentelė 5. Suformuotų bandinių spalvų kodai, po 0–4 ciklų UV kameroje	31
lentelė 6. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 3-7 ciklų UV kameroje.	32
lentelė 7. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai.....	33
lentelė 8. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 20-24 ciklų UV kameroje.	34
lentelė 9. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai po 17 ciklų UV spindulių kameroje.	34
lentelė 10. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 27-31 ciklų UV kameroje.	35
lentelė 11. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai po 24 ciklų UV spindulių kameroje.	35
lentelė 12. Suformuoti bandiniai	39
lentelė 13. Tuščios kameros bandymai: 1. kai ultravioletinių spindulių lempos išjungtos; 2.UV spindulių lempos įjungtos.....	41
lentelė 14. 7 bandinių NO ₂ koncentracijos kitimas UV spindulių kameroje, ppm	42
lentelė 15. 7 bandinių NO ₂ koncentracijos kitimas UV spindulių kameroje po aktyvacijos, ppm ..	42
lentelė 16. NO ₂ koncentracijos mažėjimo tyrimas ant stiklinių paviršių	46
lentelė 17. Bandinių nusivalomumo tyrimo metu vyravę orai	48
lentelė 18. EDS I bandinio cheminė sudėtis.....	52
lentelė 19. EDS II bandinio cheminė sudėtis	53
lentelė 20. EDS III bandinio cheminė sudėtis	54
lentelė 21. EDS IV bandinio cheminė sudėtis.....	55
lentelė 22. Pirmojo bandymo I ir II etapo bandinių spalvų kodai prieš ir po bandymo, ultravioletinių spindulių kameroje praleidę 27-31 ciklus.....	60
lentelė 23. Pirmojo bandymo III etapo bandinių spalvų kodai prieš ir po bandymo, ultravioletinių spindulių kameroje praleidę 24 ciklus	61

Paveikslų sąrašas

pav. 1 Brukito ir rutilo/anatazo singonijos [3]	12
pav. 2 Rutilo ir anatazo elementariosios gardelės [3]	12
pav. 3 Titano dioksido dengiamumo priklausomybė nuo pigmento tūrinio kiekio dangoje [3]	13
pav. 4 Fotokatalizės principas ir pagrindinės reakcijos [8]	16
pav. 5 Konversija ir selektyvumas bandiniuose #1 – a); #2 – b); #3 – c); #4 – d) [8]	17
pav. 6 Lauko sąlygomis tirtų bandinių konversija % [8]	18
pav. 7 Apšvietimo sistemos dizainas: matoma šviesa (kairėje) ir UV apšvietimas (dešinėje) [9]....	19
pav. 8 NO _x dujų recirkuliacijos bandymas [9]	20
pav. 9 Analizatorių pozicijos tunelyje [9]	20
pav. 10 NO _x dienosinės reikšmės abiem stebėjimo laikotarpiais [9].....	21
pav. 11 NO _x stebėjimo duomenų palyginimas prieš ir po tunelio renovacijos [9]	21
pav. 12 Cementinių dažų paviršius be (kairėje) ir su titano dioksido priedu (dešinėje). Nuotrauka atlikta Italijoje, 3 mėnesiai nuo tunelio eksploataavimo pradžios. [10].....	22
pav. 13 standartinio (kairėje) ir nano dalelių (dešinėje) titano dioksido palyginimas [10].....	22
pav. 14 aplinkos teršimo mažinimo schema naudojant TiO ₂ [10]	23
pav. 15 Susidariusių nitratų lygiai išmatuoti mokykloje Adligate, Londone [10].....	23
pav. 16 Titano dioksido smulkinimas pasitelkiant ultragarsą	28
pav. 17 Ultragarsu smulkintas TiO ₂	28
pav. 18 Išdžiovintas bandinys	29
pav. 19 Džiovinami bandiniai	30
pav. 20 Paruošti bandiniai	30
pav. 21 Nudažyti bandiniai ir plataus diapazono prietaisas spalvos kodui nustatyti	31
pav. 22 III etapo bandiniai: kontrolinis, 6%, 9%, 12%, 15%, 18% su pramoniniu TiO ₂ , 4,5% ir 9% su maistiniu TiO ₂ , nusakyta eilės tvarka.	33
pav. 23 Pirmasis bandinys: 9% TiO ₂ (maišyta ultragarsu), prieš ir po bandymo.	36
pav. 24 Trečiasis – kontrolinis bandinys: 0% TiO ₂ , prieš ir po bandymo.	37
pav. 25 Suformuota kamera NO ₂ koncentracijos tyrimui.....	41
pav. 26 Tuščios kameros NO ₂ koncentracijos mažėjimas su ir be UV.....	41
pav. 27 Pirmojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 6% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	43
pav. 28 Antrojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 9% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	43
pav. 29 Trečiojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 3% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	44
pav. 30 Ketvirtojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 6% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	44
pav. 31 Penktojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 9% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	45
pav. 32 Šeštojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 3% pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos	45
pav. 33 Septintojo bandinio, be pridėtinio nanodalelių TiO ₂ , NO ₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos.....	46
pav. 34 NO ₂ koncentracijos mažėjimo tyrimas ant stiklinių paviršių.....	46
pav. 35 Eksploatuojami trečiojo bandymo bandiniai.....	49

pav. 36 Trečiojo bandymo 4 bandinys prieš bandymą ir po.	49
pav. 37 Elektroninis skenuojantis mikroskopas [22]	50
pav. 38 Elektroninė mikroskopija. 1– prasiskverbę elektronai; 2 – tamprioji sklaida (mažu kampu); 3 – tamprioji sklaida (dideliu kampu); 4 – atgalinė sklaida (atspindėti elektronai); 5 – netamprioji sklaida (iš išorinio sluoksnio); 6 – netamprioji sklaida (iš vidinio sluoksnio); [22]	51
pav. 39 energijos dispersijos spektroskopijos principas [24].....	51
pav. 40 I bandinio paviršius, kurio sudėtyje nėra nanodalelių TiO ₂ , nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų.....	52
pav. 41 I bandinio be TiO ₂ paviršiaus EDS spektras	53
pav. 42 II bandinio paviršius, kurio sudėtyje 3% nanodalelių TiO ₂ , nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų.....	53
pav. 43 II bandinio su 3% nano TiO ₂ paviršiaus EDS spektras.....	54
pav. 44 III bandinio paviršius, kurio sudėtyje 6% nanodalelių TiO ₂ , nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų.....	54
pav. 45 III bandinio su 6% nano TiO ₂ paviršiaus EDS spektras.....	55
pav. 46 IV bandinio paviršius, kurio sudėtyje 9% nanodalelių TiO ₂ , nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų.....	55
pav. 47 III bandinio su 9% nano TiO ₂ paviršiaus EDS spektras.....	56
pav. 48 1 bandinio, su 6% nano TiO ₂ antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje).....	56
pav. 49 2 bandinio, su 9% nano TiO ₂ antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje).....	57
pav. 50 3 bandinio, su 3% nano TiO ₂ abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)	57
pav. 51 4 bandinio, su 6% nano TiO ₂ abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)	57
pav. 52 5 bandinio, su 9% nano TiO ₂ abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)	58
pav. 53 6 bandinio, su 3% nano TiO ₂ antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje).....	58
pav. 54 7 bandinio, be nano TiO ₂ , paviršius padidintas 2000 kartų ir 5000 kartų (dešinėje)	58
pav. 55 Pirmasis bandinys prieš ir po bandymo.....	62
pav. 56 Antrasis bandinys prieš ir po bandymo	62
pav. 57 Trečiasis bandinys prieš ir po bandymo	63
pav. 58 Ketvirtasis bandinys prieš ir po bandymo	63
pav. 59 Penktasis bandinys prieš ir po bandymo	63
pav. 60 Šeštasis bandinys prieš ir po bandymo.....	64
pav. 61 Visų bandinių NO ₂ koncentracijos mažėjimo kreivės prieš bandinių aktyvaciją	65
pav. 62 Visų bandinių NO ₂ koncentracijos mažėjimo kreivės po bandinių aktyvacijos	65
pav. 63 Pirmasis bandinys prieš ir po bandymo.....	66
pav. 64 Antrasis bandinys prieš ir po bandymo	67
pav. 65 Trečiasis bandinys prieš ir po bandymo	67
pav. 66 Ketvirtasis bandinys prieš ir po bandymo	67
pav. 67 Penktasis bandinys prieš ir po bandymo	68
pav. 68 Šeštasis bandinys prieš ir po bandymo.....	68
pav. 69 Septintasis bandinys prieš ir po bandymo	68

1. Įvadas

Asbestas – mineralinė, atspari šarmams, ugniai, rūgštims medžiaga, kurios pagrindinis mineralas - magnio hidrosilikatas. Pasižymi geromis garso, elektros, šilumos izoliavimo savybėmis, ya nebrangi, nesudėtinga išgauti. Dideli asbesto klodai buvo randami Rusijoje, Kazachstane, Kanadoje ir JAV, dėl šios priežasties gaminiai, kurių sudėtyje yra asbesto, greitai išplito po pasaulį. Tačiau, tik gerokai vėliau, atlikus tyrimus, paaiškėjo, jog asbesto dulkės kenksmingos žmogaus sveikatai. 1976 metais Tarptautinis vėžio tyrinėjimo centras paskelbė, jog visų rūšių asbesto dulkės, yra pirmos kategorijos kancerogenas, lyginamas su tokiomis toksiškomis medžiagomis kaip gyvsidabris ar arsenas. Tad Europos Sąjungos šalyse, vadovaujantis teisės aktais, parengtais pagal direktyvas 1999/77/EB ir 2003/18/EB, uždrausta gaminti, prekiauti ir naudoti visų rūšių asbestą bei jo gaminius [1].

Vienas populiariausių asbesto gaminių- banguotoji asbestinė stogo danga, kitaip gerai pažįstama kaip vadinamasis „šiferis“. Banguotųjų stogo lakštų gamyboje asbestas pakeistas sintetiniu plaušu – poliakrilnitrilo fazeriu (dolonitu), polivinilo alkoholiu fazeriu (kuralonu). Šie sintetiniai plaušeliai atsparūs šarmams, lankstūs, stiprūs tempiant, bet, kas svarbiausia nekelia pavojaus aplinkai ir žmogaus sveikatai, gali būti išgaunami perdirbant medžiagas.

„Remiantis Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) duomenimis, oro tarša yra didžiausias pavojus aplinkai ir sveikatai Europos Sąjungoje (ES). Kasmet ES dėl jos pirma laiko miršta apie 400 000 žmonių ir patiriama šimtai milijardų eurų su sveikata susijusių išorės išlaidų. Didžiausias pavojus kyla žmonėms miestų teritorijose. Daugumos šių pirmalaikių mirčių priežastis – oro teršalai, kaip kietosios dalelės ir azoto dioksidas [2]“.

Šiandienos vartotojui vis svarbesnis tampa tvarus gyvenimo būdas, prioritetu tampa ekologiškas produktas, vis dažniau atsižvelgiama į aplinkos taršą ir jos mažinimą. Kasdien tobulėjanti statybos ir chemijos pramonė, šiandien gali pasiūlyti įvairių variantų, kurių dėka, aplinkos tarša gali būti mažinama. Viena iš alternatyvų – titano dioksido panaudojimas. TiO_2 tai sintetinės kilmės mineralinis pigmentas, veikiamas UV spindulių, sudėtingos cheminės reakcijos – fotokatalizės metu, šalinantis kenksmingus aplinkoje tvyrančius azoto oksidus. Azoto oksidai (NO_x) tai degimo produktas, išskiriamas energetikos bei transporto, kurios didelės koncentracijos sukelia rūgščius lietus, bei daro didelę žalą žmogaus sveikatai bei aplinkai. Fotokatalizatorių, arba šiuo atveju titano dioksido panaudojimas statybinių gaminių gamyboje išaugo po 2008 metais visose Europos Sąjungos šalyse įsigaliojusios direktyvos 2008/50/EB „Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje“, kuri reikalauja ženkliai sumažinti azoto oksidų kiekį ore. Ši direktyva paskatino naujų, ekologiškų medžiagų gamybą ir naudojimą.

Viena populiariausių fotokatalizuojančio titano dioksido panaudojimo formų – dažų gamyba. Dažai su TiO_2 pasižymi savaiminiu nusivalymu, sukuria antibakterinį paviršių, mažina oro taršą, tad gali būti plačiai panaudojami statybų sektoriuje.

Darbo tikslas – praktiškai nustatyti ar beasbestiniai stogo dangos lakštai padengti dažais su titano dioksidu (TiO_2) yra veiksmingi siekiant sumažinti miestuose vis didėjančią aplinkos taršą. T.y. ar savo paviršiumi skaidant aplinkoje esančias kenksmingas dujas gebės jas suskaidyti iki nekenksmingų aplinkai junginių - nitratų, kuriuos nuo stogo nuplautų lietaus vanduo.

Tyrimo objektas – beasbestiniai banguotieji stogo lakštai, padengti dažais su nano titano dioksido dalelėmis, kurios sąveikaudamos su deguonimi ir UV šviesa, mažina aplinkoje tvyrančius teršalus bei sukuria savaimę nusivalantį paviršių.

Darbo uždaviniai:

- Atlikti literatūros analizę;
- Pagaminti neasbestinių cementinių lakštų bandinius nudažytus dažais su skirtingu TiO_2 kiekiu;
- Nustatyti koks kiekis titano dioksido dažuose veikia efektyviausiai;
- Laboratorijoje atlikti lakštų bandymus, specialioje kameroje, siekiant nustatyti dangos efektyvumą skaidant NO_2 dujas, nustatyti koks kiekis TiO_2 veiksmingiausias;
- Įvertinti gaminio savybę sukurti savaime nusivalantį paviršių;
- Ištirti bandinius elektroniniu skenuojančiu mikroskopu;
- Pateikti išvadas.

Projekto naujumas, praktinis pritaikomumas:

Aplinkos tarša vienas opiausių ir aktualiausių klausimų šiandien pasaulyje. Jos daroma žala žmogui, gyvūnams bei ekosistemoms neaprepiama. Siekiant sumažinti ore tvyrančią taršą, pasitelkiant titano dioksidą, pirmieji atradimai įgyvendinti dar 2007 metais. Įsitikinus jų veiksmingumu siekiama įvairiomis medžiagos variacijomis, sukurti gaminius efektyviausiai kovojančius su esama problema – oro tarša. Užsienyje atlikta daugybė įvairių eksperimentų pagrindžiančių titano dioksido efektyvumą skaidant azoto oksidų koncentraciją vyraujančią ore, tačiau iki šiol neatlikti bandymai su viena populiariausių - beasbeste stogo danga. Rinkoje vyrauja ne vienas gaminytis teigiantis galintis sukurti savaime nusivalantį paviršių, yra atlikta eksperimentų, tačiau mūsų šalyje šios stogo dangos gebėjimas mažinti kenksmingų dujų koncentraciją ore dar netirtas.

Darbo struktūra ir apimtis:

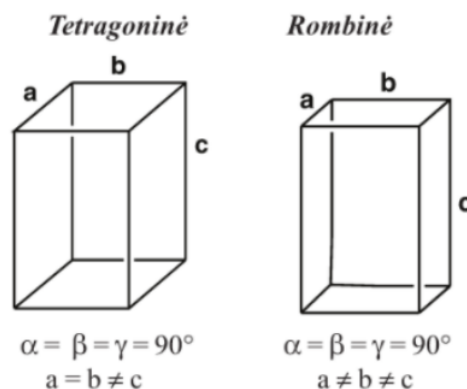
Projektą sudaro: lentelių sąrašas, paveikslų sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, tyrimų metodologija, eksperimentinių tyrimų rezultatų pateikimas, rezultatai ir diskusija, išvados, naudotos literatūros sąrašas. Darbą sudaro 67 puslapiai, jame yra 23 lentelės ir 69 paveikslai.

2. Literatūros apžvalga

2.1.1. Fotokatalizuojantis priedas – TiO₂

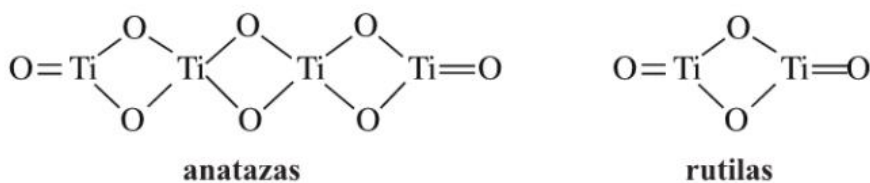
„Titano dioksidas– polimorfinis pigmentas. Jis gali kristalizuotis dviejose singonijose:

- Brukitas – rombinėje singonijoje;
- Rutilas ir anatazas – tetragoninėje.



pav. 1 Brukito ir rutilo/anatazo singonijos [3]

Tačiau rutilo ir anatazo kristalinės gardelės yra skirtingos. Abiem atvejais titano atomas yra oktaedro centre ir apsuptas šešių deguonies atomų. Tačiau abiejų atmainių oktaedro erdvinė padėtis yra skirtinga. Anatazo elementarioji gardelė sudaryta iš keturių molekulių, rutilo iš dviejų:



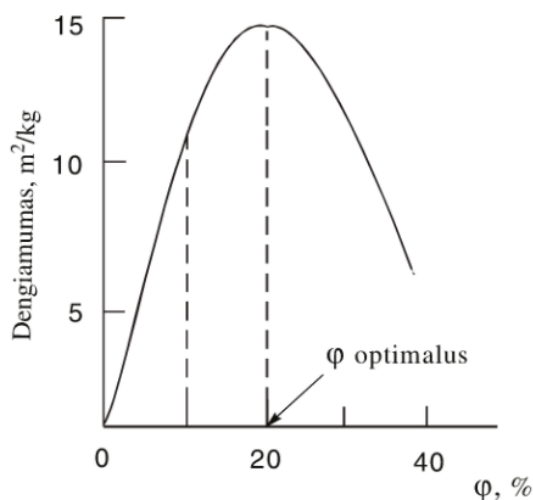
pav. 2 Rutilo ir anatazo elementariosios gardelės [3]

Rutilo kristale jonai tankiau priglundę, todėl rutilas yra stambesnis pigmentas negu anatazas. Rutilas pasižymi didesniu tankiu, didesniu lūžio rodikliu ir mažesniu fotocheminiu aktyvumu. Tačiau gryno rutilo fotocheminis aktyvumas yra gana didelis. Norint sumažinti rutilo fotocheminį aktyvumą, pigmento aktyvieji centrai uždengiami aliuminio, silicio, cinko oksidais. Titano dioksidas yra inertiškas, netirpsta silpnose rūgštyse, šarmuose, organiniuose tirpikliuose, yra nenuodingas. Dažų kuriuose naudojamas titano dioksidas asortimentas labai didelis. Pigmentinio TiO₂ žaliava yra šie mineralai:

- Gamtinis rutilas TiO₂ ir raudoną spalvą suteikianti priemaiša Fe₂O₃;
- Ilmenitas FeO · TiO₂; arkanzitas Fe₂O₃·3 TiO₂;
- Titanomagnetitai (ilmenito ir magnetito mišiniai) [3]“.

„TiO₂ gaminamas iš titano rūdų, veikiant jas sieros rūgštimi. Titano dažai dažniausiai gaminami, sumaišius titano dioksidą su baritu ir cinko oksidu. Titano dioksido kiekis mišiniuose esti nuo 25 % iki 75 %. Baltasis titano pigmentas pasižymi dideliu dengiamumu, atsparumu šviesai ir atmosferiniams veiksniams. Veikiamas sieros junginių jis nekeičia spalvos. Baltieji titano dažai

nekenksmingi sveikatai, ir dėl to jais dažomos tiek išorinės, tiek vidinės konstrukcijos. Be to, jie naudojami aliejinių, emalinių ir likiatinių dažų gamyboje. Rūgštyse ir šarmuose jie netirpsta, todėl iš jų gaminami ir rūgštims atsparūs dažai [4]“.



pav. 3 Titano dioksido dengiamumo priklausomybė nuo pigmento tūrinio kiekio dangoje [3]

„Dangos užpildymą apibūdinantis tūrinis užpildymo laipsnis arba, kitaip tariant, procentais išreiškiamas tūrinis pigmento kiekis (TPK) kuomet viršija tam tikrą kiekvienam pigmentui skirtingą vertę, labai pakinta tarp fazinių sluoksnių struktūra: jie suplonėja, suyra ištisinė plėvėdario terpė.

Kaip matyti iš paveikslėlio, titano dioksido dengiamumas, kol pasiekiamas 10% tūrinis kiekis, didėja tiesia linija. Šioje srityje atstumas tarp pigmento dalelių yra dvigubai didesnis negu dalelių spindulys ir kiekviena dalelė savarankiškai išsklaido šviesą. Toliau didinant pigmento kiekį, pigmento dalelės suartėja ir dėl optinės perdangos dengiamumo didėjimas sulėtėja. Pasiekus 20% tūrinį kiekį (optimalus pigmento kiekis), dengiamumas, jeigu kiekis toliau didinamas, pradeda mažėti. Taigi, šiuo požiūriu nėra prasmės didinti pigmento tūrinį kiekį daugiau nei 20% ir neveiksmingai naudoti pigmentą. Tačiau nuo pigmento tūrinio kiekio priklauso ir kitos dažų dangos savybės – blizgesys, kietumas ir kt. Kad šios savybės atitiktų visus reikalavimus, dalis balto pigmento pakeičiama užpildu [3]“.

2.1.2. Situacija Lietuvoje

Asbestiniai banguotieji lakštai Lietuvoje dar plačiai eksploatuojami. Nuo dvidešimto amžiaus šešto dešimtmečio iki 2001 m. mūsų šalyje buvo gaminamos asbestinės stogo dangos, kurios dar ir šiandien, ypatingai kaimo vietovėse, yra bene dažniausiai pasitaikanti stogo danga. Pasak ekspertų, Lietuvoje iš viso statybos gaminiams gali būti sunaudota apie 1 milijoną tonų asbesto, iš kurio net apie 96% skirta stogo dangai gaminti. „Nacionalinė mokėjimo agentūra prie Žemės ūkio ministerijos nuo 2014 metų gyventojus kviečia teikti paraiškas gauti paramą pagal Lietuvos kaimo plėtros programos priemonės „Pagrindinės paslaugos ir kaimų atnaujinimas kaimo vietovėse“ veiklos srities „Parama investicijoms į visų rūšių mažos apimties infrastruktūrą“ veiklą „Asbestinių stogų dangos keitimas“, kuriai kasmet skiriamas finansavimas iš Europos žemės ūkio fondo kaimo plėtrai [5].“ Šios programos bei gerėjančios ekonominės situacijos dėka šalyje mažėja stogų dengtų asbestiniais banguotaisiais lakštais.

Aplinkos taršos problematika mūsų šalyje opus klausimas, galioja Europos Sąjungos direktyvos, pavyzdžiui: „2008 metų gegužės 21d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2008/50/EB dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje [3]“ bei „2016 m. gruodžio 14 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2016/2284 dėl tam tikrų valstybėse narėse į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimo [6]“, skatinančios mažinti energijos išteklius bei vartojimą, vyrauja įvairios aplinkos apsaugos vadybos sistemos (AVS), pavyzdžiui: ISO 14001, EMAS, rengiamos įvairios akcijos kaip „Kaminukas“, „Žemės valanda“ ir t.t., tačiau gaminiai mažinantys kenksmingus darinius dar yra naujiena. Tiesa, pats titano dioksidas įvairių statybinių gaminių gamyboje žinomas jau senai, jis nepamainoma sudėtinė dalis dažų gamyboje, kadangi yra puikus drumstiklis, pasižymi dideliu lūžio rodikliu, bei dažniausiai naudojamas kaip baltos spalvos pigmentas, taip pat naudojamas ir betono sudėtyje, siekiant išgauti tolygesnę spalvą.

Lietuvoje daugiau tyrimų atlikta su betonu, kurio sudėtyje randama titano dioksido, pastebėta, jog ši medžiaga ne tik padeda betonui įgauti sodresnę spalvą, bet ir pagerina stiprumines jo savybes. Tačiau, kaip katalizuojantis priedas titano dioksidas statybos gaminiuose Lietuvoje netirtas.

Prieš keletą metų Lietuvos rinkai pradėta pristatinti gaminius mažinančius aplinkos taršą, bei pasižyminčius savaiame nusivalančiu efektu, vienas iš šių gaminių 2016 metais pristatyta bituminė stogo danga su titano dioksidu, pasižyminti jau minėtomis savybėmis. Viename iš gamybos etapų medžiaga padengiama titano dioksidu, kuris, kaip teigiama, dar ir užtikrina gerą pabarstų sukibimą su rišamosiomis medžiagomis, taipogi papildomai apsaugodamas stogo dangą nuo UV spindulių prasiskverbimo. Šio gaminio bandymai atlikti Hanoverio (Vokietija) Leibnico universiteto Techninės chemijos institute, rezultatai parodė, jog šis gaminys su titano dioksidu sumažina kenksmingo azoto dioksido junginių kiekį iki 34%. Taip pat rinkoje atsirado galimybė įsigyti stiklus, pasižyminčius savaiame nusivalančiu paviršiumi, šis efektas pasiekiamas naudojant titano oksido technologiją. Šis efektas išgaunamas fotokatalizės, kurią vykdo titano dioksidas principu, ant stiklo nusėdę organinės kilmės nešvarumai, nuo paviršiaus kur kas greičiau pašalinami veikiant ultravioletiniams spinduliams ir lietai. Ne išimtis ir apdailos darbams naudojamos medžiagos, mūsų šalyje galima įsigyti savaiame nusivalančio tinko, tinkamo tinko ir betono paviršiams atkurti. Gamintojas teigia, jog tinko sudėtyje naudojami fotokatalizatoriai, kurių dėka išdžiūvęs tinkas sudaro labai patvarų paviršių, kuris ypač atsparus nešvarumams, gerai praleidžia vandens garus bei pasižymi fotokataliniu poveikiu. Tiesa, šio tinko kaina, lyginant su „paprastu“ skiriasi du kartus.

Aplinkos taršą mažinančių ar savaiminiu paviršiaus nusivalymu pasižyminčių gaminių Lietuvoje daugėja. Šalyje vykdomos programos skirtos paskatinti gyventojus pakeisti kenksmingą asbestinę stogo dangą, vadovaujantis „2016 m. gruodžio 14 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2016/2284 dėl tam tikrų valstybėse narėse į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimo, paruoštas Nacionalinis oro taršos mažinimo planas. Plano tikslas – apriboti nacionaliniu mastu iš antropogeninių taršos šaltinių išmetamą į aplinkos orą SO₂, NO_x, NH₃, KD_{2,5} ir NMLOJ kiekį [7].“ Lyginant Lietuvą su kitomis valstybėmis, situacija mūsų šalyje yra nebloga, esame priskiriami prie „švaresnių valstybių“, būtent azoto dioksido vertės net judriausiose šalies dalyse neperkopia ribos (ribinė vertė nustatyta žmonių sveikatos apsaugai 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arba 0,4 ppm). Tačiau gerėjant šalies ekonominei situacijai, proporcingai didėja ir gyventojų skaičius didžiuosiuose šalies miestuose, ko pasekoje didėja ir oro tarša, yra daroma didesnė įtaka žmonių sveikatos būklei. Nors bendra situacija šalyje vertinama neblogai, tačiau šalis turi įsipareigojimų ES, kuriuos įgyvendinti nėra taip paprasta. Dar 2005 metais iškeltas tikslas, 48% sumažinti NO_x koncentraciją ore, iki 2016 metų neįgyvendintas. Pavojingų dalelių ore sumažinta tik 13%.

2.1.3. Situacija užsienyje

Draudimas naudoti asbesto turinčius gaminius įvairiose valstybėse ES narėse įsigaliojo skirtingai. Bet nuo 2005 m. sausio 1 d. asbestą uždrausta naudoti visoje Europos Sąjungoje. Asbesto kontrolės kompaniją organizuoja Europos vyriausiųjų darbo inspektorių komitetas.

Tačiau, kaip Lietuvoje gaminiai su titano dioksidu dar naujiena, užsienyje jau gausu atliktų eksperimentų, įrodančių fotokatalizatoriaus veiksmingumą. Kadangi pasirinktai tematikai aktualiausias titano dioksido veikimas dažuose, rasta įvairių dažų bandymų rezultatų.

Mokslininkai J. Angelo, L. Andrade, A. Mendes, 2014m. tyrė aktyvių fotokatalizuojančių dažų naudojimą NO_x kiekio mažinime realiomis sąlygomis. Įvertintas titano dioksido veikimas azoto oksidų koncentracijos mažinime. Dažų veikimas įvardintas kaip fotokatalizės 3D atrama, taip leidžiantis didesniai kiekiui TiO₂ nano dalelių absorbuoti šviesą ir kontaktuoti su teršalais. Dažų sluoksniai buvo suformuluoti ir išbandyti laboratorijos ir realaus naudojimo sąlygomis.

Fotokatalizė su titano dioksidu (TiO₂) šiuo metu regima kaip daug žadantis būdas kovai su teršalais. Šis būdas pigus ir nereikalaujantis daug priežiūros, fotokatalizė veikia neišsenkančio šaltinio- saulės dėka, ir veikia atmosferinėmis sąlygomis, bei gali oksiduoti platų spektrą įvairiausių aplinkai pavojingų teršalų, nereikalaudama jokių papildomų cheminių priedų. Nors laboratorijose ši medžiaga jau ne kartą tirta, tačiau jos poveikis realiomis-lauko sąlygomis dar nėra pilnai aiškus, kadangi dėl įvairiausių veiksnių, tokių kaip vėjas, lietus, žmogaus veikla ir pan., sudėtinga nustatyti tikslus rezultatus. Titano dioksidas gali būti įvairių konstrukcijų sudedamoji dalis, tokių kaip gatvių, pastatų, tunelių, visur ten, kur tik turi kontaktą su UV spinduliais. Dažų gamyboje ši katalizuojanti medžiaga-titano dioksidas, naudojama jau senai, ji randama įvairiuose dažuose, jos paskirtis suteikti gaminiui neskaidrumo. Deja, tačiau dažų formulė turi būti modifikuojama, įtraukiant fotokatalizuojantį TiO₂, nes titano dioksidas esantis dažuose kaip pigmentas, neveikia kaip fotokatalizatorius ir blokuoja saulės radiacijos poveikį azoto teršalų naikinime. Taigi titano dioksidas naudojamas kaip pigmentas iš dažų formulės turi būti išimtas ir pakeistas medžiaga naudinga fotokatalizei vykti.

Atlikto bandymo metu buvo suformuoti vandens pagrindo lauko dažai su fotokatalizatoriais P25 iš „Evonik“ ir PC500 iš „Cristal“, fotokatalizatoriai į dažus buvo įmaišyti miltelių pavidale.

lentelė 1 Fotokatalizatorių savybės nurodomos gamintojų [8]

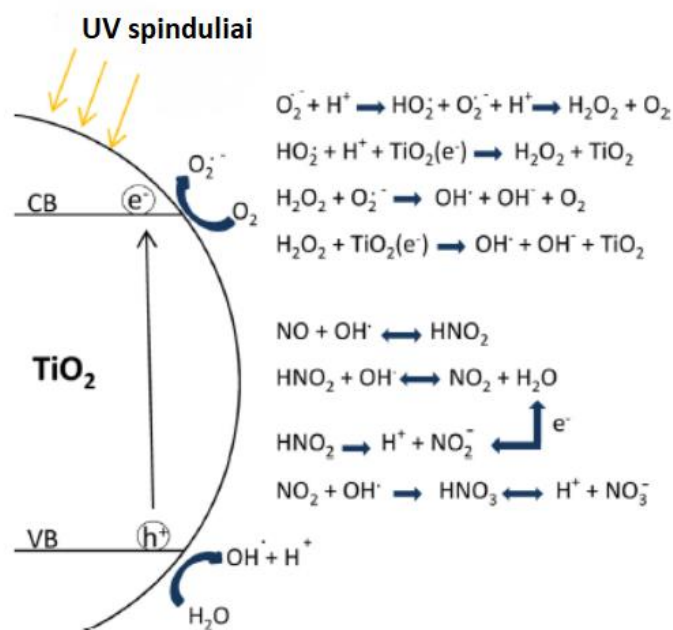
	P25	PC500
Gamintojas	EVONIK	CRISTAL
Kristalinė struktūra	80% anatazo, 20% rutilo	>99% anatazo
Kristalų dydis (nm)	25	5-10
Forma	Pirminės dalelės	Aglomeratai
Paviršiaus plotas	50	345
Aglomeratų dydis (µm)	n.p.	1.2-1.7

Pagrindiniai dažų komponentai: pigmentinis TiO₂ (18%), vanduo (30%), CaCO₃ ir silikatai (18%), polimerų prailginimo suspensija (8%), rišiklio suspensija (6%). Suformuotos 4 skirtingos dažų formuluotės:

lentelė 2 Dažų performavimo sudėtis [8]

Paint	Components			
	Pigmentary TiO ₂	CaCO ₃	P25	PC500
Reference paint	18 wt.%			
#1	9 wt.%		9 wt.%	
#2		9 wt.%	9 wt.%	
#3	9 wt.%			9 wt.%
#4		9 wt.%		9 wt.%

Vinilo dažai turi 18% pigmentinio TiO₂ drėgnoje fazėje, šie dažai čia pavadinti etaloniniais dažais. Bandinys #1 modifikuotas taip, jog iš jo sudėties išimta 9% pigmentinio TiO₂ ir pridėta 9% titano dioksido iš „Evonik“ (P25). Antrasis bandinys paruoštas su 9% titano dioksido P25 ir 9%CaCO₃, pigmentinis TiO₂ visiškai išimtas. #3 bandinyje palikta 9% pigmentinio TiO₂ ir pridėta 9% PC500. Paskutiniame #4 bandinyje išimtas pigmentinis titano dioksidas, pridėta CaCO₃ bei fotokatalizatoriaus PC500.

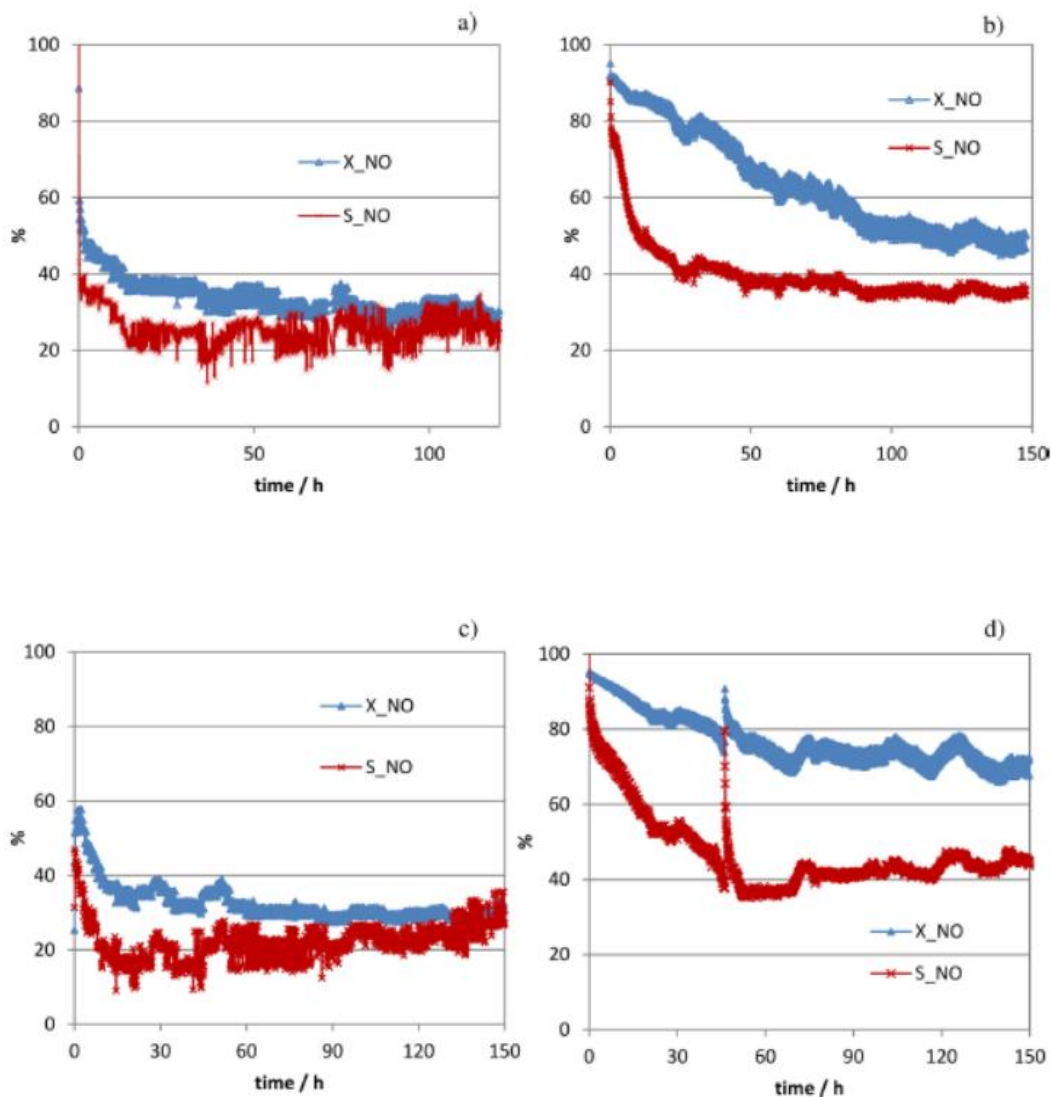


pav. 4 Fotokatalizės principas ir pagrindinės reakcijos [8]

Lauko sąlygomis tiriamiems dažams buvo sukurtos tokios sąlygos, jog bandiniai būtų veikiami tiesioginių saulės spindulių. Dažų sluoksniai buvo užtepami ant fibrocementinių plokščių (70cm x 20 cm). Tyrimui buvo sumontuotas maitinimo blokas, reaktorius, kompiuteris ir jo valdymo įranga bandymui stebėti.

Bandiniams taip pat buvo atliktas pagreitintas senėjimo bandymas, siekiant įvertinti dažų patvarumą, kuomet jie veikiami saulės šviesos bei drėgmės. Šis bandymas atliktas pagal ISO 11507:2011 su UVA-340 lempomis. Bandymo tikslas įvertinti dažų plėvelės skilimą, sukeltą saulės ir drėgmės poveikio. Tiesa, reikia paminėti, jog šio bandymo rezultatai nebūtinai turi įvykti realiomis sąlygomis, tačiau šis bandymas duoda naudingos informacijos apie tai kokie pažeidimai gali atsirasti. Šie pažeidimai dažniausiai tai: spalvos pakitimas, blizgesio praradimas, kalkėjimas ir skilinėjimas.

Laboratorijoje tirti 4 paruošti dažų bandiniai, buvo tiriami užtepus juos ant 4 aliuminio plokštelių (10 cm x 5 cm) ir patalpinus juos į kamerą su UV spindulių lempomis. Ištirta NO konversija (X_{NO}) ir selektyvumas (S) dažuose: #1 (a), #2 (b), #3 (c), #4 (d), gauti rezultatai pateikiami diagramose. Fotokatalizės bandymas atliktas kai NO koncentracija 1ppmv, santykinė oro drėgmė 50%, vyraujanti temperatūra 25°C esant 10W m⁻² apšvitai.



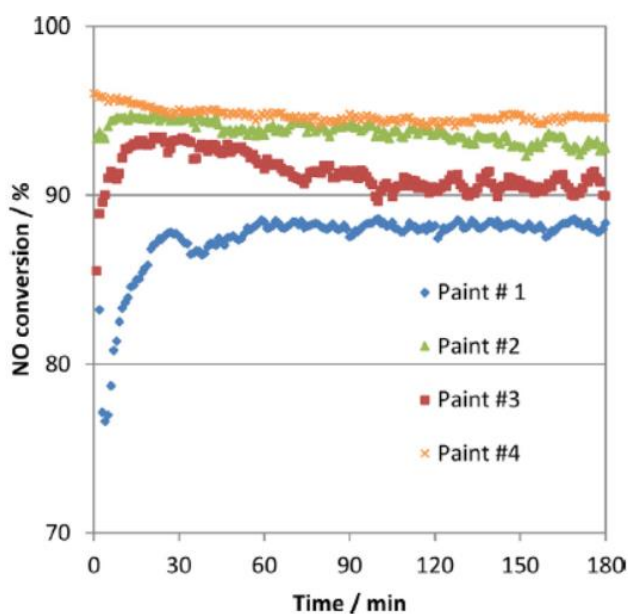
pav. 5 Konversija ir selektyvumas bandiniuose #1 – a); #2 – b); #3 – c); #4 – d) [8]

Kalcio karbonatas dažų sudėtyje buvo panaudotas kaip plėtiklis, ir integruotas į formuluotę, nes tai pigi medžiaga, dažnai naudojama dažų gamyboje, jis labiau peršviečiamas UV spindulių nei pigmentinis TiO₂ ir reaguoja su nitratų junginiais, sudarydamas kalcio nitratus, kurie lengvai nuplaunami nuo dažų paviršiaus. Šia savo savybe kalcio karbonatai labai pasitarnauja fotokatalizės procesui, kadangi paviršius lieka švarus ir titano dioksidas gali reaguoti su ultravioletiniais spinduliais.

Analizuojant diagramas, galima daryti išvadą, kad dažai #3 (c) su 9 % pigmentinio TiO₂ ir 9 % PC500, rodo geresnius rezultatus pastovioje būklėje (NO konversija 30% ir selektyvumas 30%) nei dažai #1 (a), į kurių sudėtį vietoj PC500 įtraukta P25 (konversija 25% ir selektyvumas 25%). Kita vertus fotokatalizės aktyvumas, su titano dioksido PC 500 priedu, buvo nuspėjamas, nes fotokatalizės

paviršius su juo gaunamas beveik 6 kartus didesnis nei su P25. Dažai #2 ir #4 be pigmentinio TiO₂, parodė kur kas geresnius rezultatus. Bandinys #4 su PC500 priedu parodė geriausias fotokatalizės reakcijos rezultatus (70% NO_x junginių pavertė nekenksmingais nitratais, selektyvumas 45%), jam šiek tiek nusileido bandinys #2 su P25 priedu (konversija 50% ir selektyvumas 35%).

Tyrimas lauko sąlygomis truko 5 valandas, Porto mieste, Portugalijoje, vis skirtingose vietose buvo bandomos 5 fibrocementinės plokštelės, 4 iš jų padengtos tais pačiais dažais kaip ir bandymui laboratorijoje, ir penktasis bandinys – etaloninis, siekiant įvertinti pigmentinio TiO₂ veikimą. Kaip ir tikėtasi, bandinys su etaloniniais dažais fotokatalizės reakcijos nevykdė. Likę 4 bandiniai parodė labai gerus rezultatus, konversija gauta daugiau nei 80%, kaip ir laboratorijos bandyme dažai pagal rezultatus išsidėstė ta pačia seka, geriausiai pasirodė #4 (d) dažai, silpniau #2, #3, #1. Lauko sąlygomis tirtų bandinių diagrama:



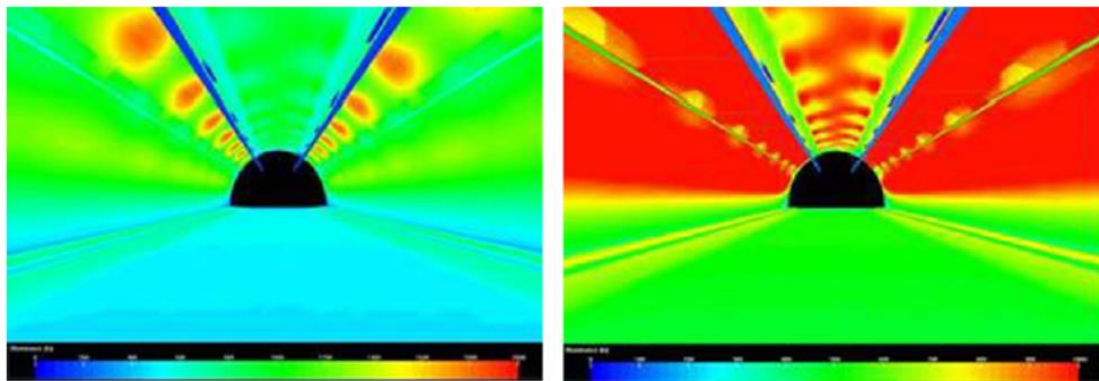
pav. 6 Lauko sąlygomis tirtų bandinių konversija % [8]

Atmetus tai, jog paruoštose bandiniuose su pridėtiniu fotokatalizatoriumi buvo pastebėtas paviršiaus kalkėjimas, išskirtinai aukštas fotokatalinis aktyvumas bandinyje #4 yra paaiškinamas dėl kelių faktorių: dažų PVC/CPVC lygis aukštesnis nei vienas, didelis dažų plėvelės storis, visiškas pigmentinio TiO₂ pašalinimas, labai aktyvaus fotokatalizatoriaus PC 500 naudojimas. Fotokatalizatoriaus TiO₂ naudojimas dažų dangose yra vienas geriausių metodų 3D paviršiui iš nano dalelių sukurti, kurio dėka galima pasiekti aukštus fotokatalizės rezultatus [8].

Eksterjero dažai su fotokatalizatoriumi P25 buvo tirti ir mokslininkų C.Aguia, J. Angelo, Luis M. Madeira ir A. Mendes 2010 metais Portugalijoje. Tyrimo metu siekta išsiaiškinti dažų vykdančių fotokatalizės reakciją elementų įtaką fotokatalizės efektyvumui mažinant NO koncentraciją. Eksperimentui atlikti buvo naudojami vinilo aukštos kokybės eksterjero dažai modifikuoti su fotokatalizatoriumi P25. Vykstančios fotokatalizės reakcijos dėka buvo gauta NO konversija ir selektyvumas dujoms virstant nekenksmingais nitratais ir nitritais, darbus atliekantis standartu ISO 22197-1:2007(E). Atlikus eksperimentą nustatyta, jog dažų matrica yra svarbus faktorius fotokatalizės efektyvumui. Pigmentinis dažuose esantis titano dioksidas konkurencingai absorbuoja UV šviesą, taip tapdamas kritiniu elementu, labiausiai paveikiančiu fotokatalizės

aktyvumą. Nustatyta, jog plėtiklis CaCO_3 , priešingai nei prieš tai aprašytame bandyme, pablogina fotokatalizės aktyvumą, ypač kai dažų matricoje maišymui naudojamas vanduo [25].

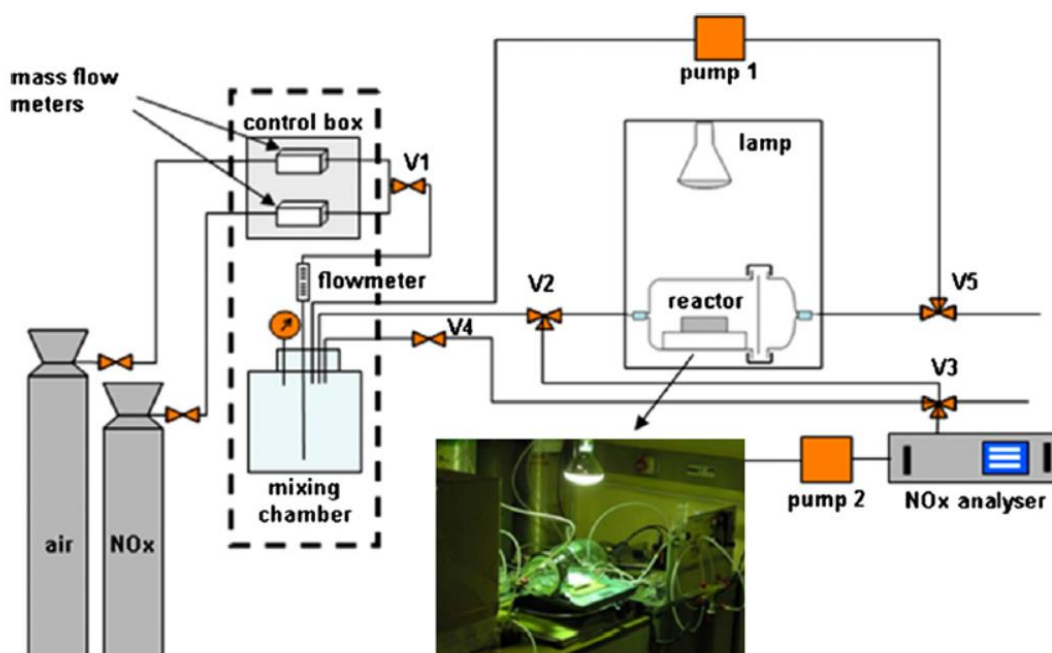
Kitas, ne ką mažiau įdomus dažų su titano dioksidu bandymas buvo atliktas Romoje, Italijoje G.L. Guerrini, 2007m. Šis bandymas realus, miesto tunelis „Umberto I“ renovuotas ir išdažytas dažais, kurių sudėtyje yra titano dioksido, o pats tunelis apšviestas ultravioletinėmis lempomis. 9000m² plotas buvo padengtas beore dažymo technika, dviem sluoksniais, visi pasiruošimo darbai truko 4 savaites.



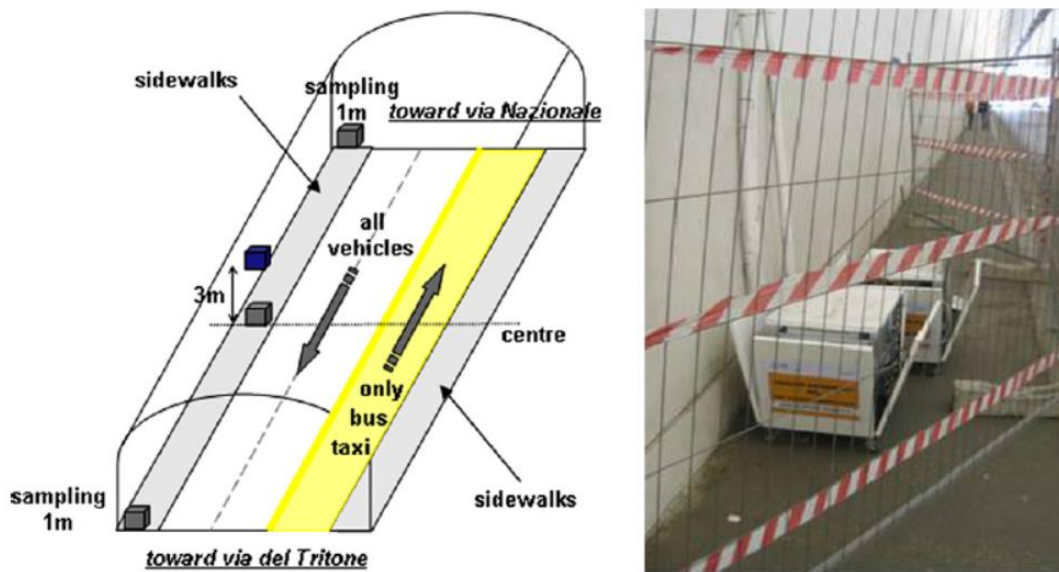
pav. 7 Apšvietimo sistemos dizainas: matoma šviesa (kairėje) ir UV apšvietimas (dešinėje) [9]

Svarbu paminėti, jog tunelio apšvietimo sistema ir naudojama technika, kuri naudojama fotokatalizės reakcijos aktyvinimui, griežtai susieta su tunelio geometrija, siekiant kaip įmanoma didesnio kenksmingų dalelių apdorojimo ir energijos sąnaudų minimumo.

Tuneliui dažyti naudoti cementinio pagrindo dažai, jie naudoti 2 spalvų, pilki (iki 1,8 m. aukščio) ir balti (likusi tunelio dalis). Įvertintas fotokatalizės veikimas dažuose NO_x dujų cirkuliacijos metodu, geriausia pasirinkta tunelio renovacijai formuluotė parodė NO_x junginių sumažėjimą 88-90% po 60 minučių naudojant UV šviesą (20W/m²).

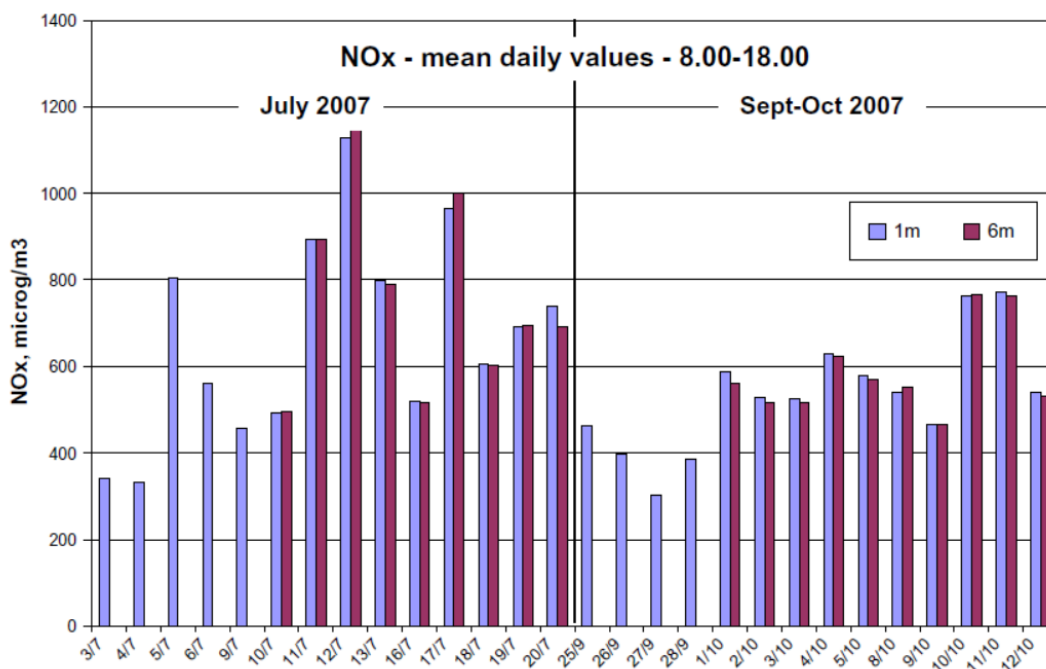


pav. 8 NO_x dujų recirkuliacijos bandymas [9]

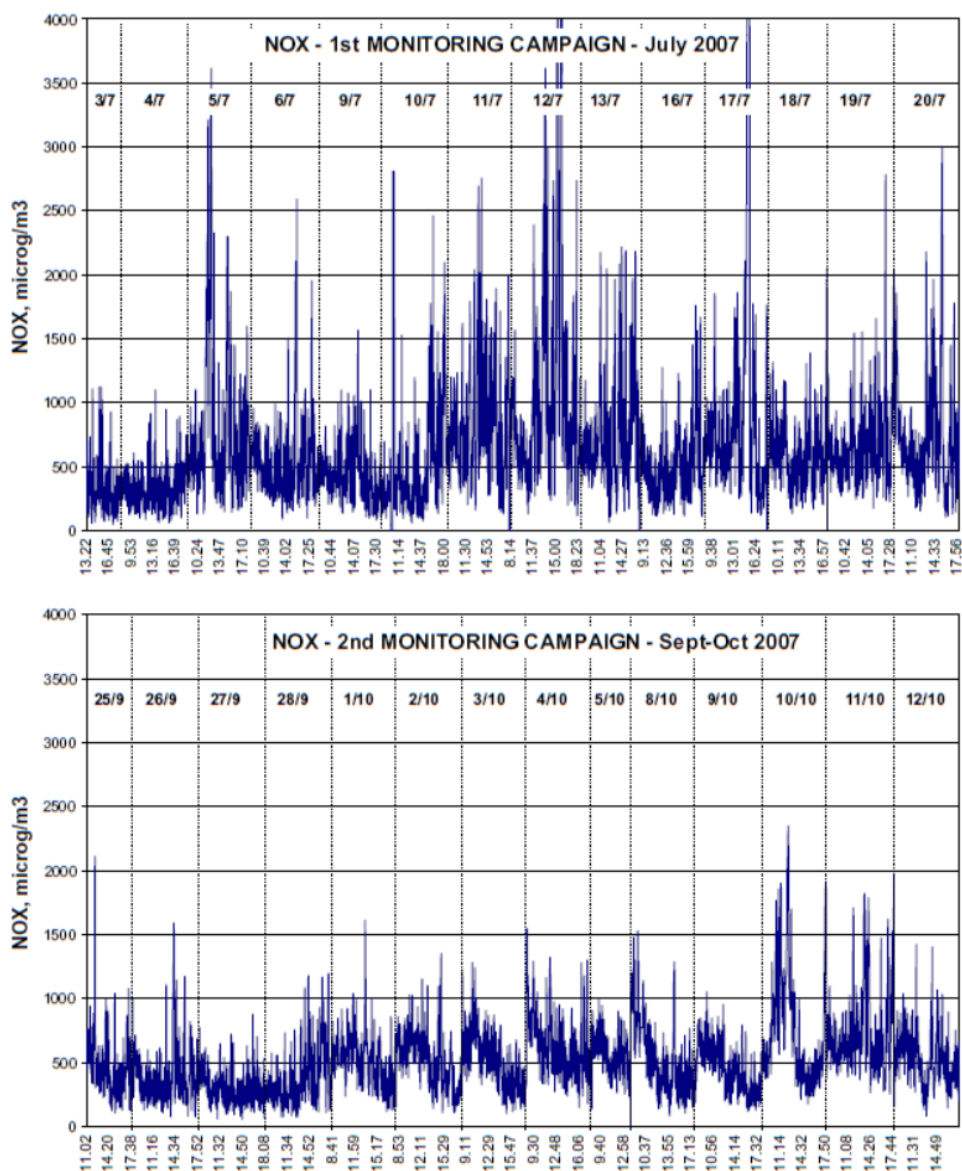


pav. 9 Analizatorių pozicijos tunelyje [9]

Tunelio stebėjimas vykdytas 2 kartus, prieš ir po tunelio renovacijos. Vieno stebėjimo trukmė 3 savaitės. Stebėjimas vykdytas 5 dienas per savaitę, nuo pirmadienio iki penktadienio, tuomet kada eismas tunelyje intensyviausias nuo 8.00 iki 18.00 valandos. Stebėjimo metu fiksuotos azoto oksidų koncentracija, apšvietimo sąlygos, eismo intensyvumas, vėjo greitis. Matavimų dažnumas – vienas matavimas per minutę, matavimo tikslas oro koncentracijos reikšmės.



pav. 10 NO_x dienosinės reikšmės abiem stebėjimo laikotarpiais [9]

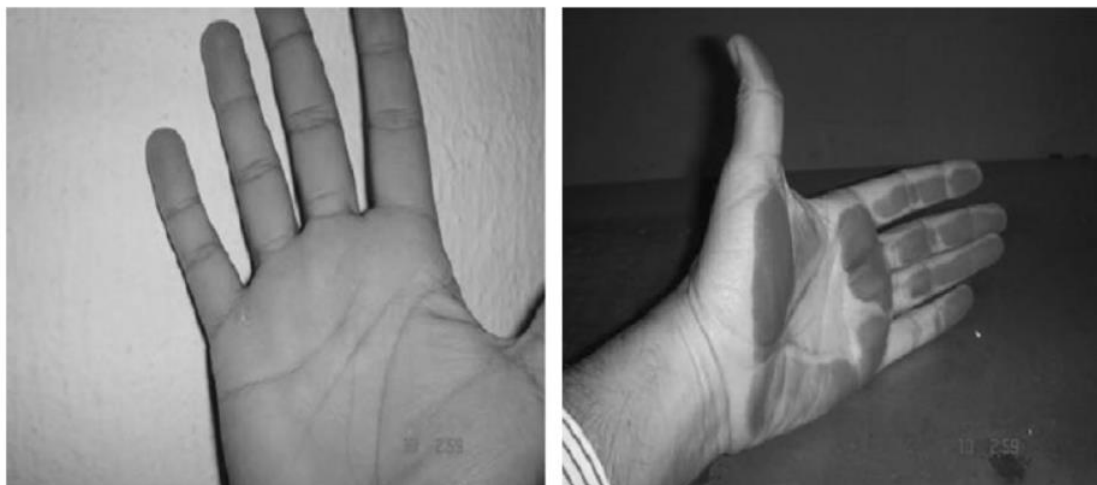


pav. 11 NO_x stebėjimo duomenų palyginimas prieš ir po tunelio renovacijos [9]

Vertinant absoliučias reikšmes, oro užterštumas azoto oksidais, po renovacijos tunelyje, sumažėjo 23 %, tunelio viduryje duomenys gauti kur kas aukštesni (sumažėjimas nuo 51 iki 64%) tačiau tunelio galuose situacija skirtinga dėl eismo intensyvumo skirtumo, oro cirkuliacijos. Tačiau įrodytas medžiagos efektyvumas, šiai dienai tunelis pilnai renovuotas naudojant pasirinktą taršos mažinimo technologiją [9].

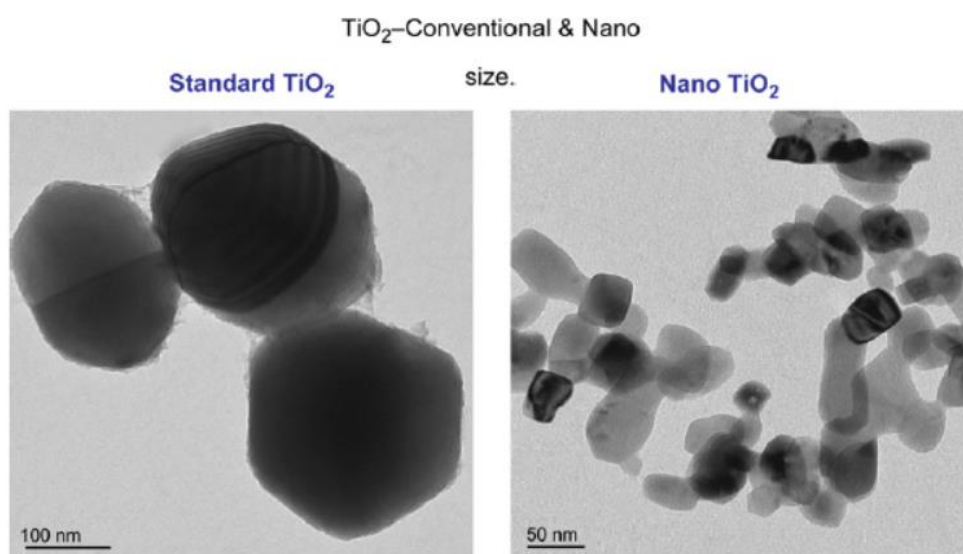
Panašų bandymą tais pačiais 2007 metais atliko mokslininkai Maggos T. Bartzis JG, Liakou M, Gobin C. Požeminėje automobilių stovėjimo aikštelėje. Stovėjimo aikštelės lubos buvo nudažytos dažais su baltais akrilinais dažais, kurių sudėtyje buvo TiO₂. Uždarytoje aikštelėje buvo užvesti automobiliai ir pasiekus pastovų oro užterštumo rodiklį, buvo 5 valandoms įjungtos ultravioletinių spindulių lempos. Įvykusi fotokatalizės reakcija, oro užterštumą NO ir NO₂ dujomis sumažino atitinkamai 19 ir 20% [26],[27].

Mokslininkai N.S. Allen, M. Edge, J. Verran, 2008 m. Didžiojoje Britanijoje taip pat nemažai tyrinėjo katalizuojančių dažų paviršių ir jų naudą aplinkai. Dažų plėvelės tyrinėjimai parodė aiškų atsiribojimą tarp nano dalelių ir pigmentinio TiO₂ dažų sudėtyje. Modelių bandymai atlikti remiantis 2-propanolio oksidacija ir hidroksilo analize leido nuspėti pigmento aktyvumą, bet tiksli koreliacija ne visuomet egzistuoja realiame gyvenime.



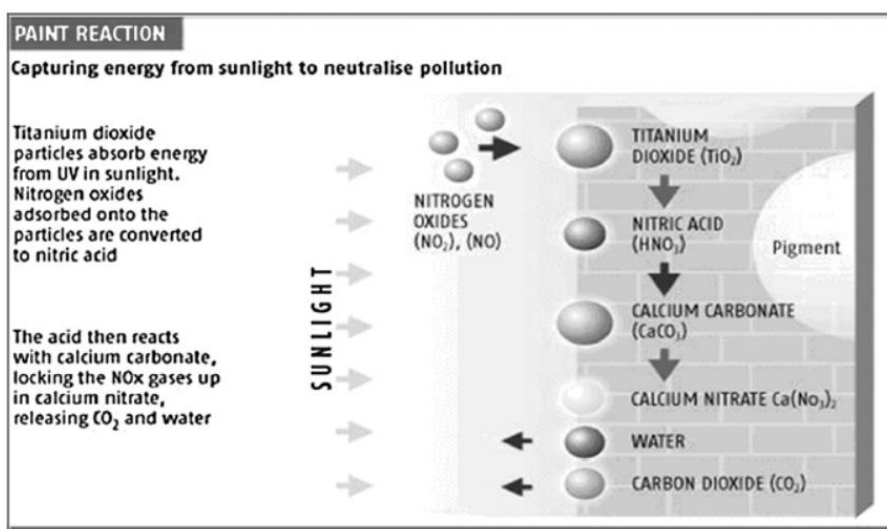
pav. 12 Cementinių dažų paviršius be (kairėje) ir su titano dioksido priedu (dešinėje). Nuotrauka atlikta Italijoje, 3 mėnesiai nuo tunelio eksploatavimo pradžios. [10]

Bandymais nustatyta, jog antibakteriniams paviršiams, nano dalelės yra veiksmingos ten kur pigmentai yra neefektyvūs. Pastebėta, jog antibakterinis nano dalelių pigmento aktyvumas yra atvirkščiai proporcingas dalelių dydžiui. Aukštesnėje temperatūroje pastebėtas pigmentų kalcinavimasis, todėl, su mažiau struktūrinių defektų, yra labiau aktyvūs, nes defektai elgiasi kaip rekombinacijos centrai elektronams. Šie bandymai rodo gerus rezultatus mažinant grybelių augimą ant sienų ir stogo dangos naudojant dažus, kurių sudėtyje randama nano dalelių titano dioksido.



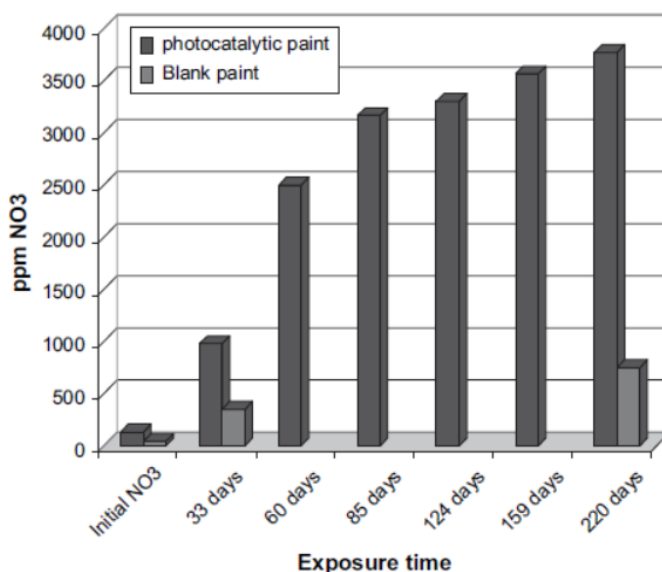
pav. 13 standartinio (kairėje) ir nano dalelių (dešinėje) titano dioksido palyginimas [10]

Taip pat tirtas dažų aktyvumas azoto oksidų konversijoje, veikiant UV šviesai, TiO_2 ir CaCO_3 dažų sudėtyje pagerina fotokatalizės efektyvumą. Šis efektyvumas siejamas su padidėjusiu dažų poringumu, sukurtu tiek titano dioksido, tiek kalcio karbonato. Deja, didesnis kiekis TiO_2 ir CaCO_3 įtakoja mažesnę dažų matricos patvarumą, taip pat mažina dažų plėvelės skaidrumą, kas didina absorbciją. Iš pozityvios pusės, pastebėta, jog didesni kiekiai TiO_2 ir CaCO_3 reaguotų su daugiau HNO_3 , nitratų junginiai būtų lengvai nuplaunami nuo dažų paviršiaus, o šie su lietaus vandeniu patekę į gruntą rodo gerus rezultatus augalų augimui.



pav. 14 aplinkos teršimo mažinimo schema naudojant TiO_2 [10]

Tankiai apgyventoje teritorijoje Londone, kur ypatingai intensyvus eismas, vienoje mokykloje buvo atliktas bandymas, mokyklos vidaus sienas nudažant dažais su fotokatalizuojančiais priedais. Rezultatai stebimi fiksuojant NO_3 susidarymą po NO_x sumažinimo fotokatalizės principu, lyginant zonas nudažytas su dažais su oro taršą mažinančiais priedais ir paprastais. Stebėjimai atlikti 220 dienų.



pav. 15 Susidariusių nitratų lygiai išmatuoti mokykloje Adligate, Londone [10]

Iš gautų rezultatų nustatyta jog kasdien NO_x dujų patalpose buvo pašalinta 4,5 g, skaičiavimai rodo, jog tai 10 000m³ oro, kuris kasdien buvo išvalomas, tai galima vertinti kaip 2000 kasdien pravažiuojančių automobilių tarša [10].

2.1.4. Normatyvinių dokumentų apžvalga

Apžvelgiant neasbestinių profiliuotųjų stogo lakštų mažinančių aplinkos taršą gamybą, gamybai naudojamas medžiagas, bei siekiant sužinoti kokias fizines, mechanines, chemines savybes gaminys turi atitikti, neapsieita be normatyvinių dokumentų apžvalgos. Pirmasis jų, supažindinantis su pačių fibrocementinių lakštų gaminimo ir naudojimo principu: LST EN 494:2012+A1:2016 „Profiliuotieji fibrocementiniai lakštai ir jungiamosios detalės. Gaminio techniniai reikalavimai ir bandymo metodai [11“.

Normatyviniame dokumente pateikiamos visos svarbiausios fibrocementinių plokščių techninės savybės, kurias turi tenkinti gaminami ir vartotojui pateikiami fibrocementiniai lakštai. Šiame Europos standarte nurodoma fibrocementinių plokščių klasifikacija pagal bangos aukštį ir mechanines charakteristikas, taip pat aprašomi skirtingi plokščių armavimo tipai [11].

Dar 1999 metais patvirtintas Lietuvos Respublikos aplinkos oro apsaugos įstatymas, kurio paskirtis nustatyti žmonių teises į švarų orą, apibūdina žmogaus pareigą savo veikla neteršti oro, taip nedarant žalos sau bei aplinkai, įstatyme nustatytos priemonės, kuriomis ribojama aplinkos tarša, reglamentuoja visuomeninius santykius aplinkos oro apsaugos ir kokybės valdymo srityse [12]. Šio įstatymo pagrindu, 2019 metų balandžio 17 dieną, Lietuvos Respublikos Vyriausybės patvirtintas nutarimas Nr. 371 dėl nacionalinio oro taršos mažinimo plano patvirtinimo. Plano priežiūros vykdymas pavestas Lietuvos Respublikos aplinkos ministerijai. Sudaryto plano pagalba siekiama pasiekti oro kokybės lygį, dėl kurio nekiltų pavojus žmogaus sveikatai bei jį supančiai aplinkai. Vienas pagrindinių oro teršėjų - „azoto dioksidas gali dirginti plaučius ir mažinti atsparumą kvėpavimo takų infekcijoms, didinti vaikų susirgimų plaučių ligomis skaičių [13].“ Strategijoje išdėstyti Lietuvos pramonės sektoriai, kurių sukeliama aplinkos oro tarša turi būti mažinama, taip pat įvairių transporto priemonių, visuomenės elgsenos pokyčiai, paklausos valdymas, šildymo įrenginių keitimas, siekiant sumažinti žalingą poveikį aplinkai. Nustatytas programos tikslas būtent azoto oksidų kiekį iki 2020 metų sumažinti 48%, iki 2030 metų – 51% [13].

Ne ką mažiau temai aktualus dokumentas – „Europos parlamento ir tarybos direktyva 2008/50/EB „Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje“. Ši direktyva nustato priemones, kuriomis siekiama: suformuluoti ir nustatyti aplinkos oro kokybės tikslus, skirtus išvengti, užkirsti kelią arba sumažinti žalingą poveikį žmonių sveikatai ir visai aplinkai; vertinti aplinkos oro kokybę; gauti informaciją apie aplinkos oro kokybę, siekiant prisidėti prie kovos su oro tarša; užtikrinti visuomenės švietimą; palaikyti aplinkos oro kokybę; skatinti valstybių narių bendradarbiavimą, siekiant sumažinti aplinkos oro taršą [14]“.

lentelė 3 Pagal direktyvą 2008/50/EB „Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje“ nustatytos azoto dioksido ir azoto oksidų viršutinė ir apatinė riba 2008/50/EB [14]

	Valandos ribinė vertė žmonių sveikatai apsaugoti (NO ₂)	Metinė ribinė vertė žmonių sveikatai apsaugoti (NO ₂)	Metinis kritinis lygis augmenijos ir natūralių ekosistemų apsaugai (NO ₂)
Viršutinė vertinimo riba	70 % ribinės vertės (140 µg/m ³ , negali būti viršyta daugiau kaip 18 kartų per bet kuriuos kalendorinius metus)	80 % ribinės vertės (32 µg/m ³)	80 % kritinio lygio (24 µg/m ³)
Apatinė vertinimo riba	50 % ribinės vertės (100 µg/m ³ , negali būti viršyta daugiau kaip 18 kartų per bet kuriuos kalendorinius metus)	65 % ribinės vertės (26 µg/m ³)	65 % kritinio lygio (19,5 µg/m ³)

lentelė 4 Žmonių sveikatos apsaugos ribinės azoto dioksido vertės 2008/50/EB [14]

Azoto dioksidas			
1 valanda	200 µg/m ³ , negali būti viršyta daugiau kaip 18 kartų per kalendorinius metus	50 % 1999 m. liepos 19 d., sumažinant 2001 m. sausio 1 d. ir kas 12 paskesnių mėnesių vienodu metiniu procentiniu dydžiu, kad iki 2010 m. sausio 1 d. būtų pasiekti 0 %.	2010 m. sausio 1 d.
Kalendoriniai metai	40 µg/m ³	50 % 1999 m. liepos 19 d., sumažinant 2001 m. sausio 1 d. ir kas 12 paskesnių mėnesių vienodu metiniu procentiniu dydžiu, kad iki 2010 m. sausio 1 d. būtų pasiekti 0 %.	2010 m. sausio 1 d.

„2013 m. pabaigoje Europos Komisija pradėjo įgyvendinti Europos švaresnio oro programą, nustačiusi du pagrindinius uždavinius: atitiktį esamiems teisės aktams iki 2020 m. ir naujus oro kokybės tikslus laikotarpiui iki 2030 m. Pagrindinė teisinė priemonė tiems uždaviniams įgyvendinti yra persvarstyta Teršalų išmetimo nacionalinių ribų direktyva (ES) 2016/2284 [15], kurioje nustatomos griežtesnės išmetamų teršalų nacionalinės ribos penkiems pagrindiniams teršalams: sieros dioksidui, azoto oksidams, nemetaniniams lakiesiems organiniams junginiams, amoniakui ir smulkioms kietosioms dalelėms, siekiant sumažinti neigiamą jų poveikį aplinkai ir perpus sumažinti jų poveikį sveikatai, palyginti su 2005 m. Pagal šią direktyvą valstybės narės turi parengti nacionalines oro taršos kontrolės programas. Šia direktyva taip pat perkeliama taršos mažinimo iki 2020 m. įsipareigojimai, kuriuos ES ir jos valstybės narės prisiėmė pagal persvarstytą Jungtinių Tautų Europos ekonominės komisijos (UNECE) Tolimų tarpvalstybinių oro teršalų pernašų konvencijos Geteborgo protokolą dėl rūgštėjimo, eutrofikacijos ir pažemio ozono mažinimo [16]“.

Taip pat sudaryta „Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2015/2193“ [17], kurios veikimo pagrindu reguliuojamas ir vieno didžiausių oro teršėjų, vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių darbas. Direktyvoje nurodyti ribiniai kietųjų dalelių, sieros dioksido ir azoto oksidų kiekiai, siekiant sumažinti kenksmingą poveikį žmogaus sveikatai. Direktyva taikoma kurą deginantiesiems katilams, kurių nominalioji šiluminė galia 50MW ir didesnė, chemijos, energetikos, metalurgijos, atliekų tvarkymo pramonėse [18].

2.1.5. Titano dioksido žala sveikatai

„Kiekvienais metais vis plačiau naudojamos įvairios kilmės nanodalelės. Jos atveria naujas galimybes aukštesnės kokybės medžiagų gamybai. Tačiau dauguma nanodalelių yra biologiškai aktyvios. Jos gali prasiskverbti per ląstelių membraną sieneles iki jų branduolių ir patekti į smegenis, kepenis bei kitus gyvybiškai svarbius organus, sukeldamos toksinius poveikius sveikatai [21]“.

Titano dioksido panaudojimas mažinant aplinkos taršą įrodytas ne vienu atliktu bandymu, medžiaga tapo plačiai naudojama, rinkta siūlo ne vieną gaminį su fotokatalizuojančiu priedu. Tačiau mokslininkai pastebėjo, jog apsauginiai kremai nuo saulės, kurių sudėtyje vienas iš pagrindinių komponentų - titano dioksidas, teršia vandenį yra toksiškas žuvmis ir kitiems organizmams. Tyrimai buvo atlikti trijuose pietų Prancūzijos paplūdimiuose netoli Marselio. Atlikus paplūdimius lankančių poilsiautojų apklausą kaip dažnai jie tepasi kremu nuo saulės ir kaip dažnai maudosi vandenyje, buvo nustatyta, jog šiltojo sezono metu, dienos TiO_2 koncentracija yra nuo 15 iki 45 g/l. Skaičiuojant, kad vidutiniame apsauginiame kreme yra 5% titano dioksido ir vertinant, jog šalyje vieną nedidelį paplūdimį, sezono metu, aplanko apie 3000 poilsiautojų, gauname jog į vandenį kasdien patenka 1,7 kg titano dioksido. Tai yra vien 54 kg titano dioksido per 2 mėnesius, viename mažesniajame paplūdimyje [19].

Taip pat dėl galimai daromos žalos žmogui, buvo iškelta hipotezė dėl eksploatuojamų gaminių, kurių sudėtyje yra nanodalelių titano dioksido, toksiškumo. Belgijos kelių tyrimų centras atliko bandymus su grindinio trinkelėmis, kurios mažina aplinkos taršą Antverpene. Titano dioksidas, kuris naudojamas konkrečioms aplikacijoms, yra 15 nanometrų dydžio. Siekiant padidinti fotokatalizės efektą, TiO_2 aglomeruoja į didesnes molekules, kurių dydis 1,5 mikrometrai. Aglomeracijos procesas labai svarbus fotokatalizės reakciją vykdančio produkto efektyvumui. Šie aglomeratų produktai tampa „kempine“ su daug tuščių ertmių, šios ertmės padidina TiO_2 paviršiaus plotą, o į jas patekę teršalai suyra. Mokslininkai Jungtinėse Amerikos valstijose išsiaiškino, kad apie 700 nm aglomeratai plaučiuose skaidosi į mažesnes daleles, žinoma, betono mažiausia molekulė yra beveik dvigubai didesnė, toksiškos TiO_2 dalelės yra apribotos rišiklio cemento matricoje, tad priedas trinkelėse išliks.

Kiek kenksmingos yra nano dalelės labai priklauso nuo to, koku būdu jos pagamintos, kokios rūšies chemikalai naudojami joms išgauti, kas nanodalelių paviršiuje, nes visos dalelės skirtingos. Dauguma titano dioksido nanodalelių yra daugiau ar mažiau toksiškos. Sveikatai žalos nedaro tik tos, kurios išgaunamos bakterijų ar grybų pagalba, kas padaro dalelę inertiška. Šios dalelės nekelia grėsmės sveikatai dėl peptidų ir proteinų sluoksnio paviršiuje arba dėl galimai susidariusių kristalo defektų. Tačiau pagrindinis nanodalelių gavybos būdas – cheminiai procesai. Cheminių procesų metu išgaunant nanodalelių TiO_2 naudojama radiacija, kas medžiagos toksiškumą gali sustiprinti nuo 20 iki 40 kartų. Deja, tačiau gamintojai nėra įpareigoti nurodyti koku būdu išgautą titano dioksidą naudoja gaminiuose. Ši sritis mažai tirta ir mokslininkai dar negali pasakyti kas tiksliai vyks jei nano dalelių titano dioksido koncentracija atmosferoje išaugs, tačiau dėl konkrečių rezultatų nebuvimo, dėl medžiagos elgsenos laikui bėgant neprognozavimo, perspėjama šia medžiaga naudotis saikingai [20].

2. Tyrimų metodologija

Šiandienos moderniam vartotojui vis svarbesnis tampa tvaraus gyvenimo poreikis, prioritetu tampa ekologiškas gyvenimo būdas, tad vis dažniau atsigręžiama į aplinkos taršą ir jos mažinimą. Kasdien tobulėjanti statybos ir chemijos pramonė, šiandien gali pasiūlyti įvairių variantų aplinkos taršai mažinti. Viena iš alternatyvų – titano dioksido panaudojimas. TiO_2 – tai sintetinės kilmės mineralinis pigmentas, veikiamas UV spindulių, sudėtingos cheminės reakcijos – fotokatalizės metu, šalinantis kenksmingus aplinkoje tvyrančius azoto oksidus. Azoto oksidai (NO_x) – tai pramonės bei transporto išskiriamos žmogaus sveikatai pavojingos medžiagos, sukeliančios smogą bei rūgštų liūtų. Fotokatalizatorių, arba šiuo atveju titano dioksido panaudojimas statybos pramonėje išaugo ir po 2008 metais visose ES šalyse įsigaliojusios direktyvos 2008/50/EB „Dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje“, kuri reikalauja ženkliai sumažinti azoto oksidų kiekį ore. Ši direktyva paskatino naujų, ekologiškų statybinių medžiagų gamybą ir naudojimą.

Viena populiariausių fotokatalizuojančio titano dioksido panaudojimo formų – dažų gamyba. Dažai su TiO_2 , veikiami ultravioletinių spindulių, pasižymi savaiminiu nusivalymu bei aplinkos taršą mažinančiu poveikiu. Dažų efektyvumas tirtas atliekant penkis bandymus. Pirmojo bandymo metu tirtas dažų su mikrodalelių bei maisto pramonėje naudojamu titano dioksido priedu paviršiaus nusivalomumas. Antrojo bandymo metu paruošti fibrocementiniai lakštai nudažyti dažais su nanodalelių TiO_2 , specialiai bandymui suformuotoje kameroje, tirta gaminio savybė mažinti NO_2 koncentraciją ore. Trečiajam bandymui naudoti antrojo bandymo bandiniai, padengti teršalų sluoksniu, stebėtas paviršiaus nusivalomumas eksploatuojant gaminį. Ketvirtojo bandymo metu tirta dažų, naudotų antrajame bandyme, cheminė sudėtis, šis bandymas skirtas bandinių, su skirtingu kiekiu nanodalelių TiO_2 , mikroskopinėms nuotraukoms padaryti.

2.1. Pirmasis bandymas

Siekiant patikrinti TiO_2 savybę sukurti gaminio savaime nusivalantį paviršių ir įvertinti gaminio efektyvumo priklausomybę nuo titano dioksido tipo, panaudoto kiekio ir dažų maišymo būdo, pirmojo bandymo metu, 3 etapais, suformuota 14 bandinių. Paruošti bandiniai su skirtingu TiO_2 kiekiu, buvo laikomi UV spindulių kameroje, atitinkamai 27–31 ciklus. Specialiu plataus diapazono spalvų atspalvius fiksuojančiu prietaisu buvo stebėtas suformuotų bandinių spalvos kitimas.

Paruošti bandiniai buvo sutepti įvairaus tipo teršalais, tokiais kaip: žymeklis, lakas, gervuogė, šilauogė, arbata, žolė, avietė, aktyvioji anglis, burokėlis. Fiksuotas teršalų nusivalomumas: 1) bandinius veikiant tik ultravioletiniais spinduliais; 2) kartą per dieną, imituojant liūtų, gaminius nupilant vienodu kiekiu vandens.

Pirmojo bandymo metu, plataus diapazono spalvų atspalvius fiksuojančiu prietaisu, taip pat tirtas titano dioksido fototropiškumas – grįžtami spalvos pakitimai.

2.1.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai

Medžiagos:

- fibrocementiniai lakštai;
- emulsiniai fibrocementinių stogų lakštų dažai;
- maisto pramonėje naudojamas TiO_2 ;
- „Cristal“ firmos TiO_2 „TiONA 128“ (gaminyje 94–97 % gryno titano dioksido, 2–4 % aliuminio hidroksido ir 0,3–1 % cirkonio oksido (pH:7,5, virimo temperatūra – 2500–3000 °C, lydymosi temperatūra – 1800 °C, tūrinis tankis – 0,64–0,88 kg/l)).

Prietaisai:

- ultragarsinis dispergatorius;
- didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas;
- teptukas;
- svarstyklės;
- ultravioletinių spindulių lempos.

2.1.2. Bandymo eiga

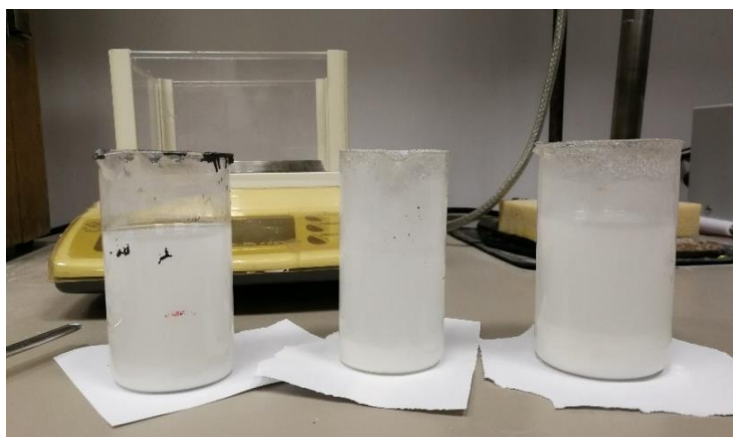
I etapas

Nuspręsta titano dioksidą „TiONA 128“ dar labiau pasmulkinti, siekiant gauti dar mažesnes nanodaleles, kurios, pasak literatūros šaltinių, turėtų efektyviau veikti gaminyje. TiO_2 smulkinimui pasirinktas būdas ultragarsu, tad suformavome 3 ruošinius (2 po 3 g, 1 su 5 g TiO_2). Miltelius išmaišėme vandenyje ir į paruoštas kolbas įstatėme ultragarsinį dispergatorių.



pav. 16 Titano dioksido smulkinimas pasitelkiant ultragarsą

Kiekvieną iš bandinių ultragarsu, 63,25 kJ ,veikėme po 5 minutes.



pav. 17 Ultragarsu smulkintas TiO_2

Toks pats principas taikytas maisto pramonei naudoti skirtam titano dioksidui, paruošta 3 gramai medžiagos, sumaišyta su vandeniu ir taip pat ultragarsu, tokia pat jėga, veikta 5 minutes. Įdomu tai, jog šis titano dioksidas po smulkinimo gerokai greičiau nusėdo ant stiklinio indo dugno, nei prieš tai smulkinta medžiaga.

Visi bandiniai po smulkinimo sudėti į kaitinimo krosnelę, kur veikiant 110 °C temperatūrai buvo išgarinamas vanduo.



pav. 18 Išdžiovintas bandinys

Bandymo esmė – įsitikinti TiO_2 veiksmingumu, tad su gamintojo pateikiamais dažais sumaišytas skirtingas kiekis, po smulkinimo gautų TiO_2 . Dėl informacijos apie tikslią dažų sudėtį trūkumo, nutarta, jog tikrąją dažų dalimi vertinsime 50 % nuo bendros dažų masės.

Pirmojo bandinio paruošimui, vadovaujantis panašių eksperimentų praktika, nuspręsta katalizuojančio priedo įmaišyti 9 % nuo pusės dažų masės, kad dažai mišinyje geriau pasiskirstytų nuspręsta masę maišyti pasitelkiant ultragarsinį dispergatorių.

Pagrindiniai dydžiai:

- maišymui naudota dažų masė – 32,909 g.;
- sąlyginė dažų masė (50 %) – 16,454 g. ;
- 9 % TiO_2 teoriškai – 1,4809 g. ;
- 9 % TiO_2 įdėta – 1,644 g. (≈ 10 %);
- nenudažyto banguotojo lakšto masė – 158,275 g.;
- nudažyto banguotojo lakšto masė – 161,271 g. ;
- sunaudota dažų – 2,996 g.

Gautais dažais nudažytas bandinys paliekamas nudžiūti.

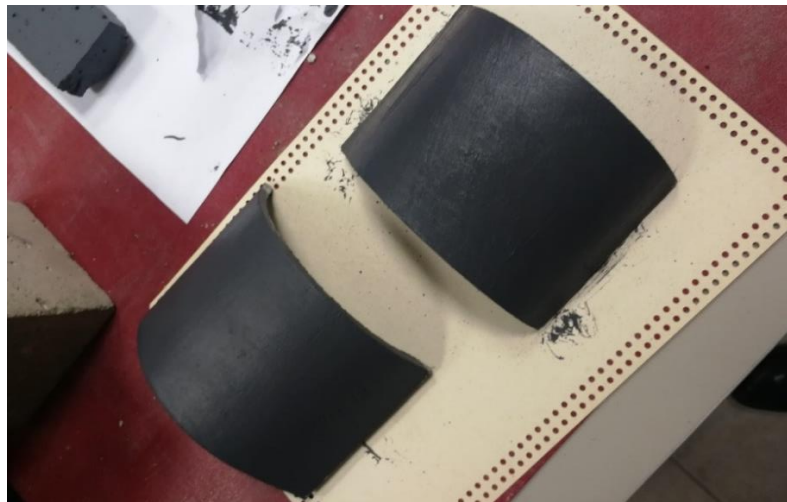
Antrojo bandinio paruošimui nuspręsta turimus TiO_2 miltelius su dažais sumaišyti emulsijos pavidalu, t. y., sumaišytus su vandeniu, o ant bandinio dažus su titano dioksidu tepti tik išmaišytus teptuku.

Pagrindiniai dydžiai:

- maišymui naudota dažų masė – 32,909 g.;
- vandens sumaišymui su TiO_2 masė – 19,637 g. ;
- TiO_2 masė 1,292 g. (6,17 % vandenyje, 7,85 % iš dalies nuo dažų masės);

- nudažyto banguotojo lakšto masė – 154,398 g.;
- nudažyto banguotojo lakšto masė – 157,730 g. ;
- sunaudota dažų – 3,332 g.

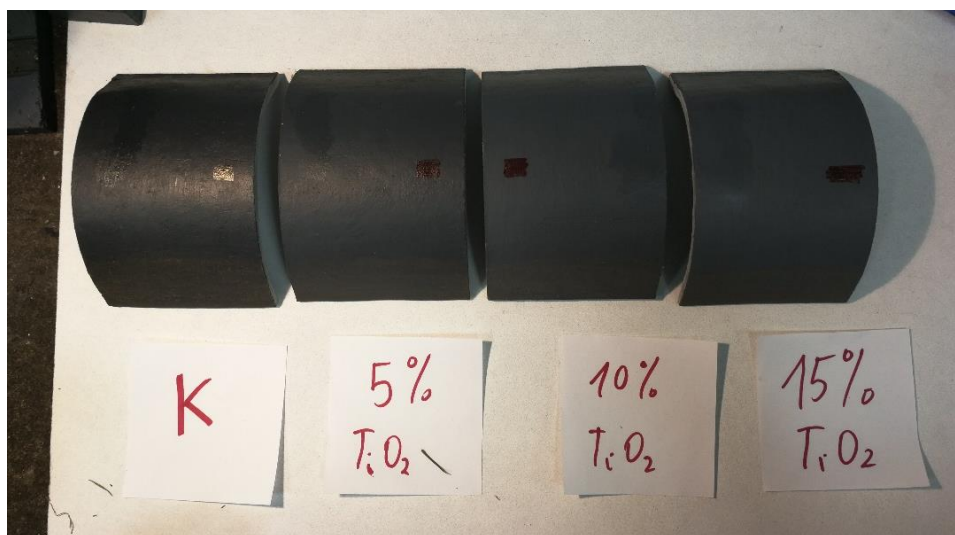
Nudažyti bandiniai palikti nudžiūti.



pav. 19 Džiovinami bandiniai

II etapas

Paviršiaus nusivalymo bandymui paruošti dar 4 bandiniai, kurių dažų sudėtyje: 5 %, 10 %, 15 % nesmulkinto titano dioksido, ir vienas bandinys kontrolinis, be pridėtinio TiO₂. Bandymui taip pat naudojami 2 bandiniai, aprašyti pirmajame etape.



pav. 20 Paruošti bandiniai

Paruošti ir išdžiovinami bandiniai nudažyti cheminio pavidalo žymekliu bei laku buvo patalpinti į ultravioletinių spindulių kamerą, tačiau po 4 ciklų šio tipo „teršalų“ nusivalomumo nepastebėta. Nutarta, jog bandinius verta padengti teršalais, natūraliai susidaranciais aplinkoje, tad pasirinkta stipria spalva pasižymintys produktai: arbatos ekstraktas, žolė, gervuogė, šilauogė bei avietė. Visais

šiais produktais padengtas bandinių paviršius paliekamas nudžiūti, vėliau, spalvos nustatymo prietaisu nustatomas kiekvieno bandinio ir ant jo esančių „teršalų“ spalvos kodas.



pav. 21 Nudažyti bandiniai ir plataus diapazono prietaisas spalvos kodui nustatyti

lentelė 5. Suformuotų bandinių spalvų kodai, po 0–4 ciklų UV kameroje

Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6
TiO ₂ kiekis dažuose	9 %	8 %	0 %	5 %	10 %	15 %
Maišymo būdas	Ultragarsu	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku
Bandinys	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 6005 - R80B
Gervuogė	S 8005 - R20B	S 8005 - R20B	S 8005 - R20B	S 8005 - R20B	S 7010 - R30B	S 7010 - R30B
Šilauogė	S 8000 - N	S 8000 - N	S 8005 - R50B	S 7502 - R	Nenustatė	S 7005 - R50B
Avietė	7010 - R30B	7020 - R10B	S 8010 - R10B	S 7010 - R30B	S 7010 - R30B	S 6020 - R30B
Arbata	S 8000 - N	S 7500 - N	S 8000 - N	S 7500 - N	S 7500 - N	S 7000 - N
Žolė	Nenustatė	S 7502 - G	S 8000 - N	S 7005 - B20G	S 6502 - N	S 6502 - B
Žymeklis*	-	-	S 8502 - R	S 8010 - Y90R	S 7502 - R	S 7502 - R
Lakas*	-	-	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7005 - R80B	S 7005 - R80B
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	0	0	0-4	0-4	0-4	0-4

* Bandiniai su lako ir žymeklio dėmėmis kameroje praleidę 4 ciklus.

Pastebėjimai: bandiniai su pridėtinu TiO₂ pašviesėjo, lyginant su kontroliniu bandiniu, aparatas didelio spalvų skirtumo neužfiksavo, tačiau akimis skirtumas aiškiai matomas.

Paruošti ir išdžiūvę gaminiai dedami į ultravioletinių spindulių kamerą, kurioje palaikoma 21 °C temperatūra ir 60 % oro drėgnumas.

III etapas

Šio etapo užduotis paruošti dar keletą bandinių nudažytų smulkintu maistiniu ir pramoniniu TiO₂, siekiant palyginti gaunamus paviršiaus nusivalomumo rezultatus, bei įvertinti koks kiekis titano dioksido gaminyje veiks efektyviausiai.

Dažais su pramoniniu titano dioksidu „TiONA 128“, (dažai maišyti naudojant ultragarsinį dispergatorių) padengėme bandinius, kurių sudėtyje buvo: 6, 9, 12, 15, 18% minėtos medžiagos. Išdžiovinus bandinius nustatyti jų spalvos kodai. Siekiant imituoti išorėje galinčius susidaryti teršalus, panaudota anglis bei burokėlis, kurių spalva taip pat įvertinta kodu. Atitinkamai tuos pačius veiksmus atlikome ir su bandiniais, nudažytais dažais, kurių sudėtyje įmaišyta maistinio, smulkinto ultragarsu, TiO₂. Pastarųjų bandinių mažiau – 2: su 4,5 ir 9% titano dioksido.

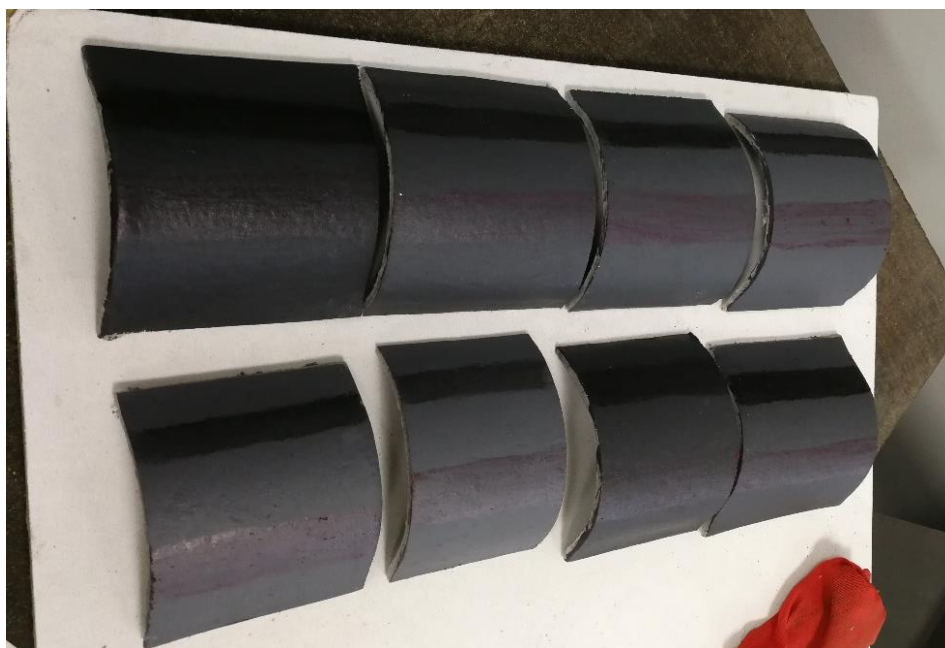
Taip pat kodais įvertinti praėjusio etapo bandiniai, kurie ultravioletinių spindulių kameroje 21°C temperatūroje ir ≈60% oro drėgmėje išbuvo 3 ciklus. Išėmę bandinius iš kameros pastebėjome ryškius skirtumus, bandinių paviršius buvo gerokai šviesesnis. Nuspręsta imituoti lietaus poveikį, tad bandiniai nulieti nedideliu kiekiu (apie 20 ml) vandens ir dar vienam ciklui įdėti į UV kamerą.

lentelė 6. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 3-7 ciklų UV kameroje.

Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6
TiO ₂ kiekis dažuose	9%	8%	0%	5%	10%	15%
Maišymo būdas	Ultragarsu	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku
Bandinys	S 7005 - R50B	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7005 - R80B	S 6005 - R80B
Gervuogė	S 7502 -B / S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 8000 - N	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B
Šilauogė	S 7005 - R50B	S 7502 - B	S 8000 - N	S 7500 - N	S 7005 - R50B	S 6502 - B
Avietė	S 8000 - N	S 7500 - N/ S 8000 - N	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 6502 - B
Arbata	S 7500 - N	S 7502 - R	S 8000 - N	S 7500 - N	S 7000 - N	S 7000 - N
Žolė	S 7010 - R50B	S 7502 - B	S 8000 - N	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 6502 - B
Žymeklis	-	-	S 8502 - R	S 8010 - Y90R	S 7020 - R	S 7020 - R
Lakas	-	-	Neliko	Neliko	Neliko	Neliko
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje'	3	3	3-7	3-7	3-7	3-7

lentelė 7. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai.

Bandinio nr.	7	8	9	10	11	12*	13*	14
TiO ₂ kiekis dažuose	6%	9%	12%	15%	18%	4,5%	9%	0%
Maišymo būdas	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Tep-tuku
Bandinys	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7005 - R80B	S 6005 - R80B	S 6005 - R80B	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7502 - B
Anglis	S 8500 - N	S 8500 - N	S 8000 - N	S 7502 - B	S 7502 - B	S 8500 - N	S 8500 - N	S 8500 - N
Burokėlis	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 7010 - R50B	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 7010 - R50B	S 7005 - R50B	S8005 - R50B
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	0	0	0	0	0	0	0	0



pav. 22 III etapo bandiniai: kontrolinis, 6%, 9%, 12%, 15%, 18% su pramoniniu TiO₂, 4,5% ir 9% su maistiniu TiO₂, nusakyta eilės tvarka.

Visi pirmojo ir antrojo etapų 14 bandinių dar 17 ciklų patalpinami UV kameroje.

lentelė 8. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 20-24 ciklų UV kameroje.

Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6
TiO ₂ kiekis dažuose	9%	8%	0%	5%	10%	15%
Maišymo būdas	Ultragarsu	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku
Bandinys	S 7502-B	S 7502-B	S 7502-B	S7005-R50B	S7005-R50B	S6005-R80B
Gervuogė	S 7005-N	S8005-R20B	S 8500-N	S 8000-N	S 7502-R	S 7000-N
Šilauogė	S 8000-N	S 8005-R20B	S 8005-R20B	S 8000-N	S 8005-R20B	S 7500-N
Avietė	8000-N	S 8000-N	S 8005-R80B	S 8502-Y	8000-N	7502-R
Arbata	S 7502-B	S 7500-N	S 7500-N	S 7500-N	S 7500-N	S 7005-R80B
Žolė	S 7502-B	S 7502-B	S 7502-B	S 7005-R50B	S 7500-B20G	S 6502-B
Žymeklis	-	-	S 8005-R20B	S 8005-Y80R	S 7020-R	S 7020-R
Lakas	-	-	Neliko	Neliko	Neliko	Neliko
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	20	20	20-24	20-24	20-24	20-24

lentelė 9. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai po 17 ciklų UV spindulių kameroje.

Bandinio nr.	7	8	9	10	11	12*	13*	14
TiO ₂ kiekis dažuose	6%	9%	12%	15%	18%	4,5%	9%	0%
Maišymo būdas	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Teptuku
Bandinys	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 6005 - R80B	S 6005 - R80B	S 7502 - B	S 7502 - B	S 7502 - B
Anglis	S 8500 - N	S 8000 - N	S 8000 - N	S 7502 - B	S 7502 - B	S 8500 - N	S 8500 - N	S 8500 - N
Burokėlis	S 7005 - R50B	S 7005 - R50B	S 6502 - B	S 7005 - R50B	S 6005 - R80B	S 7502 - B	S 7005 - R50B	S 7502 - B
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	17	17	17	17	17	17	17	17

Paskutinėje pirmojo bandymo dalyje nuspręsta imituoti mūsų šalyje vyraujančią kontraversišką klimatą, kuomet kasdien stogus plauna lietus. Tad 7 dienas kasdien bandinius nusprendėme nupilti valdeniu (20 ml) ir vėl patalpinti į ultravioletinių spindulių kamerą. Prietaisu nustatyti spalvos kodai:

lentelė 10. II etapo suformuotų bandinių spalvų kodai, po 27-31 ciklų UV kameroje.

Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6
TiO ₂ kiekis dažuose	9%	8%	0%	5%	10%	15%
Maišymo būdas	Ultragarsu	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku	Teptuku
Bandinys	S 7502-B	S 7502-B	S 7502-B	S 7502-B	S 7005-R50B	S 6005-R80B
Gervuogė	S 7502-B	S 7502-R	S 7502-R	S 7502-B	S 7502-R	S 7000-N
Šilauogė	S 7500-N	S 7502-B	S 8000-N	S 7502-B	S 7500-N	S 6502-B
Avietė	7500-N	S 7500-N	S 8005-R80B	S 7500-N	S 7005-R50B	S 6005-R80B
Arbata	Neliko	Neliko	S 8000-N	S 7502-B	S 7500-N	S 6502-B
Žolė	Neliko	Neliko	S 7502-B	S 7502-B	S 7005-B20G	S 7005-R80B
Žymeklis	-	-	S 8005-Y80R	S 8005-Y80R	S 7020-Y90R	S 7010-R10B
Lakas	-	-	Neliko	Neliko	Neliko	Neliko
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	27	27	27-31	27-31	27-31	27-31

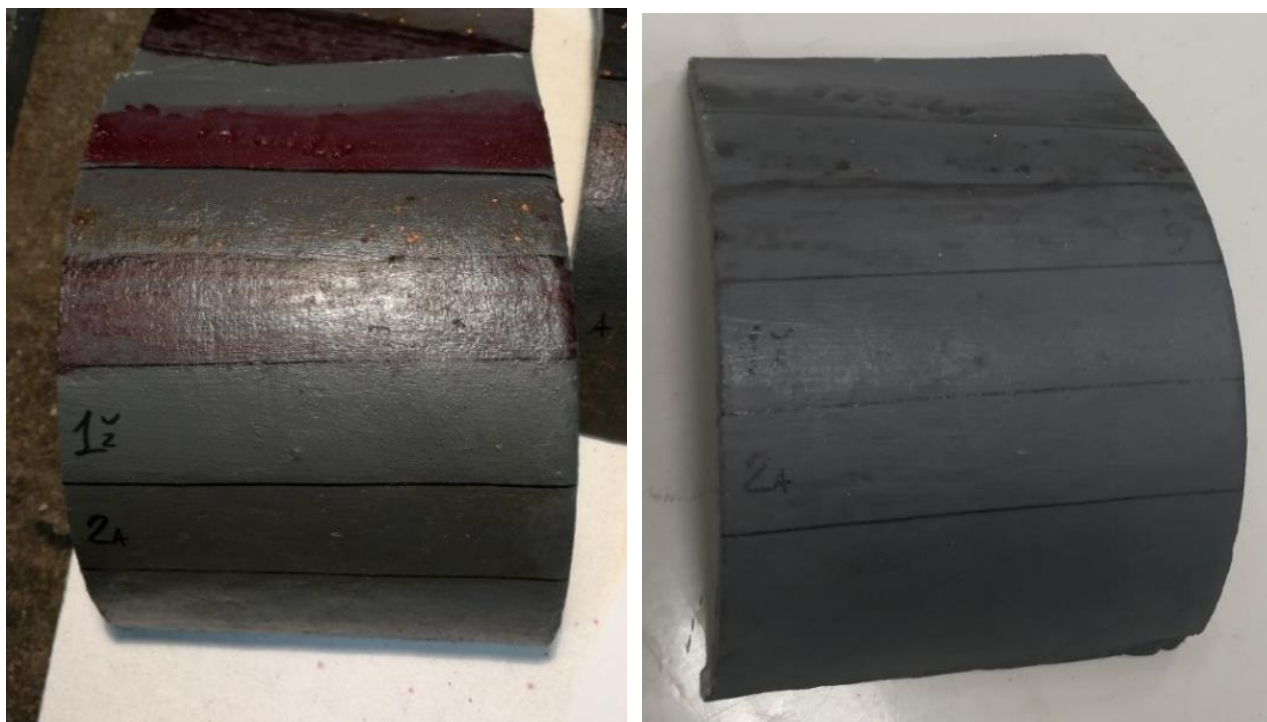
lentelė 11. III etapo suformuotų bandinių spalvų kodai po 24 ciklų UV spindulių kameroje.

Bandinio nr.	7	8	9	10	11	12*	13*	14
TiO ₂ kiekis dažuose	6%	9%	12%	15%	18%	4,5%	9%	0%
Maišymo būdas	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Ultra-garsu	Teptuku
Bandinys	S7502-B	S 7005-R50B	S 7005-R50B	S 6502-B	S 6005-R80B	S 7005-R50B	S 7502-B	S 7005-R50B
Anglis	S8500-N	S 8000-N	S 8000-N	S 7502-B	S 7502-B	S 8000-N	S 8000-N	S 8000-N
Burokėlis	S7005-R80B	S 7005-R50B	S 6502-B	S 6005-R80B	S 6005-R80B	S 7005-R20G	S 7005-R80B	S 7500-N
Ciklų kiekis praleistas UV spindulių kameroje	24	24	24	24	24	24	24	24

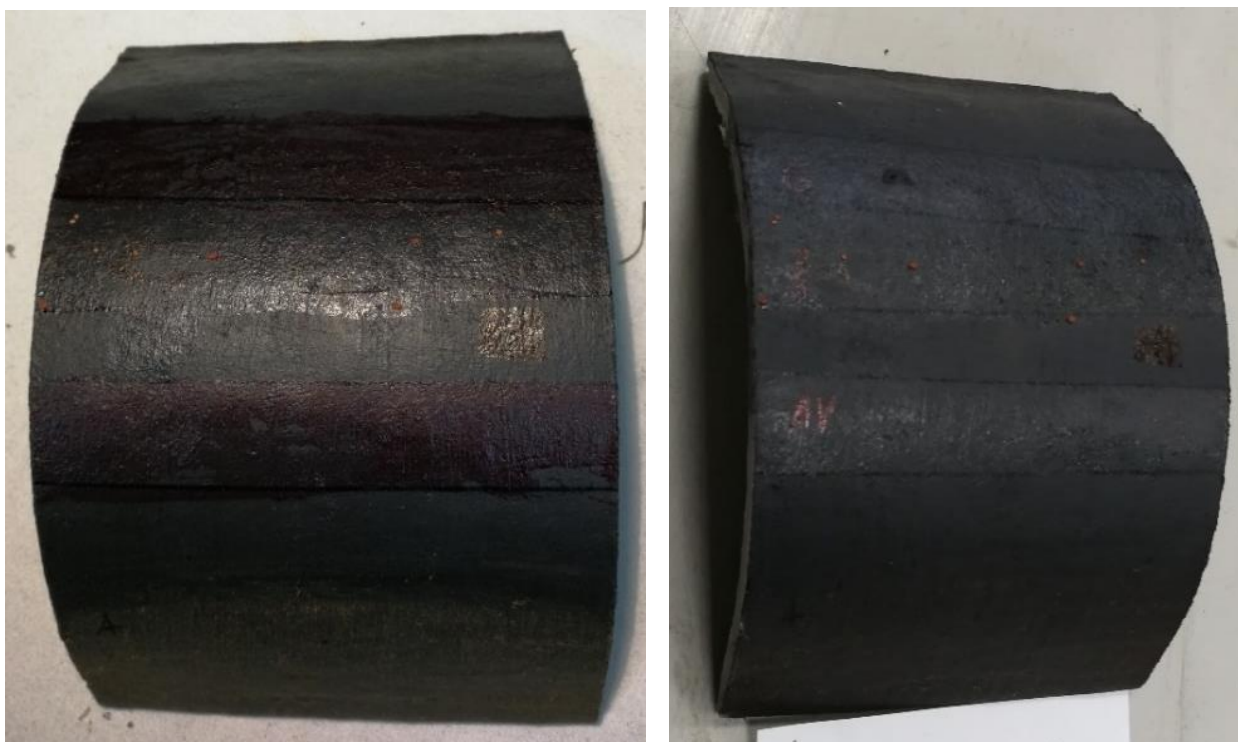
Po bandymo ištirta ar TiO_2 fototropiškas (fototropija - grįžtami spalvos pakitimai, būdingi titano dioksidui, anatazo gardelė), tad atlikus nusivalomumo bandymą imituojant lietu, sausi, ultravioletinės spinduliuotės paveikti bandiniai įdėti į dėžę ir laikyti tamsoje 24 valandas. Prieš ir po bandinių įdėjimo į dėžę nustatyti spalvos kodai. Pakitimų nepastebėta, galima daryti išvadą, jog dažai ne fototropiški.

2.1.3. Pirmojo bandymo apibendrinimas

Eksperimento metu atlikti bandymai su titano dioksidu, naudojamu maisto pramonėje ir mikrodalelių. Bandymo metu tirtas paviršiaus nusivalomumas, bandinius padengus įvairiais organiniais ir neorganiniais teršalais. Iš viso bandiniai ultravioletinių spindulių kameroje praleido 27-31 ciklus. Geriausius rezultatus nusivalomumo klausimu rodė 9% (bandinys nr. 1) bandinys maišytas ultragarsu, tačiau pridėtas TiO_2 ženkliai pakeitė bandinio spalvą. Žinoma, gerus rezultatus parodė ir aukštesnio procento TiO_2 sudėties dažai, tačiau dėl neryškaus skirtumo, nuspręsta, jog optimaliausias variantas, dažų sudėtyje naudoti apie 9-12% titano dioksido, maišymą pasirinkti mechanišką. Bandymo metu nustatyta, jog naudotas titano dioksidas nėra fototropiškas.



pav. 23 Pirmasis bandinys: 9% TiO_2 (maišyta ultragarsu), prieš ir po bandymo.



pav. 24 Trečiasis – kontrolinis bandinys: 0% TiO_2 , prieš ir po bandymo.

2.2. Antrasis bandymas

Šio bandymo esmė įsitikinti nano TiO₂ veiksmingumu, įvertinti jo pranašumą lyginant su paprastu ar maistiniu titano dioksidu, įvertinti jo gebėjimą mažinti aplinkos taršą, sukurti gaminiui savaime nusivalantį paviršių. Įvertinti ar pridėdamas nanodalelių titano dioksidas nedaro neigiamos įtakos gaminio eksploatacijai, ar nepakinta gaminio fizinės savybės.

Gaminio dažymu antrojo bandymo metu siekta atkartoti dažymo technologinį procesą, įvertinti ar bus galima išvengti nukrypimų nuo stogo lakštų gamybos technologijos. Bandinius nutarta ruošti dviem būdais: abu gaminio sluoksnius dažyti dažais turinčiais nano TiO₂ priedą bei, siekiant sumažinti TiO₂ sąnaudas, tik baigiamuoju sluoksniu gaminį dažyti dažais su TiO₂.

2.2.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai.

Medžiagos:

- fibrocementiniai lakštai;
- emulsiniai fibrocementinių stogų lakštų dažai;
- nanodalelių TiO₂ (degussa p25, TiO₂ >99,9%, APS:25 nm, anastase – 80%, rutile – 20%)
- azoto rūgštis (65%)
- varis 0,006g
- stiklo atraižos 2x7 cm.

Prietaisai:

- ultragarsinis dispergatorius;
- didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas;
- teptukas;
- svarstyklės;
- ultravioletinių spindulių lempos.
- prietaisas matuojantis NO₂ koncentraciją
- ventiliatorius






2.2.2. Bandinių formavimas

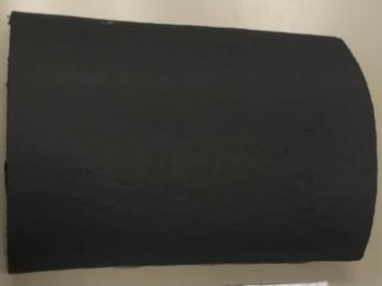

Pirmasis bandymo etapas, paruošti mažus, patogaus tirti dydžio bandinius, atpjaunant juos nuo jau, gamybos technologinėje linijoje, suformuoto gaminio. Siekiant atkartoti beasbesčių stogo lakštų gamybos technologiją, atpjauti bandiniai nuvalomi šepečiais, siekiant panaikinti ant jų susikaupusias dulkes ar kitus paviršiaus nelygumus. Paruošti, įvairaus dydžio, fibrocementiniai lakštai, 7 bandiniai, talpinami į 60°C įkaitintą krosnelę, kur, kaip ir technologinėje linijoje, yra pašildomi tam, jog pirmasis dažų sluoksniu geriau įsigertų į gaminį.

Pirmuoju sluoksniu 4 iš 7 bandinių nudažomi dažais be pridėtinio TiO₂, likę bandiniai dažomi dažais, kurių sudėtyje: 3,6,9 procentai nano dalelių titano dioksido. Dažų maišymas vykdomas mechaniškai, naudojant specialų ultragarsinį dispergatorių.

Pirmajam dažų sluoksniui išdžiūvus, tepamas sekantis, viršutinis sluoksniu. Šiuo etapu vienas bandinys formuojamas kaip kontrolinis: jo pirmasis ir antrasis sluoksniu be pridėtinio TiO₂. Kiti bandiniai dažomi atitinkamai su 3%, 6%, 9% nano titano dioksido priedu. Dažymas vykdomas kambario temperatūroje, apie 20°C, teptuku, nudažyti bandiniai paliekami džiovinimui.

lentelė 12. Suformuoti bandiniai

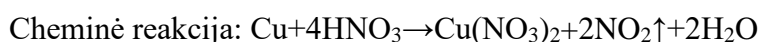
Bandinio nr.	1 sluoksnis, pridėtinis TiO ₂ ,%	2 sluoksnis, pridėtinis TiO ₂ ,%	Dažų svoris ant bandinio, g	Spalvos kodas	Bandinys
1	0%	6%	6.017	S 7502-B	
2	0%	9%	5.328	S 7502-B	
3	3%	3%	6.4	S 7502-B	
4	6%	6%	7.363	S 7502-B	
5	9%	9%	8	S 7502-B	

Bandinio nr.	1 sluoksnis, pridėtinis TiO ₂ ,%	2 sluoksnis, pridėtinis TiO ₂ ,%	Dažų svoris ant bandinio, g	Spalvos kodas	Bandinys
6	0%	3%	8.5	S 7502-B	
7	0%	0%	5.5	S 8000-N	

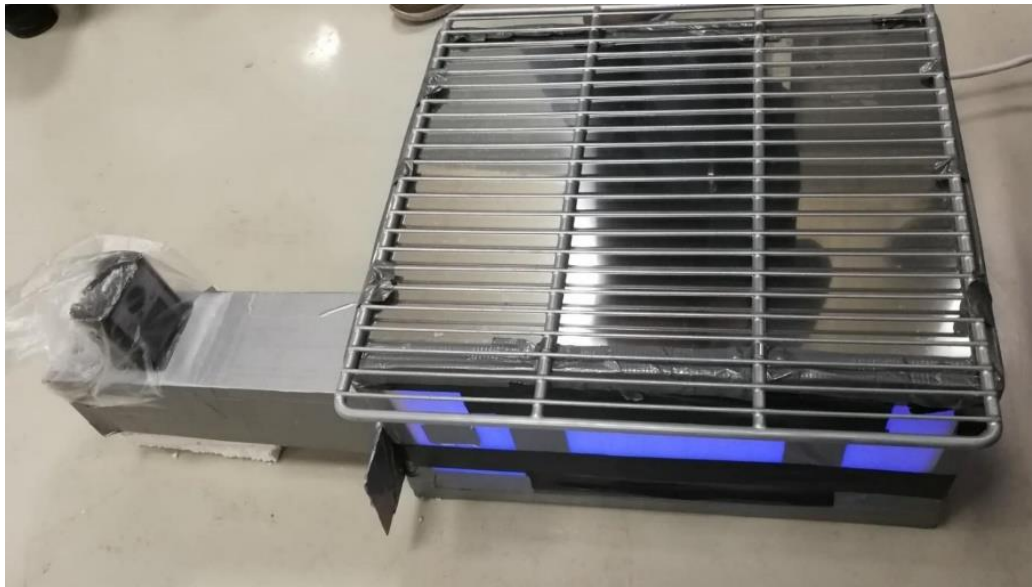
Pastebėjimai: Maišant dažus, su pridėtinu titano dioksidu, ultragarsiniu dispergatoriumi, dažų konsistencija tapo gerokai tirštesnė. Lyginant su pirmuoju bandymu, lakštus buvo sunkiau padengti dažų sluoksniu. Nudažyti gaminiai įgavo matinį paviršių, tačiau spalva pakito nežymiai.

2.2.3. NO₂ koncentracijos mažinimo tyrimas

Suformuotoje bandymų kameroje su integruotomis UV spindulių lempomis, ventiliatoriumi bei prietaisu NO₂ koncentracijai matuoti, atlikti pirmieji bandymai, kurių metu stebėtas kenksmingų NO₂ dujų koncentracijos kitimas tuščioje kameroje. NO₂ dujos susidaro įvykus cheminei reakcijai, kurios metu reaguoja azoto rūgštis su variu.



Dėl sąlyginai nedidelio kameros tūrio bei galimų didelių NO₂ koncentracijų kameroje, prietaisas kenksmingų dujų koncentracijai matuoti, įmontuojamas specialiai suformuotame tunelyje su sklende, siekiant apsaugoti prietaisą nuo pažeidimų. Pagal cheminę reakciją atlikus skaičiavimus, su bandymams naudojamu vario gabalėliu (0,006g), kenksmingų NO₂ dujų koncentracija kameroje turėtų pasiekti 24 ppm.

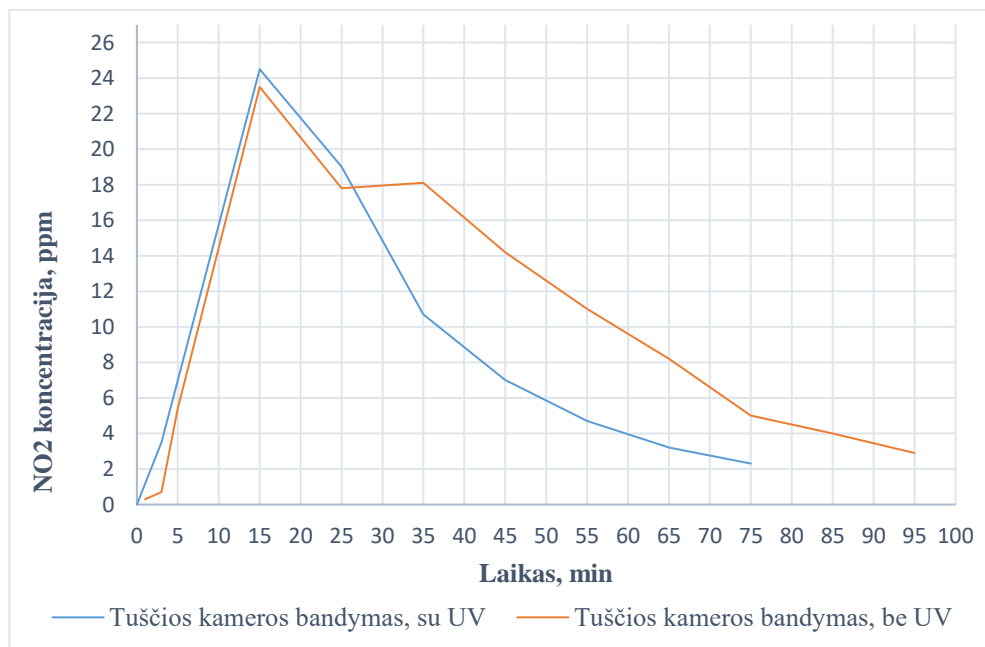


pav. 25 Suformuota kamera NO₂ koncentracijos tyrimui

Pirmojo bandymo metu stebėtas NO₂ koncentracijos kitimas tuščioje kameroje su išjungtomis ultravioletinių spindulių lempomis. Antrojo bandymo metu, UV spindulių lempos buvo įjungtos.

lentelė 13. Tuščios kameros bandymai: 1. kai ultravioletinių spindulių lempos išjungtos; 2. UV spindulių lempos įjungtos

	Laikas, min	0	1	2	3	4	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
1		0	0.3	0.5	0.7	3.1	5.4	23.5	17.8	18.1	14.2	11	8.2	5	4	2.9
2		0			3.5			24.5	19	10.7	7	4.7	3.2	2.3		



pav. 26 Tuščios kameros NO₂ koncentracijos mažėjimas su ir be UV

Iš grafiko matome, jog ultravioletiniai spinduliai įtakoja greitesnę cheminės reakcijos eigą, kenksmingų dujų koncentracija mažėja ženkliai greičiau.

Atlikus bandymus su tuščia kamera, tiriami paruošti bandiniai.

lentelė 14. 7 bandinių NO₂ koncentracijos kitimas UV spindulių kameroje, ppm

Ban- dinio nr.	Laikas, min	0	1	2	3	4	5	15	25	35	45	55	65	75	85
1		0.8	4.1	7	12.1	15.3	19.6	28.6	17	10.3	6.7	5	4	3.4	2.9
2		0	1.8	3	4.3	5.6	6.6	21	17.1	12.6	8.8	6.2	4.9		
3		1.6	2.2	2.7	2.9	3.2	3.4	10.8	16	15.1	12.7	10.3	8.9		
4		0.7	3.1	3.3	3.6	4.3	5.4	16.1	18.5	15.9	14.3	12	10.7	9.4	8.3
5		0	5.4	6.6	7	7.9	8.6	21.3	16.6	9.5	7	5.6	4.9	3.9	3.4
6		0	2.9	3.9	5.2	8.3	10.2	16	12	6.5	4.7	2.3	1.8		
7		0	2.8	3.7	5.9	8.1	11.9	17	8.8	5.4	3	1.4			

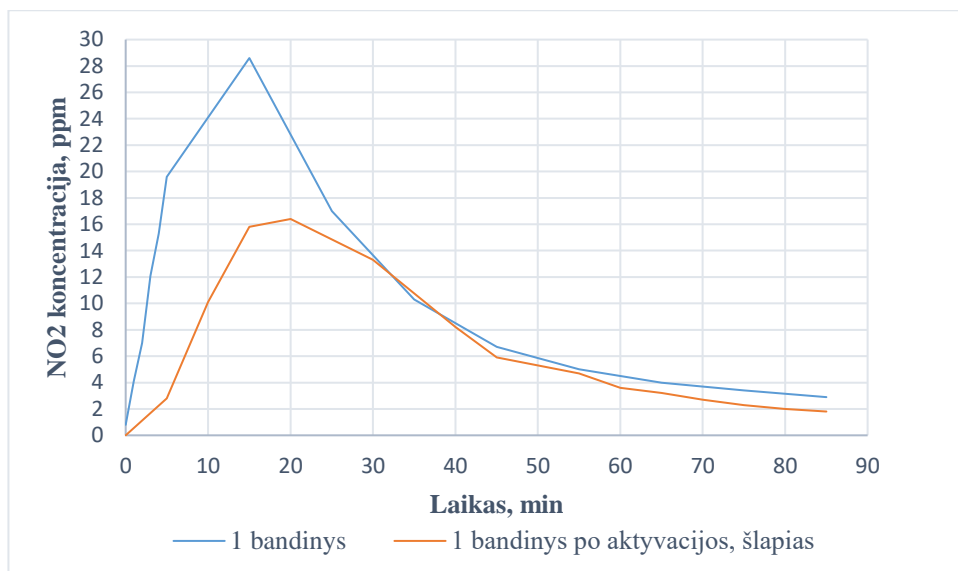
Po atliktų visų 7 bandinių bandymų ultravioletinių spindulių kameroje, gauti rezultatai ne tokie, kokių tikėtasi, tad nuspręsta visus bandinius aktyvuoti, t.y. pakartoti bandymus, po to kai bandiniai bus apšviesti ultravioletinių spindulių bent 12 valandų.

Bandymai pakartoti po 19 valandų praleistų po UV spindulių lempomis, bandinius į bandymų kamerą nuspręsta dėti šlapius.

lentelė 15. 7 bandinių NO₂ koncentracijos kitimas UV spindulių kameroje po aktyvacijos, ppm

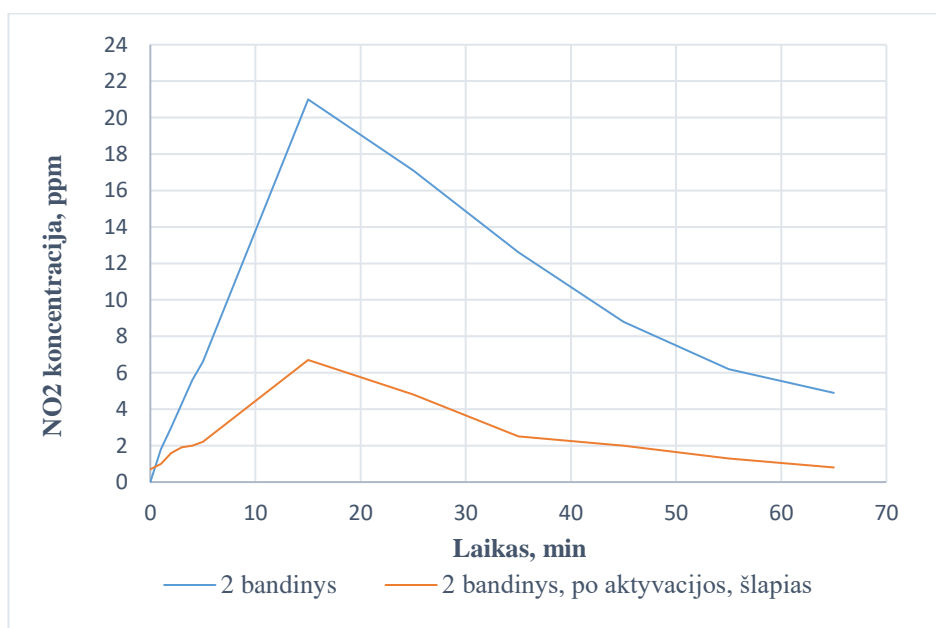
Ban- dinio nr.	Laikas, min	0	1	2	3	4	5	15	25	35	45	55	65	75	85
1		0	0.6	1.1	1.7	2.2	2.8	15.8	16.4	13.3	5.9	4.7	3.2	2.3	1.8
2		0.7	1	1.6	1.9	2	2.2	6.7	4.8	2.5	2	1.3	0.8		
3		0.8	1.8	3.5	3.7	4	6.5	12.7	9.6	6.2	4.1	2.7	1.7		
4		0.7	1.2	1.6	1.9	2.1	2.5	3.5	5.3	6.3	6.1	5.5	4.7	4.1	3.6
5		0	1.3	2.7	3.3	3.6	3.9	7.9	11	11.2	10.3	9	7.9	6.9	5.4
6		0.6	0.9	1	1.1	1.2	1.3	5.2	8.5	9.2	8.8	8.1	7.4		
7		0	0.2	0.4	0.9	1.2	1.5	9.0	15.6	13.8	11.4	8.8			

Po aktyvacijos atliktų bandymų rezultatai gauti gerokai geresni. NO₂ koncentracija kameroje krito greičiau, bandymo metu nebuvo pasiektos kenksmingų dujų aukščiausios koncentracijos.



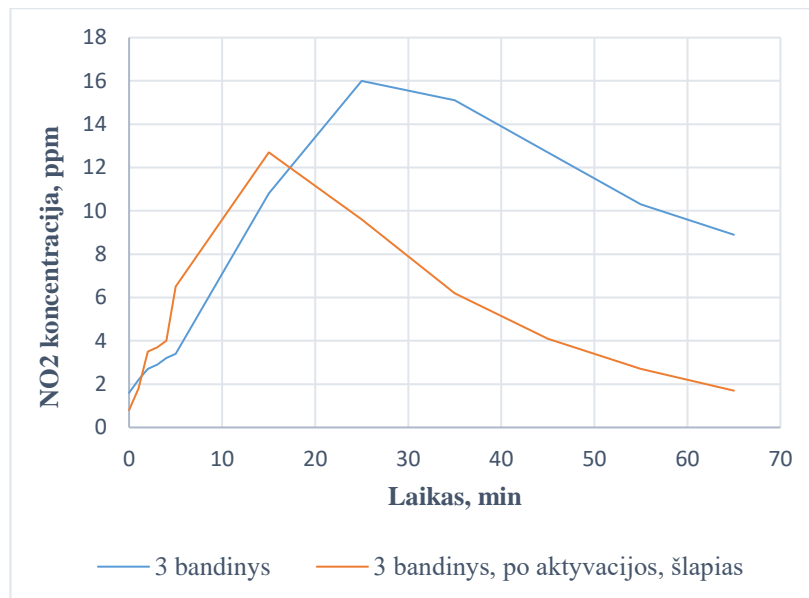
pav. 27 Pirmojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 6% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

Pirmojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo 42,65%.
 Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 47,51%.



pav. 28 Antrojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 9% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

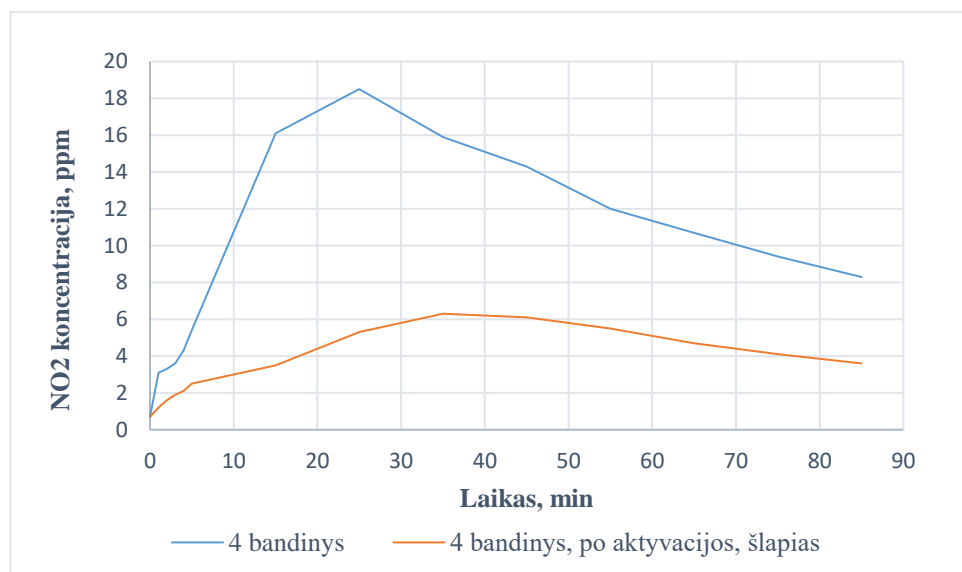
Antrojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo net 68.1%.
 Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 70.08%.



pav. 29 Trečiojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 3% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

Trečiojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo 20,63%, perpus sutrumpėjo kenksmingų dujų skaidymo laikotarpis.

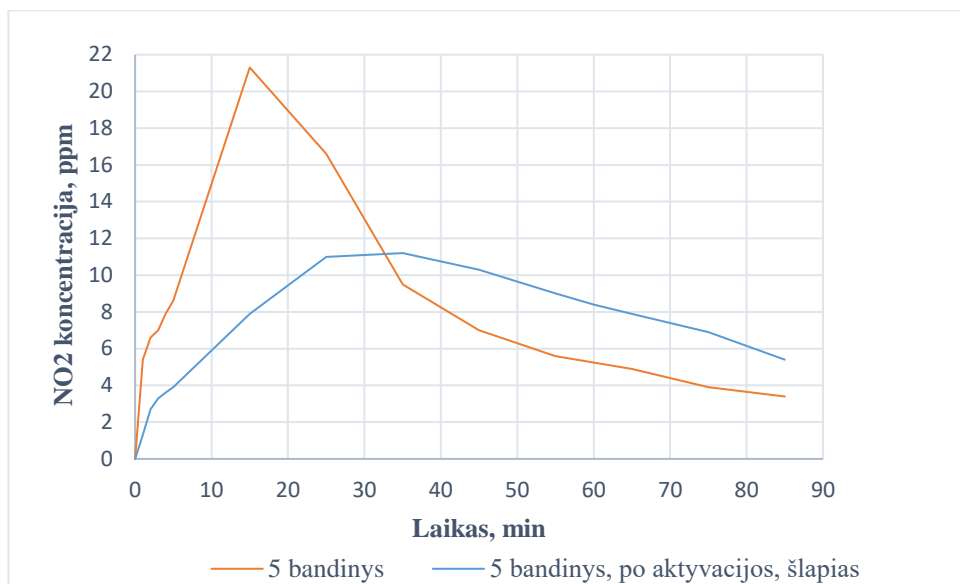
Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 36,19%.



pav. 30 Ketvirtojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 6% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

Ketvirtojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo net 65.95%.

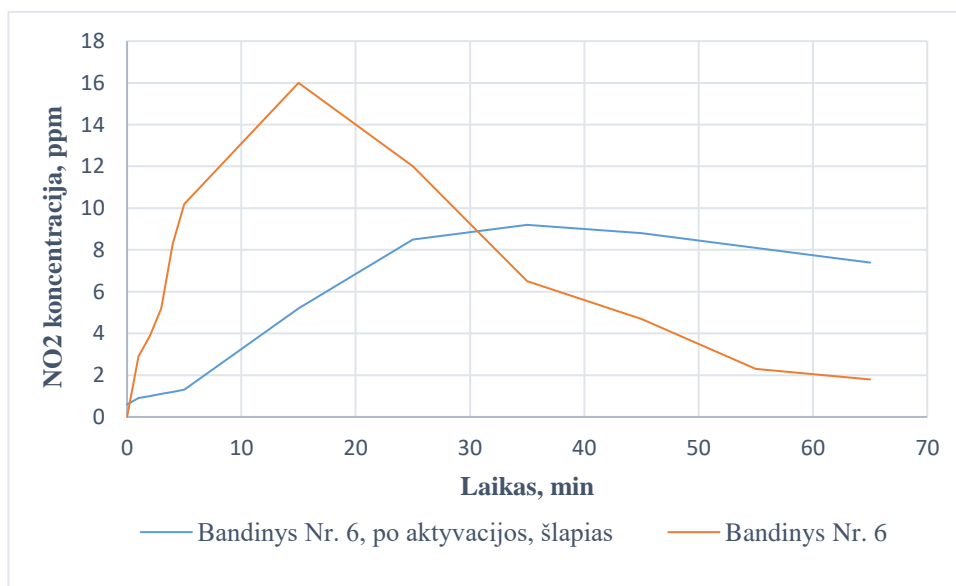
Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 60.91%.



pav. 31 Penktojo bandinio, kai abu dažų sluoksniai su 9% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

Penktojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo 47,42%, sulėtėjo NO₂ koncentracijos skaidymo greitis.

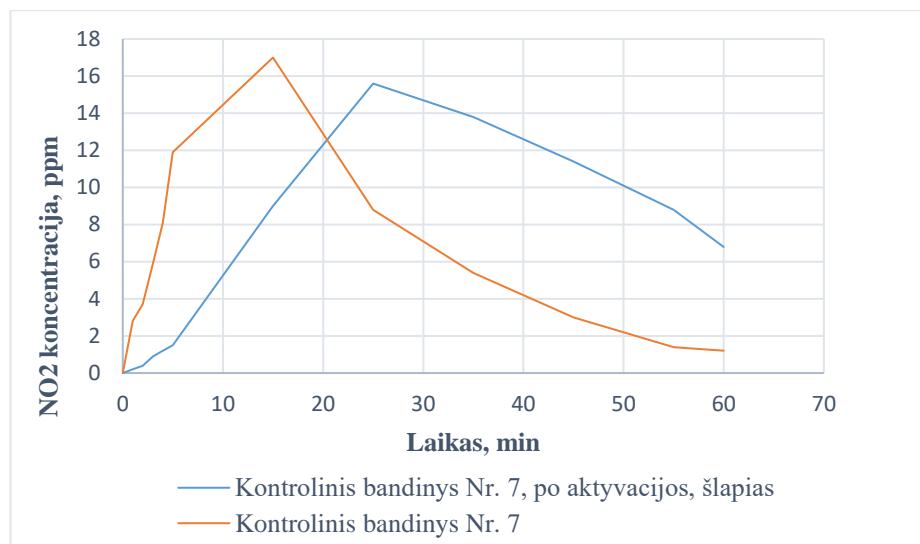
Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 13,83%.



pav. 32 Šeštojo bandinio, kai antrasis dažų sluoksnis su 3% pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

Šeštojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo 42,5%, tačiau ženkliai sulėtėjo NO₂ koncentracijos skaidymo greitis.

Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, sumažėjo 27,78%.



pav. 33 Septintojo bandinio, be pridėtinio nanodalelių TiO₂, NO₂ koncentracijos mažėjimas prieš ir po aktyvacijos

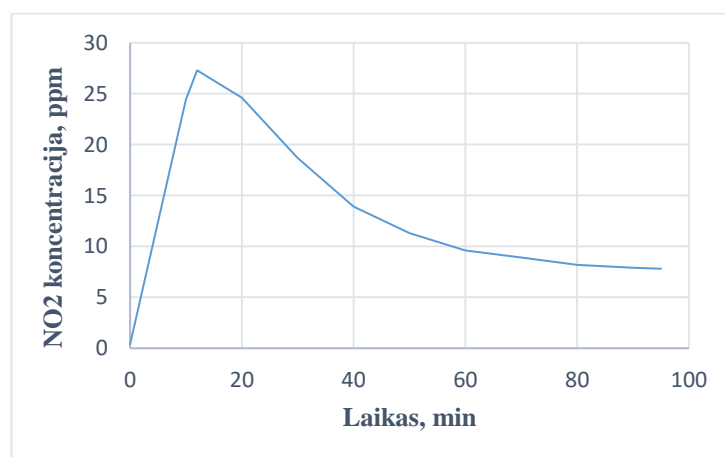
Septintojo bandinio aukščiausia vertė po aktyvacijos sumažėjo 8,24%.

Vidutinė bandinio 1 minutės vertė, po aktyvacijos, nežymiai padidėjo 0,58%.

Antrojo bandymo metu taip pat suformuoti 4 bandiniai ant stiklinio paviršiaus. Šie bandiniai skirti fibrocementinių plokščių dažų sudėties tyrimui. Bandiniai suformuoti su 0, 3, 6 ir 9% nanodalelių titano dioksido priedu, siekiant ištirti ar bandinių paviršiuje po bandymų ultravioletinių spindulių kameroje su NO₂ dujų koncentracija, po fotokatalizacijos reakcijos susidarys nekenksmingi žmogui NO₃ nitratai. Paruošti bandiniai talpinami į ultravioletinių spindulių kamerą, atliktas NO₂ koncentracijos tyrimas.

lentelė 16. NO₂ koncentracijos mažėjimo tyrimas ant stiklinių paviršių

Laikas, min	0	10	12	20	30	40	50	60	70	80	90	95
NO ₂ koncentracija, ppm	0.4	24.4	27.3	24.6	18.7	13.9	11.3	9.6	8.9	8.2	7.9	7.8



pav. 34 NO₂ koncentracijos mažėjimo tyrimas ant stiklinių paviršių

2.2.4. Antrojo bandymo apibendrinimas

Vertinant bandinius pagal tai kiek procentų dalimis sumažėjo NO₂ koncentracija kameroje po bandinių aktyvacijos, galima teigti, jog geriausius rezultatus parodė bandinys nr. 2, NO₂ koncentracijų prieš ir po aktyvacijos maksimalios vertės skiriasi net 68,1%. Pagal šį vertinimą blogiausi, kaip ir buvo tikėtasi, rezultatai atlikus bandymą su kontroliniu bandiniu, maksimalių verčių skirtumas 8,24%. Bandinyje nr. 2 antrajame dažų sluoksnyje yra 9% nanodalelių TiO₂.

Vertinant gautus rezultatus pagal vidutinę vienos minutės vertę, daugiausiai NO₂ koncentracija po aktyvacijos sumažėjo taip pat bandinyje nr. 2, net 70,08%. Tai reiškia, jog NO₂ kameroje neišsiskyrė iki apskaičiuotos ribos ir kameroje buvo greitai išskaidyta iki minimalių verčių. Blogiausią rezultatą taip pat parodė bandinys nr. 7, vidutinė vienos minutės vertė labai nežymiai padidėjo, dėl paklaidos, galime vertinti, jog aktyvavus bandinį kenksmingų dujų skaidymas šiame bandinyje nepakito.

2.3. Trečiasis bandymas

Šio bandymo metu, antrojo bandymo metu naudoti nudažyti fibrocementiniai lakštai suteptami įvairiais organiniais ir neorganiniais teršalais. Tirta gaminio savybė sukurti savaime nusivalantį paviršių, natūraliomis, eksploataavimo sąlygomis. Šis bandymas nuo pirmojo skiriasi ir tuo, jog atliekamas lapkričio-gruodžio mėnesiais, tada, kai UV spindulių intensyvumas ypač mažas, o bandiniai veikiami išorės veiksnių: lietaus, sniego ir vėjo.

Paruošti bandiniai buvo sutepti įvairaus tipo teršalais, tokiais kaip: žymeklis, vaškas, aktyvioji anglis, burokėlis, lūpų dažai. Bandiniai stebėti 2 savaites.

2.3.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai

Medžiagos:

- antrojo bandymo metu paruošti fibrocementiniai lakštai nudažyti dažais su skirtingu nanodalelių TiO₂ kiekiu;
- organiniai ir neorganiniai teršalai: žymeklis, vaškas, aktyvioji anglis, burokėlis, lūpų dažai;

Prietaisai:

- didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas;

2.3.2. Bandymo eiga

Paruošti bandiniai su skirtingais teršalais dviem savaitėms surikiuojami lauke, kasdien fiksuojama: kritulių kiekis, temperatūra, oro drėgnumas, UV intensyvumas, vėjo greitis, laikas kiek buvo veikiami UV. Prieš bandymą didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojančiu prietaisu nustatyti bandinių spalvos kodai, pateikti 12 lentelėje.

lentelė 17. Bandinių nusivalomumo tyrimo metu vyravę orai

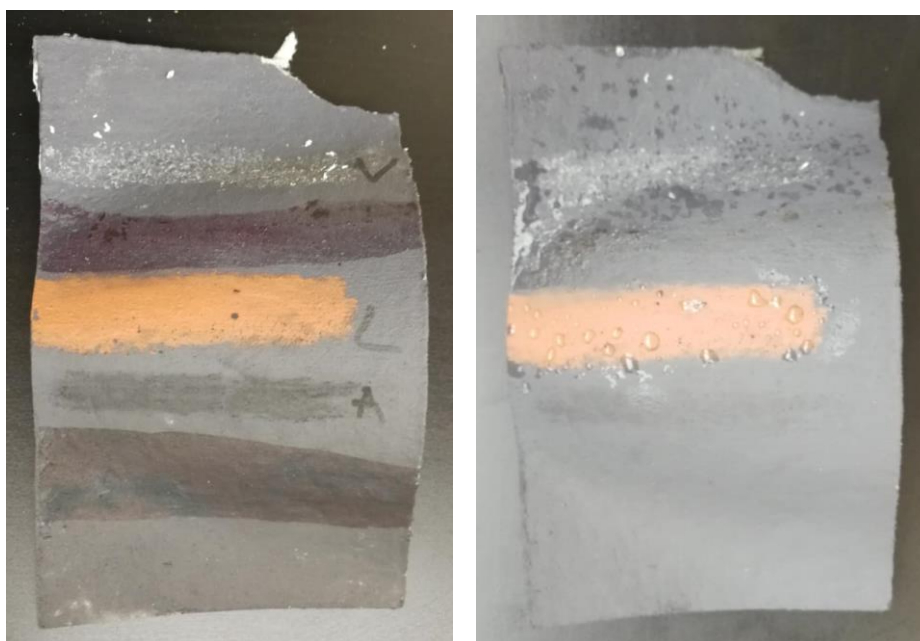
Diena	Oro temperatūra	UV spindulių intensyvumas	Dienos ilgumas, h	Kritulių kiekis, mm	Vidutinis vėjo greitis, m/s
1	0	0	8:02	-	4
2	-1	0	7:57	-	3
3	0	0	7:53	-	3
4	2	0	7:50	2,2	2
5	6	0	7:48	3	4
6	7	1	7:45	0,2	3
7	2	0	7:43	5,4	3
8	1	0	7:41	3,6	3
9	0	1	7:38	-	3
10	2	1	7:36	-	3
11	7	0	7:33	0,7	4
12	4	0	7:32	-	5
13	1	0	7:29	3,2	5



pav. 35 Eksploatuojami trečiojo bandymo bandiniai

2.3.3. Trečiojo bandymo apibendrinimas

Atlikus bandymą, po 14 dienų bandinių paviršiuje matyti pakitimai. Burokėlio, žymeklio, anglies dėmių praktiškai nematyti. Ant paviršiaus likęs purvas lengvai pašalinamas perbraukiant ranka, ko prieš bandymą nebuvo galima įvykdyti. Bandiniams išdžiūvus teršalai vėl tapo sunkiai pašalinami. Vizualiai geriausiai nusivalė bandinys nr. 4. Jo paviršiuje matyti tik ryškiausios – lūpų dažų bei vaško dėmės, buvusias užterštas zonas sunku vizualiai nustatyti. Ant kontrolinio bandinio buvę teršalai, taip pat dalinai pasišalinę, vizualiai matyti lūpdažio, vaško, žymeklio teršalų zonos. Tačiau nuo minėto bandinio paviršiaus likę teršalai valosi lengviausiai, paviršius mažiausiai matiškas. Atlikus bandymą bandinių spalvos kodai nustatyti didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojančiu prietaisu. Bandinių spalvos kodai nepakito.

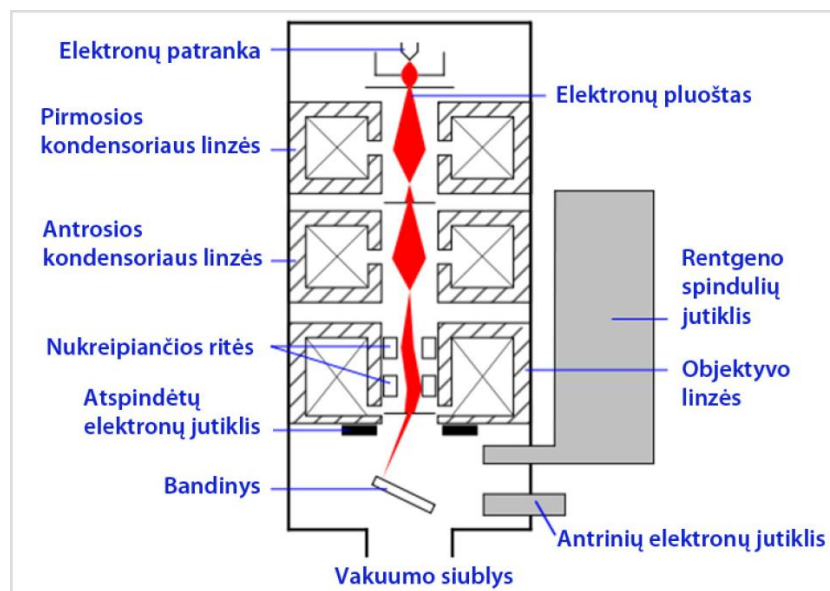


pav. 36 Trečiojo bandymo 4 bandinys prieš bandymą ir po.

2.4. Ketvirtasis bandymas

Ketvirtasis bandymas atliktas elektroniniu skenuojančiu mikroskopu (SEM). SEM mikroskopai skenuodami objekto paviršių elektronų pluoštu sukuria paviršiaus vaizdą. Mikroskopo optinė sistema yra giliame vakuume. Bandymo metu tirti 4 paruošti bandiniai suformuoti ant stiklinio paviršiaus, bei 7 bandinių ant fibrocementinių lakštų nuolaužos. Visi bandiniai tiriami po bandymų NO₂ koncentracijos mažėjimui nustatyti, atliktų ultravioletinių spindulių kameroje.

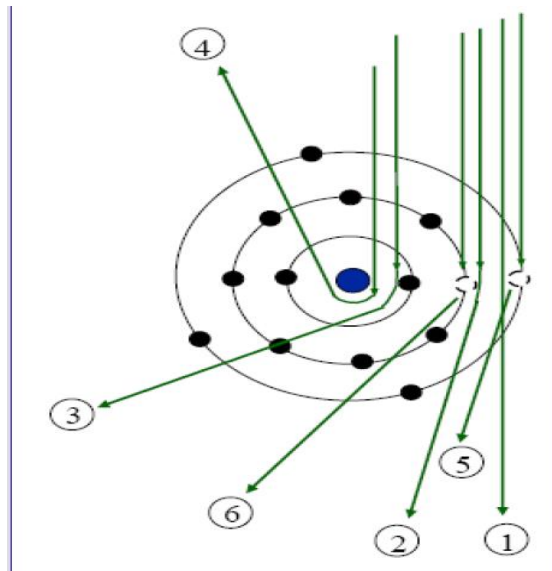
Elektroniniu skenuojančiu mikroskopu galima stebėti bandinius, kurių matmenys ne mažesni nei 10 nm. Atliekant bandinių tyrimus šiuo mikroskopu naudojamas didelės energijos elektronų pluoštas, kurį emituoja elektronų patranka, o valdo elektromagnetiniai laukai, kuriuos sukuria specialios ritės. Bandymui naudojamų elektronų pluoštelių energija yra 0,5-40 keV, pluoštelis dviejų kondensorių linzių pagalba sufokusuojamas į 0,4-5 nm skersmens dėmę, o tuomet skenuojančiomis ritėmis skenuoja bandinio paviršių. Sąveika vykdoma 100nm-4mm gylyje [22].



pav. 37 Elektroninis skenuojantis mikroskopas [22]

„Tiriamąjį bandinio paviršiaus vaizdą sukuria antriniai elektronai. SEM prietaise pagreitintų elektronų pluoštui susidūrus su tiriamąjį objekto molekulėmis ir atomais, gali kilti keli skirtingi efektai: dalis elektronų gali prasiskverbti neprarasdami energijos ir nepakeisdami krypties, kita dalis gali patirti tampriąją sklaidą (susidurti su branduoliais), o treči – netampriąją sklaidą (perduoti energiją elektronams, supantiems tiriamąjį bandinio branduolius).

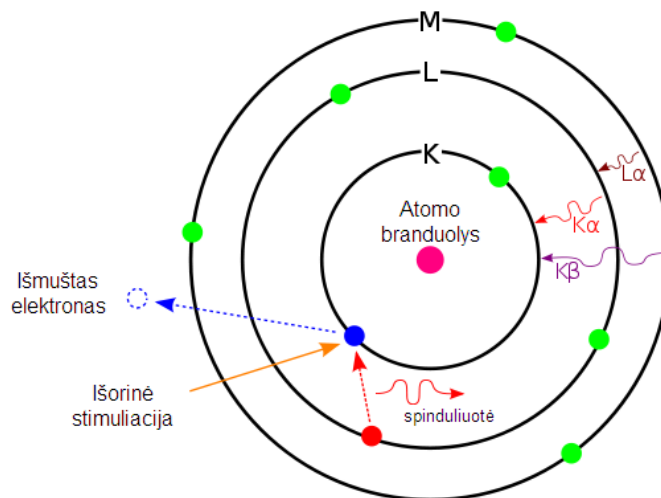
Tampriji elektronų sklaida kyla dėl elektronų susidūrimo su teigiamais branduoliais. Dėl šios sąveikos elektronų energija pakinta mažai, bet stipriai pakinta momentas, todėl elektronų sklaida (taip pat ir atgalinė – atspindėtųjų elektronų sklaida) gali vykti įvairiais kampais. Nuo skirtingų branduolių atspindėti elektronai turi skirtingą energiją, todėl gaunamas tamsių ir šviesių šešėlių vaizdas [22]“.



pav. 38 Elektroninė mikroskopija. 1– prasiskverbę elektronai; 2 – tamprioji sklaida (mažu kampu); 3 – tamprioji sklaida (dideliu kampu); 4 – atgalinė sklaida (atspindėti elektronai); 5 – netamprioji sklaida (iš išorinio sluoksnio); 6 – netamprioji sklaida (iš vidinio sluoksnio); [22]

Atliekant elektroninę skenuojančią mikroskopo nuotrauką, vykdoma ir bandinio cheminė charakterizacija (EDS) – energijos dispersijos spektroskopija. Bandymas remiasi radiacijos ir bandinio sąveikos reakcija, kurios metu nustatoma bandinio elementų unikali elektromagnetinės emisijos spektro struktūra. EDS naudojamas mėginio cheminiams elementams ir jų santykiniam kiekiui įvertinti. [23].

Energijos dispersijos spektroskopija vyksta „kuomet bandinys apšaudomas elektronų pluoštu, bandinio paviršiaus atomų elektronai iš vidinių sluoksnių gali būti pašalinami. Susidariusią vakansiją labai greitai užpildo elektronas iš aukštesnio lygmens. Pereidamas į žemesnį lygmenį, elektronas išspinduliuoja energiją lygią skirtumui tarp abiejų lygmenų (pav. 39). Išspinduliuotas fotonas yra charakteringieji rentgeno spinduliai, pagal kuriuos galima identifikuoti elementą. Rentgeno spindulių jutiklis (pav. 37) matuoja pasiekusių rentgeno spindulių skaičių ir jų energiją [24]“.



pav. 39 energijos dispersijos spektroskopijos principas [24]

2.4.1. Bandymui naudojamos medžiagos ir prietaisai

Medžiagos:

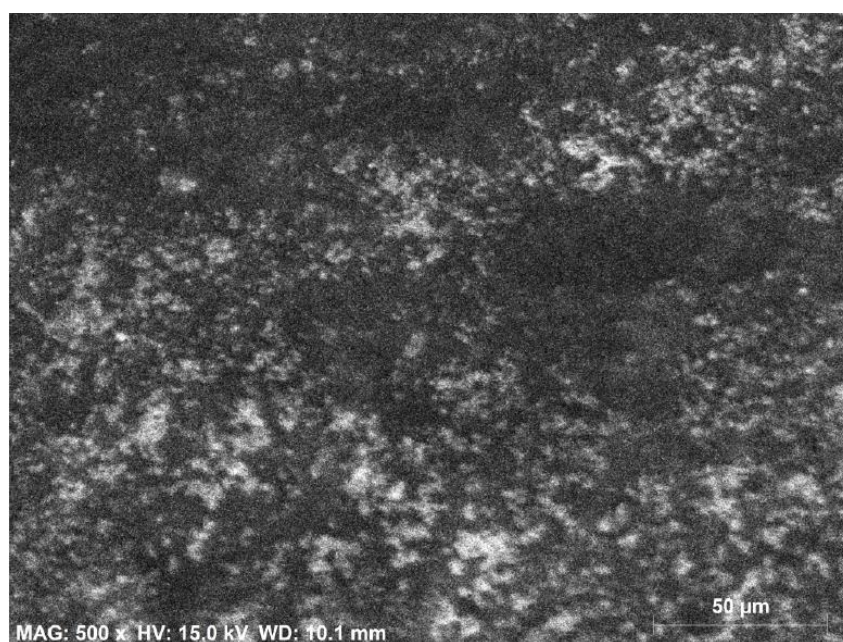
- antrojo bandymo metu paruošti fibrocementiniai lakštai nudažyti dažais su skirtingu nanodalelių TiO₂ kiekiu;
- antrojo bandymo metu paruošti dažai nuo stiklinio paviršiaus;

Prietaisai:

- „BRUKER“ elektroninis skenuojantis mikroskopas;

2.4.2. Bandymo eiga

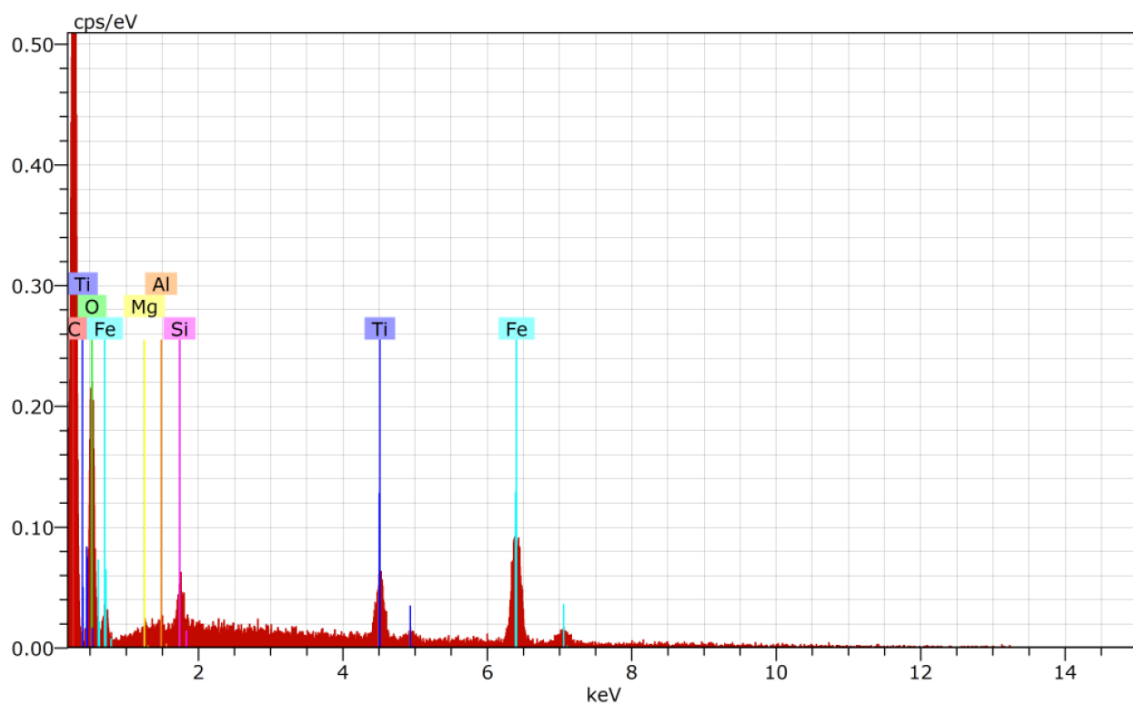
I etapas, nuo stiklinio paviršiaus nuimtų dažų rezultatai:



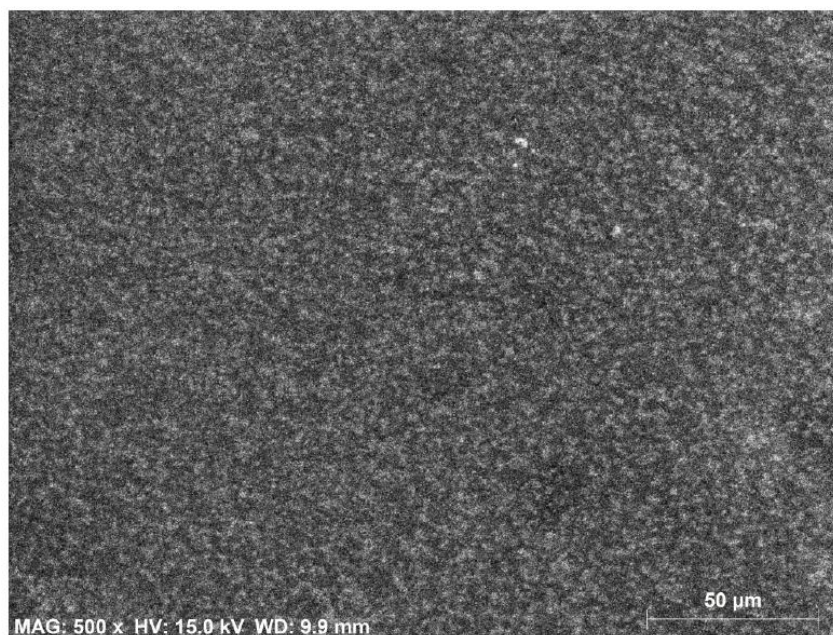
pav. 40 I bandinio paviršius, kurio sudėtyje nėra nanodalelių TiO₂, nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų

lentelė 18. EDS I bandinio cheminė sudėtis

Elementas	Anglis	Degūonis	Titanas	Geležis	Silikonas	Magnis	Aliuminis
Kiekis paviršiuje, %	36,41	27,94	6,29	28,24	0,93	0,08	0,12
Kiekis tūryje, %	38,19	36,20	4,11	19,50	1,17	0,47	0,35



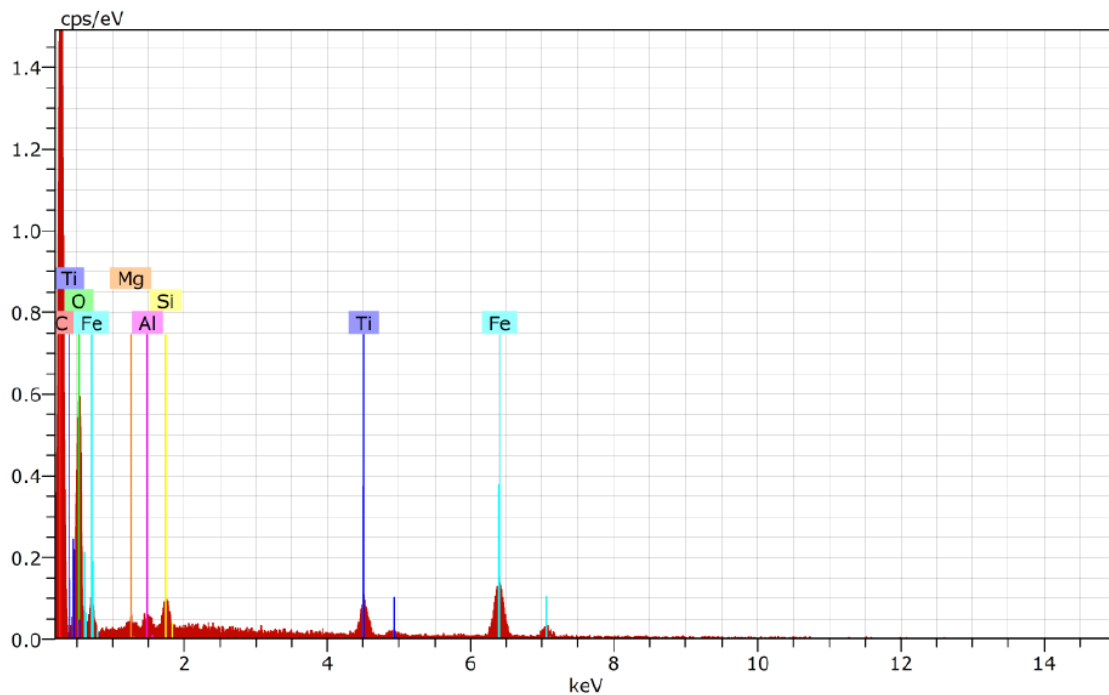
pav. 41 I bandinio be TiO₂ paviršiaus EDS spektras



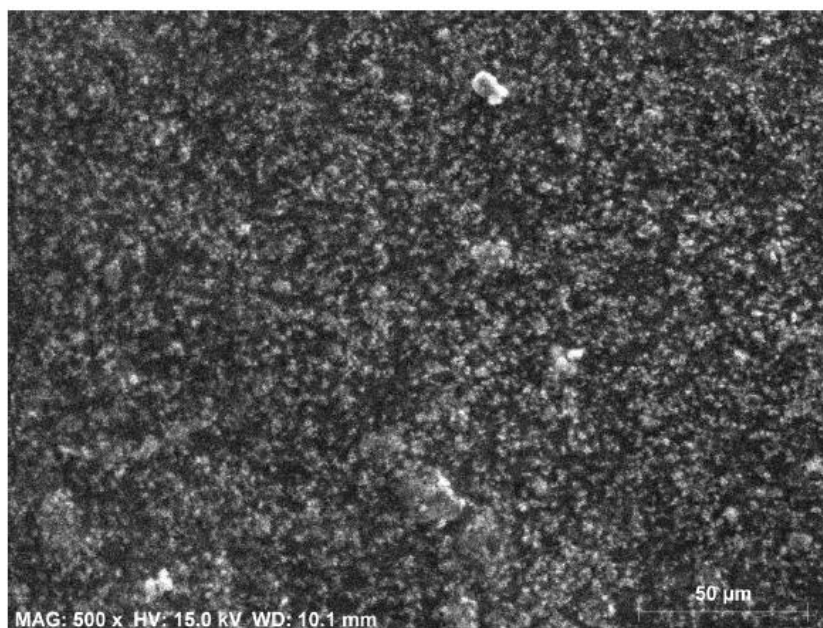
pav. 42 II bandinio paviršius, kurio sudėtyje 3% nanodalelių TiO₂, nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų

lentelė 19. EDS II bandinio cheminė sudėtis

Elementas	Anglis	Deguoonis	Titanas	Geležis	Silikonas	Magnis	Aliuminis
Kiekis paviršiuje, %	36,06	33,47	5,74	22,98	1,06	0,32	0,38
Kiekis tūryje, %	36,26	33,52	5,31	23,11	0,42	0,99	0,39



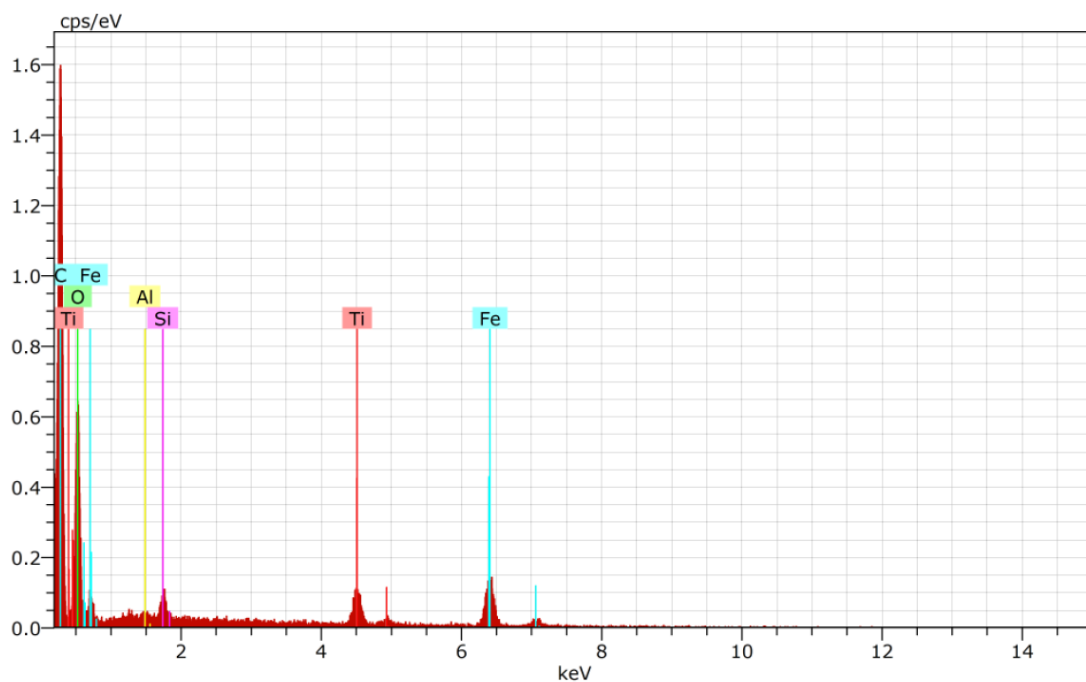
pav. 43 II bandinio su 3% nano TiO₂ paviršiaus EDS spektras



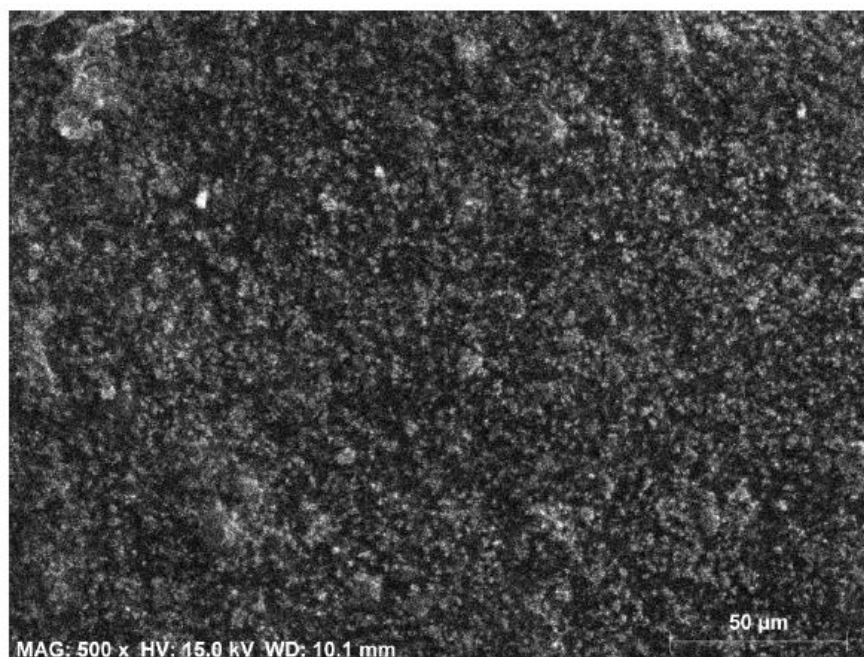
pav. 44 III bandinio paviršius, kurio sudėtyje 6% nanodalelių TiO₂, nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų

lentelė 20. EDS III bandinio cheminė sudėtis

Elementas	Anglis	Deguonis	Titanas	Geležis	Silikonas	Magnis	Aliuminis
Kiekis paviršiuje, %	33,72	34,13	7,56	23,04	1,17	-	0,39
Kiekis tūryje, %	22,02	34,49	12,34	26,49	3,00	0,69	1,01



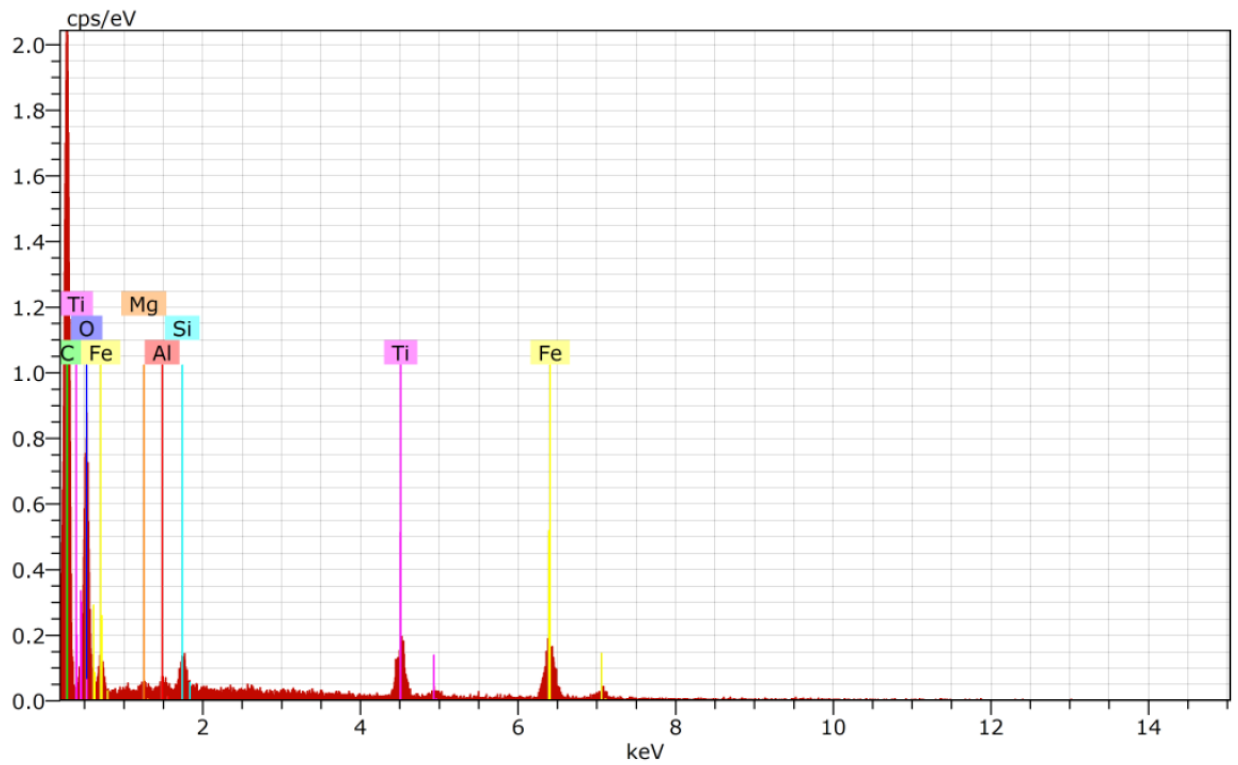
pav. 45 III bandinio su 6% nano TiO₂ paviršiaus EDS spektras



pav. 46 IV bandinio paviršius, kurio sudėtyje 9% nanodalelių TiO₂, nuotrauka elektroniniu mikroskopu, padidinta 500 kartų

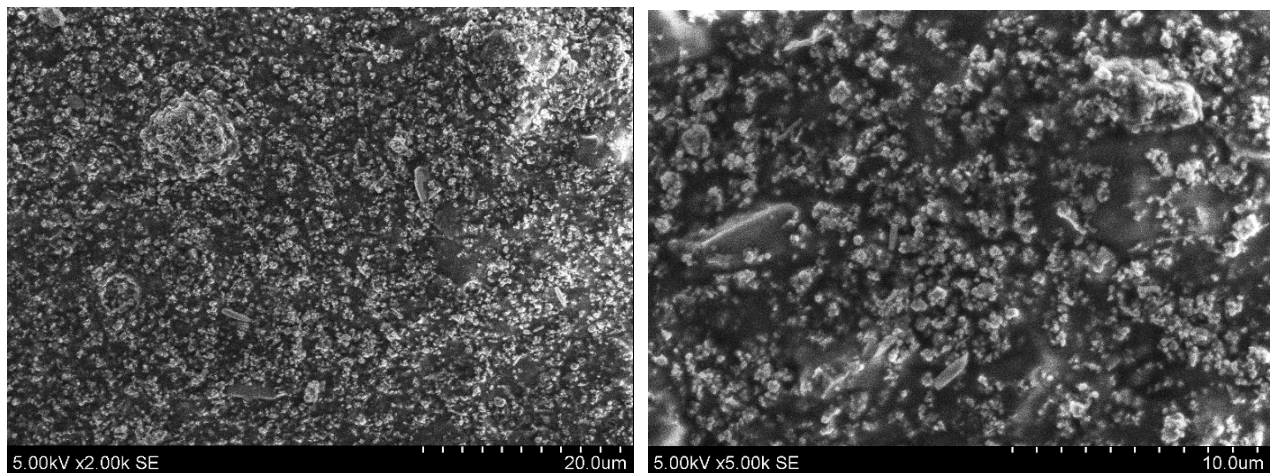
lentelė 21. EDS IV bandinio cheminė sudėtis

Elementas	Anglis	Degunio	Titanas	Geležis	Silikonas	Magnis	Aliuminis
Kiekis paviršiuje, %	32,72	33,48	8,08	23,60	1,45	0,33	0,35
Kiekis tūryje, %	14,93	29,22	27,5	25,66	1,87	0,21	0,62

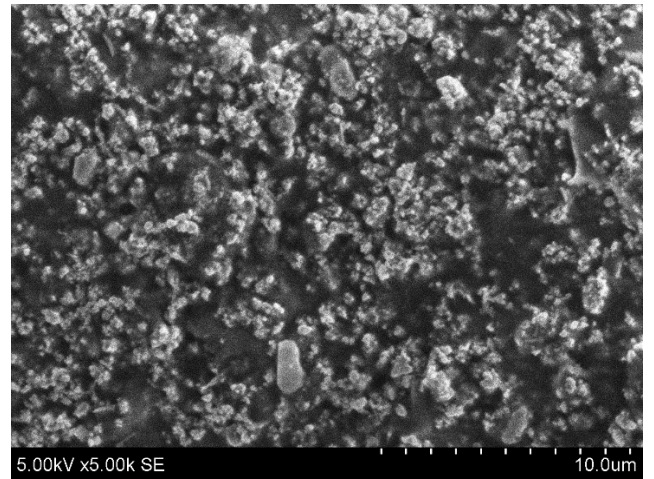
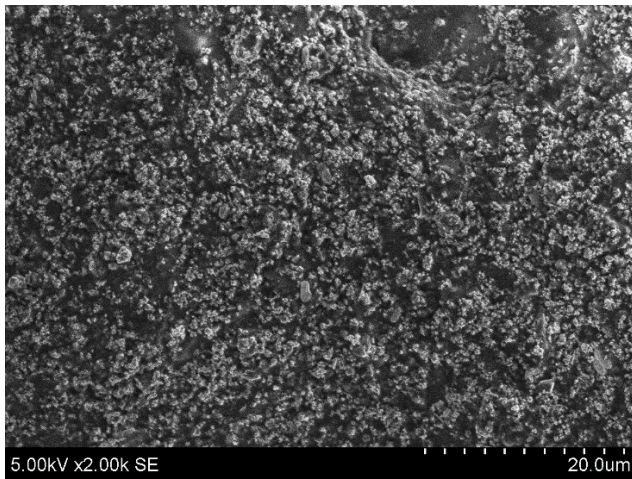


pav. 47 III bandinio su 9% nano TiO₂ paviršiaus EDS spektras

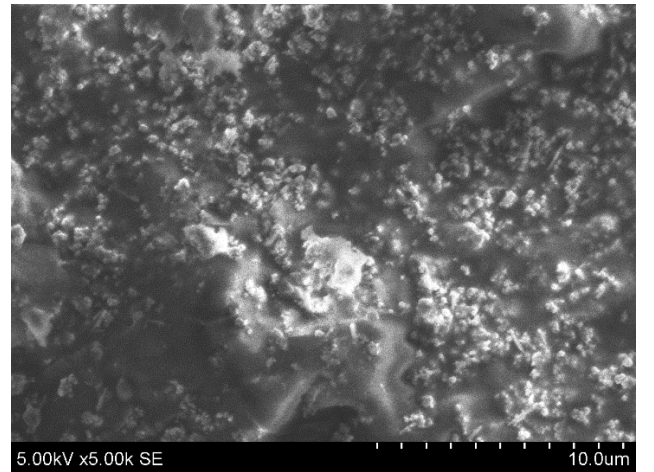
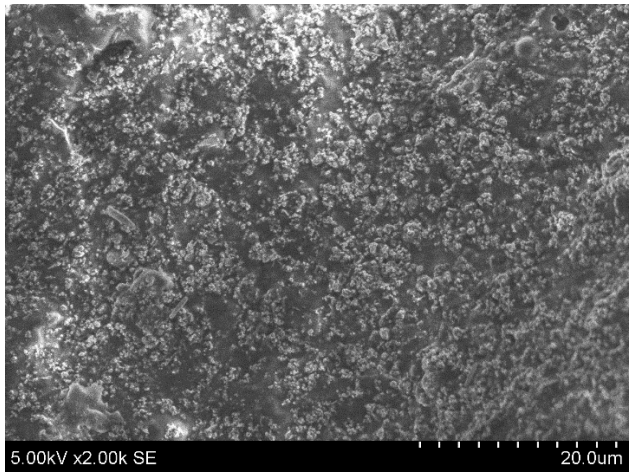
II etapas, fibrocementinių plokščių paviršiaus tyrimo rezultatai:



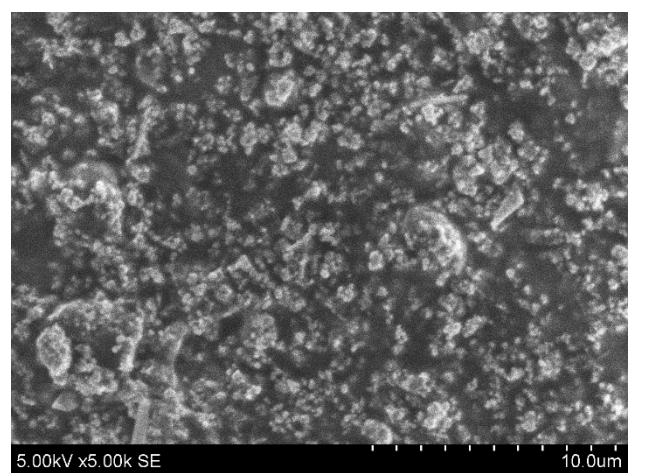
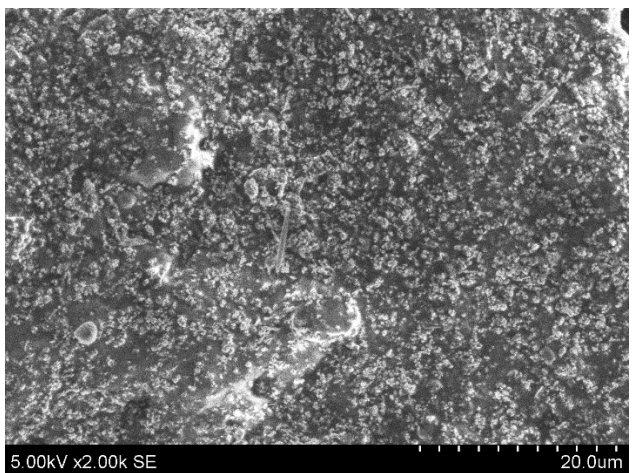
pav. 48 1 bandinio, su 6% nano TiO₂ antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



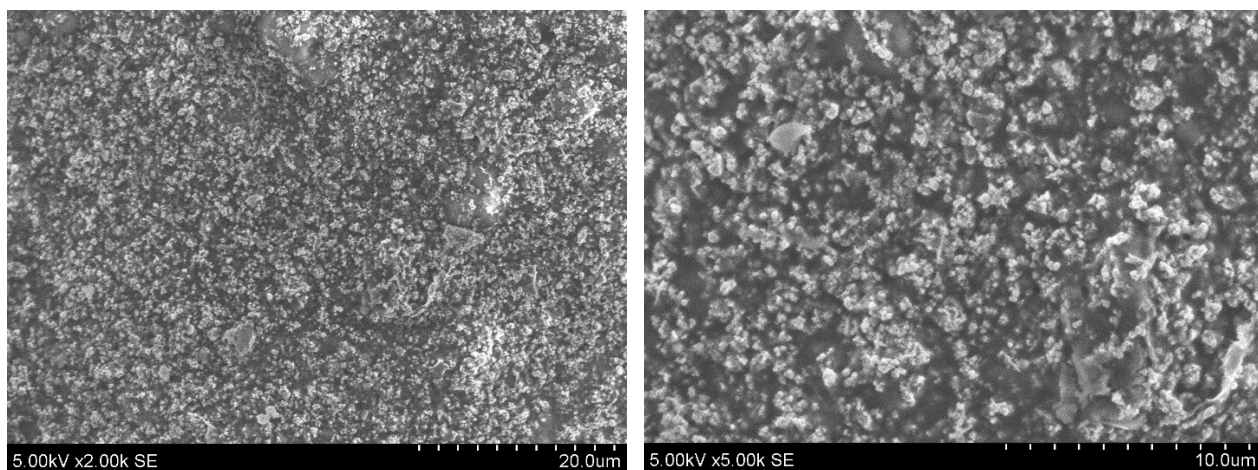
pav. 49 2 bandinio, su 9% nano TiO₂ antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



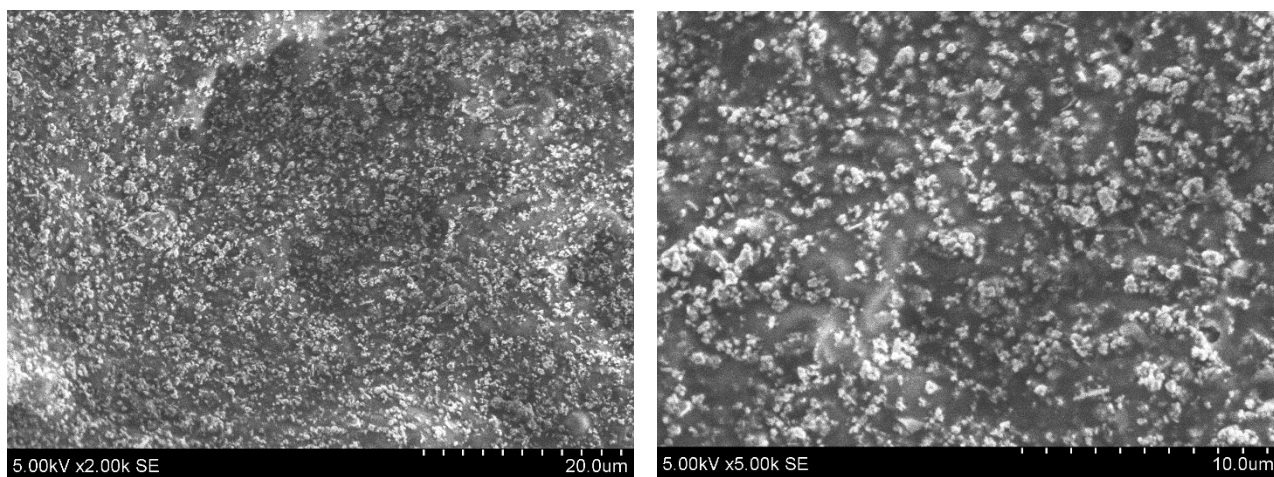
pav. 50 3 bandinio, su 3% nano TiO₂ abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



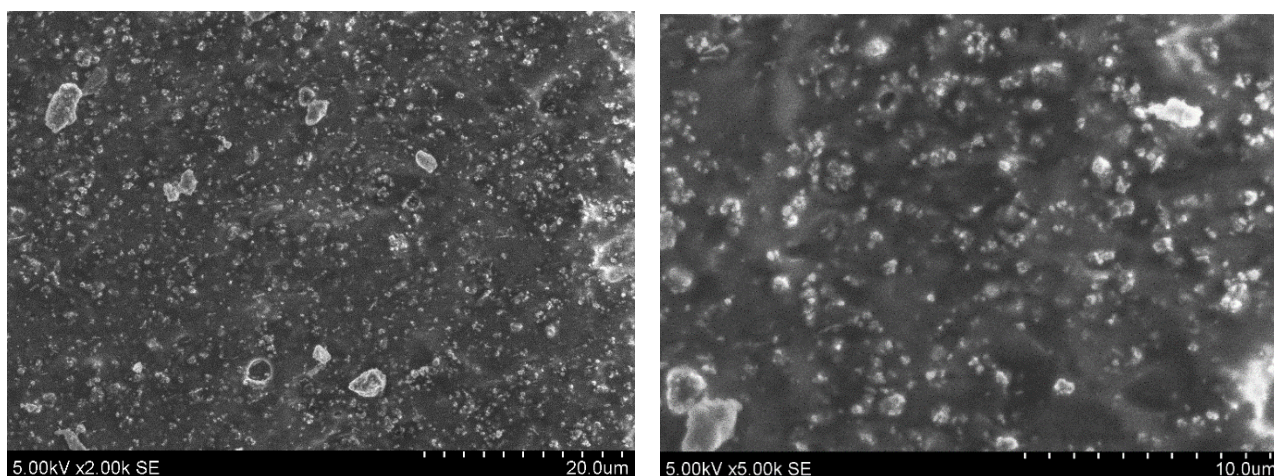
pav. 51 4 bandinio, su 6% nano TiO₂ abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



pav. 52 5 bandinio, su 9% nano TiO_2 abiejuose sluoksniuose, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



pav. 53 6 bandinio, su 3% nano TiO_2 antajame sluoksnyje, paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)



pav. 54 7 bandinio, be nano TiO_2 , paviršius padidintas 2000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje)

2.4.3. Ketvirtojo bandymo apibendrinimas

Ketvirtojo bandymo metu, elektroniniu skenuojančiu mikroskopu, atliktos paruoštų bandinių nuotraukos. Ant stiklo suformuotų ir išdžiūvus nuimtų dažų įvykdyta ir energijos dispersijos spektroskopija, įvertinta mėginių cheminiai elementai ir jų santykiniai kiekiai bandinio paviršiuje ir tūryje. Iš tyrimo matyti netolygus elementų pasiskirstymas bandinio paviršiuje ir tūryje, didžiausi skirtumai IV bandinyje su 9% pridėtinių nanodalelių TiO₂. Gauti cheminių elementų rezultatai nuvylė, po atliktų bandymų ultravioletinių spindulių kameroje, pagal fotokatalizės principą buvo tikėtasi gaminio paviršiuje rasti nusėdusių NO₃ dalelių, tačiau EDS tyrimo metu nebuvo užfiksuota.

SEM mikroskopu atliktos fibrocementinių plokščių nuotraukos, paviršių priartinant 2000 ir 5000 kartų. Lyginant bandinius, su skirtingomis TiO₂ koncentracijomis, tarpusavyje matyti paviršių vaizdų nesutapimai.

3. Rezultatai ir diskusija

3.1 Pirmasis bandymas

Pirmojo bandymo rezultatus galima vertinti dvejopai: Pagal didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojančio prietaiso spalvų kodų skirtumus ir vizualiai.

lentelė 22. Pirmojo bandymo I ir II etapo bandinių spalvų kodai prieš ir po bandymo, ultravioletinių spindulių kameroje praleidę 27-31 ciklus

Bandinio nr.	Bandinys	Gervuogė	Šilauogė	Avietė	Arbata	Žolė	Žymeklis	Lakas
1 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8005 - R20B	S 8000 - N	7010 - R30B	S 8000 - N	Nenustatė	-	-
1 Po bandymo	S 7502-B	S 7502-B	S 7500-N	7500-N	S 7502-B	S 7502-B	-	-
2 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8005 - R20B	S 8000 - N	7020 - R10B	S 7500 - N	S 7502 - G	-	-
2 Po bandymo	S 7502-B	S 7502-R	S 7502-B	S 7500-N	S 7502 - B	S 7502 - B	-	-
3 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8005 - R20B	S 8005 - R50B	S 8010 - R10B	S 8000 - N	S 8000 - N	S 8502 - R	S 7502 - B
3 Po bandymo	S 7502-B	S 7502-R	S 8000-N	S 8005-R80B	S 8000-N	S 7502-B	S 8005-Y80R	S 7502-B
4 Prieš bandymą	S 7005 - R50B	S 8005 - R20B	S 7502 - R	S 7010-R30B	S 7500 -N	S 7005-B20G	S 8010-Y90R	S 7502-B
4 Po bandymo	S 7502-B	S 7502-B	S 7502-B	S 7500-N	S 7502-B	S 7502-B	S 8005-Y80R	S 7502-B
5 Prieš bandymą	S 7005 - R50B	S 7010 - R30B	Nenustatė	S 7010 - R30B	S 7500 - N	S 6502 - N	S 7502 - R	S 7005 - R80B
5 Po bandymo	S 7005-R50B	S 7502-R	S 7500-N	S 7005-R50B	S 7500-N	S 7005-B20G	S 7020-Y90R	S 7005-R50B
6 Prieš bandymą	S 6005 - R80B	S 7010 - R30B	S 7005 - R50B	S 6020-R30B	S 7000 - N	S 6502- B	S 7502-R	S 7005-R80B
6 Po bandymo	S 6005-R80B	S 7000-N	S 6502-B	S 6005-R80B	S 6502-B	S 7005-R80B	S 7010-R10B	S 6005-R80B

Pirmasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 9% TiO₂. Po 27 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuoti tik šilauogės ir avietės spalvų kodai, likusių teršalų kodai sutapo su bandinio.

Antrasis bandinys maišytas teptuku, titano dioksidas į dažus įmaišytas emulsijos pavidalu. Po 27 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuoti gervuogės ir avietės spalvų kodai, likusių teršalų kodai sutapo su bandinio.

Trečiasis bandinys kontrolinis, be pridėtinio TiO₂. Ultravioletinių spindulių kameroje šis bandinys praleido 31 ciklą. Po bandymo didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas užfiksavo, kad neliko tik lako ir žolės dėmių.

Ketvirtasis bandinys maišytas teptuku, 5% titano dioksido į dažus įmaišyti nesmulkinti. Po 31 ciklo ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuoti tik avietės ir žymeklio spalvų kodai. Prieš bandymą užfiksuotas bandinio spalvos kodas nesutampa su kodu nustatytu po bandymo. Kadangi spalvos kodas nustatytas tamsesnis, negalime daryti prielaidos, jog tai fototropijos požymis. Šiuo atveju prieš bandymą nustatytas bandinio spalvos kodas netikslus.

Penktasis bandinys maišytas teptuku, 10% titano dioksido į dažus įmaišyti nesmulkinti. Po 31 ciklo ultravioletinių spindulių kameroje neužfiksuota avietės ir lako dėmių spalvų kodai. didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas užfiksavo šviesesnę bandinio spalvą.

Šeštasis bandinys maišytas teptuku, 15% titano dioksido į dažus įmaišyti nesmulkinti. Po 31 ciklo ultravioletinių spindulių kameroje neužfiksuota avietės ir lako dėmių spalvų kodų. Didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas užfiksavo šviesesnę bandinio spalvą.

Ientelė 23. Pirmojo bandymo III etapo bandinių spalvų kodai prieš ir po bandymo, ultravioletinių spindulių kameroje praleidę 24 ciklus

Bandinio nr.	Bandinys	Anglis	Burokėlis
7 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8500 - N	S 7005 - R50B
7 Po bandymo	S7502 -B	S8500-N	S7005-R80B
8 Prieš bandymą	S 7005 - R50B	S 8500 - N	S 7005 - R50B
8 Po bandymo	S 7005-R50B	S 8000-N	S 7005-R50B
9 Prieš bandymą	S 7005 - R80B	S 8000 - N	S 7010 - R50B
9 Po bandymo	S 7005-R50B	S 8000-N	S 6502-B
10 Prieš bandymą	S 6005 - R80B	S 7502 - B	S 7005 - R50B
10 Po bandymo	S 6502-B	S 7502-B	S 6005-R80B
11 Prieš bandymą	S 6005 - R80B	S 7502 - B	S 7005 - R50B
11 Po bandymo	S 6005-R80B	S 7502-B	S 6005-R80B
12 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8500 - N	S 7010 - R50B
12 Po bandymo	S 7005-R50B	S 8000-N	S 7005-R20G
13 Prieš bandymą	S 7005 - R50B	S 8500 - N	S 7005 - R50B
13 Po bandymo	S 7502-B	S 8000-N	S 7005- R80B
14 Prieš bandymą	S 7502 - B	S 8500 - N	S8005 - R50B
14 Po bandymo	S 7005-R50B	S 8000-N	S 7500 -N

Septintasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 6% smulkinto pramoninio TiO₂. Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje neužfiksuota teršalų nusivalymo.

Aštuntasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 9% smulkinto pramoninio TiO₂. Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje neliko burokėlio dėmės, anglies dėmė pašviesėjo.

Devintasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 12% smulkinto pramoninio TiO₂. Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuotas burokėlio dėmės vietoje pašviesėjimas, anglies dėmė nepakito. Taip pat po bandymo nustatytas pakitęs bandinio spalvos kodas.

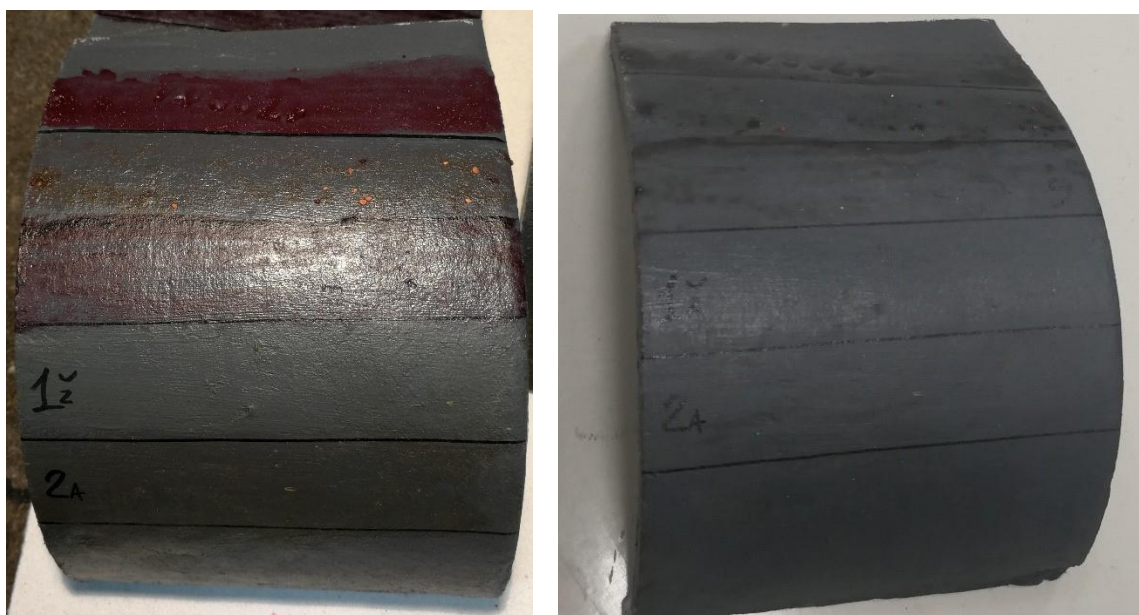
Dešimtas bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 15% smulkinto pramoninio TiO₂. Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuota, jog neliko burokėlio dėmės, anglies dėmės spalvos kodas nepakito. Po bandymo nustatytas pakitęs bandinio spalvos kodas.

Vienuoliktasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 18% smulkinto pramoninio TiO₂. Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuota, jog neliko burokėlio dėmės, anglies dėmės spalvos kodas nepakito.

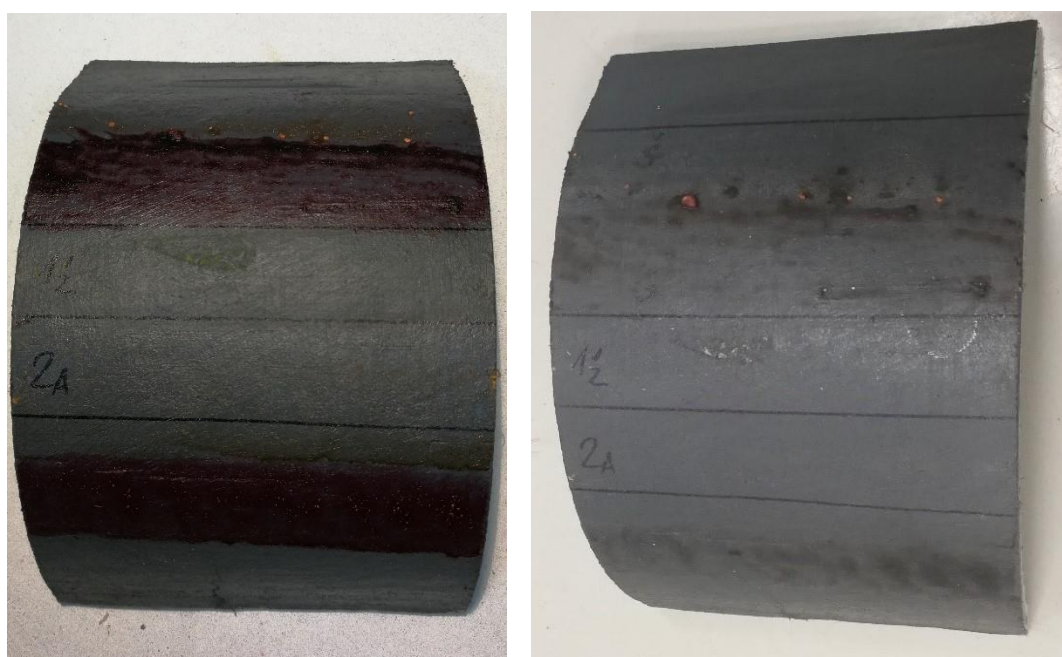
Dvyliktasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 4,5% smulkinto maistinio TiO_2 . Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuota, visų teršalų dėmių pašviesėjimai, taip pat pašviesėjo ir bandinys.

Tryliktasis bandinys maišytas ultragarsiniu dispergatoriumi su 9% smulkinto maistinio TiO_2 . Po 24 ciklų ultravioletinių spindulių kameroje užfiksuoti dėmių spalvų kodų pakitimai, dėmės neišnyko, tačiau tapo šviesesnės. Pakito bandinio spalvos kodas.

Keturioliktasis bandinys kontrolinis, be titano dioksido. Po 24 ciklų kameroje burokėlio ir anglies dėmių vietose užfiksuotas pašviesėjimas, pakito bandinio spalvos kodas.



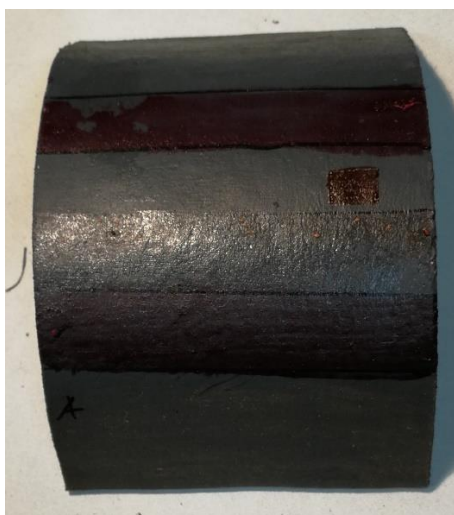
pav. 55 Pirmasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 56 Antrasis bandinys prieš ir po bandymo



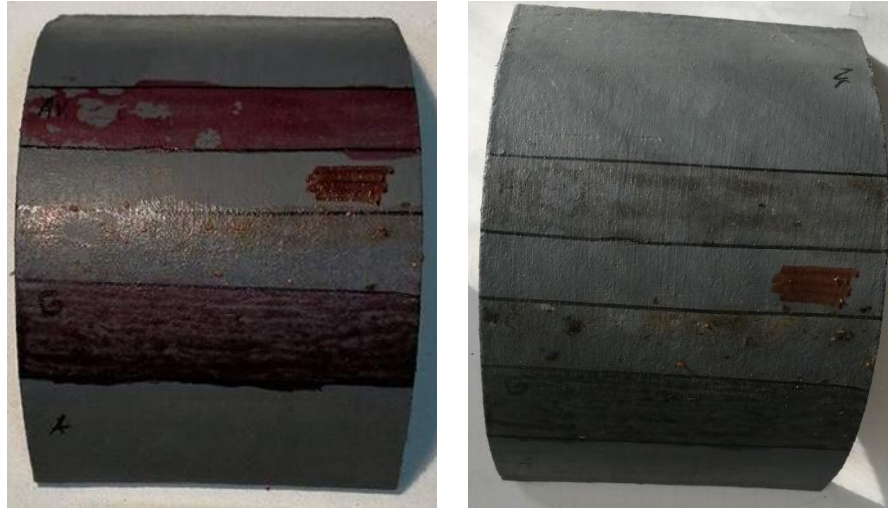
pav. 57 Trečiasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 58 Ketvirtasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 59 Penktasis bandinys prieš ir po bandymo

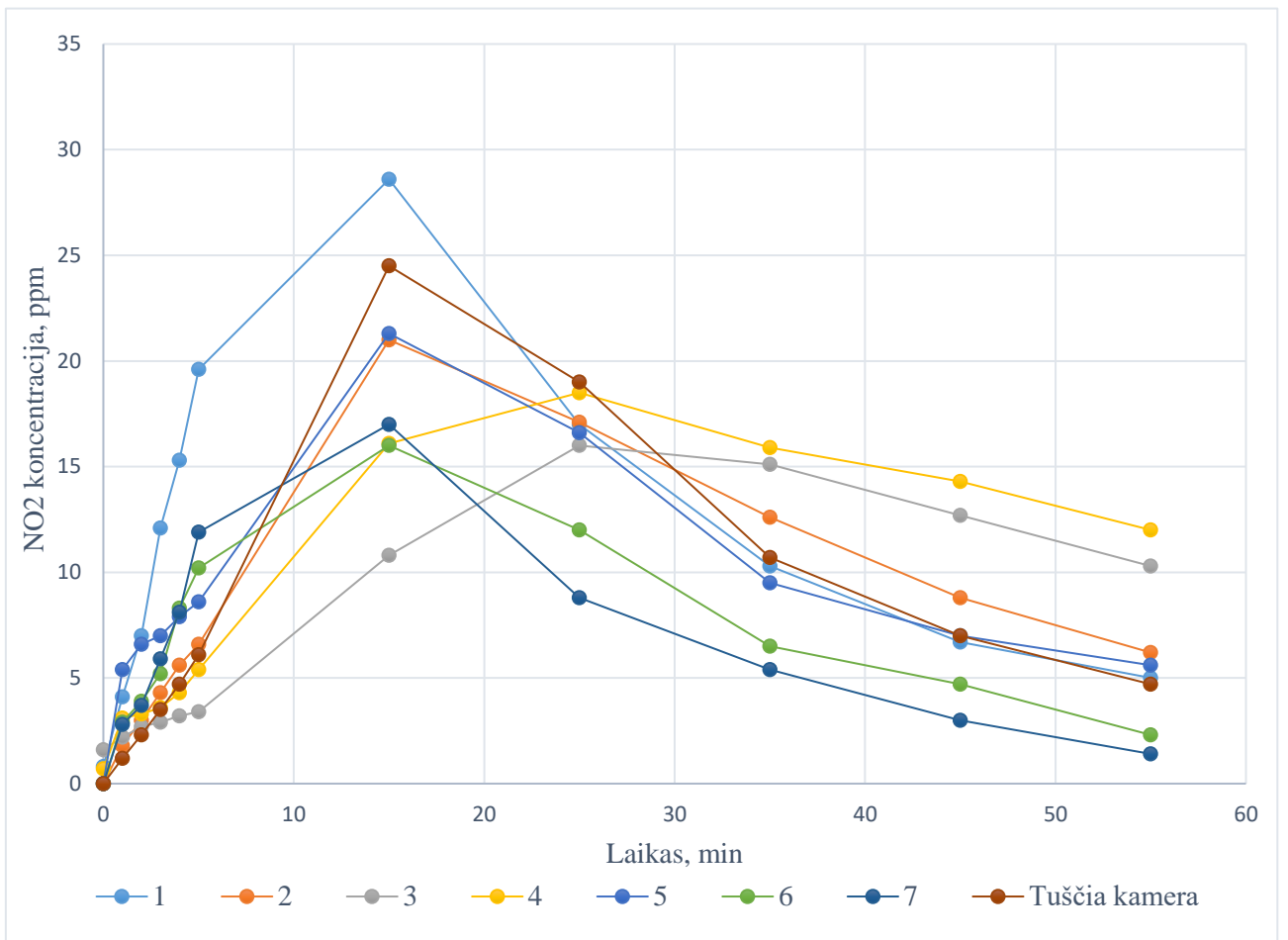


pav. 60 Šeštasis bandinys prieš ir po bandymo

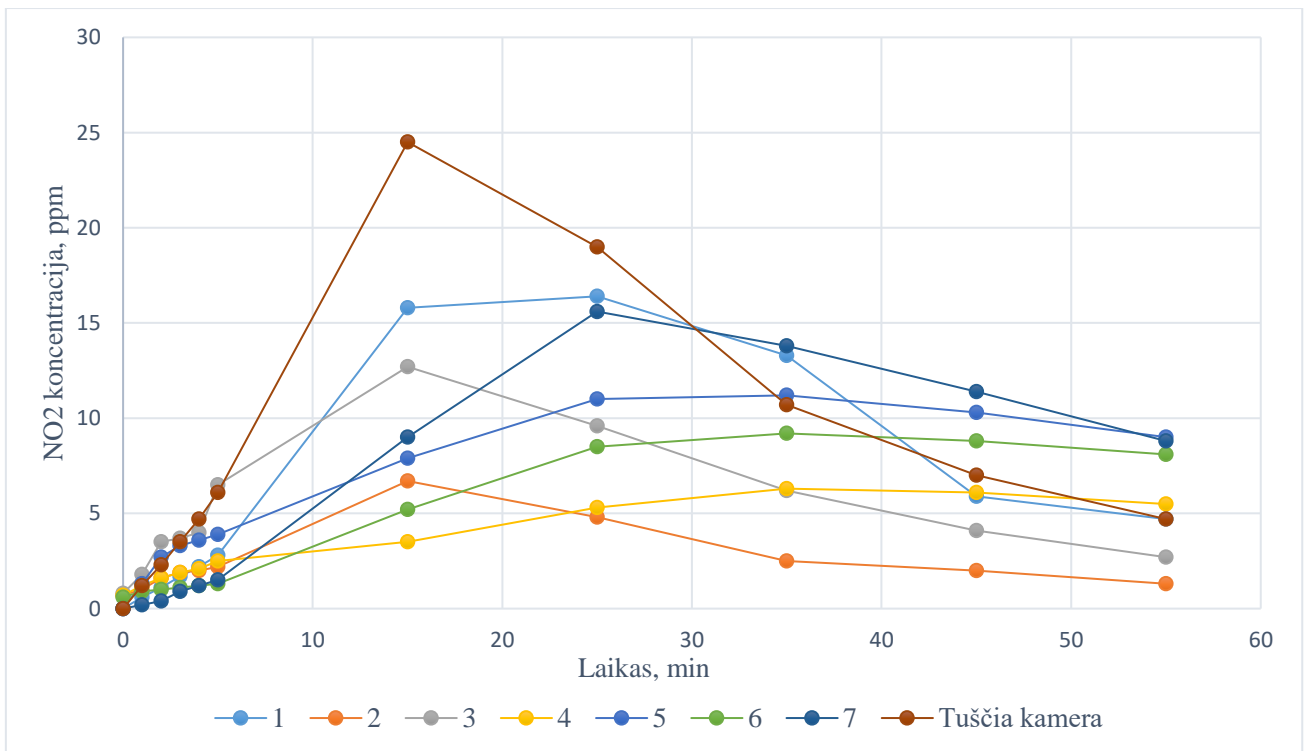
Atlikus pirmąjį bandymą geriausius rezultatus nusivalomumo klausimu rodė pirmasis bandinys. Didelio diapazono spalvų atspalvius fiksuojantis prietaisas užfiksavo tik avietės ir šilauogės paliktų dėmių spalvų kodus. Vizualiai taip pat šis bandinys po eksperimento liko švariausias. Dar atliekant bandymą pastebėta, jog pridėtinis titano dioksidas ryškiai pašviesina bandinio spalvą, tačiau prietaisas didelių spalvos pokyčių neužfiksavo. Po bandymo matyti, jog svarbus faktorius – mechaninis dažų maišymas, bandiniai su nesmulkinu TiO_2 , kurie maišyti teptuku rodo prastesnius rezultatus.

3.2. Antrasis bandymas

Šio bandymo metu tirtas NO_2 dujų koncentracijos mažėjimas specialioje bandymui suformuotoje kameroje. Bandymo metu tirti 7 bandiniai su nanodalelių titano dioksido priedu. Bandymas atliktas du kartus prieš bandinių aktyvaciją ir po jos. Aktyvacija vadinamas procesas, kurio metu paruošti bandiniai su skirtingu titano dioksido priedu paliekami po ultravioletinių spindulių kameromis, siekiant gauti stipresnį fotokatalizės efektą. Taip pat atlikti tuščios kameros bandymai. Kamera bandyta su įjungtomis UV spindulių ir be jų. Iš grafiko matome, jog ultravioletiniai spinduliai įtakoja greitesnę cheminės reakcijos eigą, kenksmingų dujų koncentracija mažėja ženkliai greičiau.



pav. 61 Visų bandinių NO₂ koncentracijos mažėjimo kreivės prieš bandinių aktyvaciją



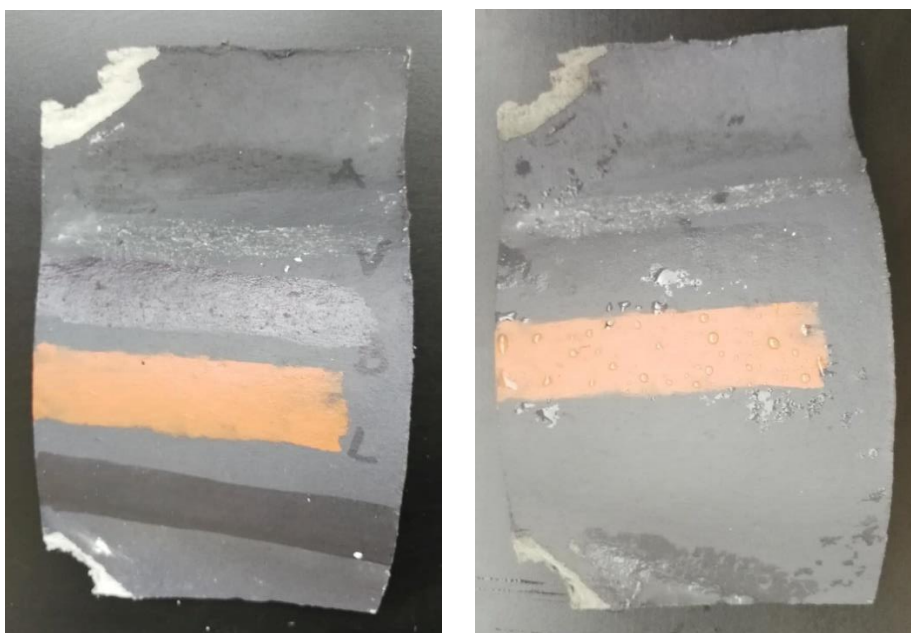
pav. 62 Visų bandinių NO₂ koncentracijos mažėjimo kreivės po bandinių aktyvacijos

Iš grafikų (pav. 61 ir pav.62) matome, jog po aktyvacijos NO₂ skaidymas suintensyvėjo. Geriausius rezultatus rodo bandiniai nr. 2 ir nr. 4, tačiau pastarasis ilgiau skaido kenksmingas dujas, vertė 55 minutę skiriasi 4,2 ppm. Lyginant antro bandinio aukščiausią vertę su tuščios kameros bandymo aukščiausią verte gauname net 72,65% mažesnę vertę. Prasčiausius rezultatus matome bandiniuose nr. 1 ir nr. 7, tačiau rezultatas teigiamas, lyginant su tuščios kameros bandymu bandinys nr. 1 kenksmingų dujų koncentracijos aukščiausią vertę sumažino 33,06%. Panaši vertė gaunama ir nr. 7 bandinio aukščiausią verčių palyginime, verčių skirtumas 36,33%.

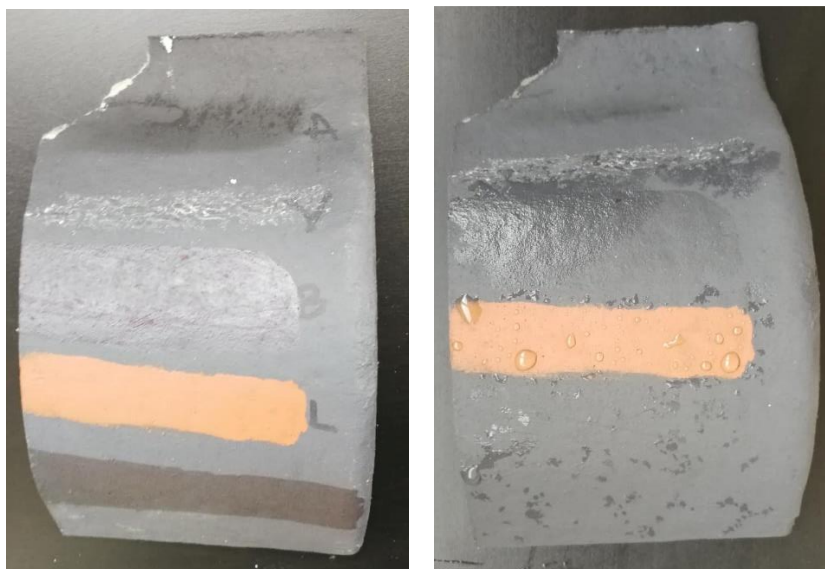
Skaičiuojant viso matavimo laikotarpio sumines bandinių NO₂ dujų koncentracijos skaidymo vertes gauname, jog: pirmasis – 22,94%, antrasis – 68,1%, trečiasis – 33,57%, ketvirtasis – 56,15%, penktasis – 23,3%, šeštasis – 45,16%, septintasis – 24,97%, mažina kenksmingų dujų koncentraciją lyginant su tuščios kameros bandymu. Po šio palyginimo, geriausiai pasižymėjo bandinys nr. 2, o prasčiausius rezultatus rodo bandinys nr. 1.

3.3. Trečiasis bandymas

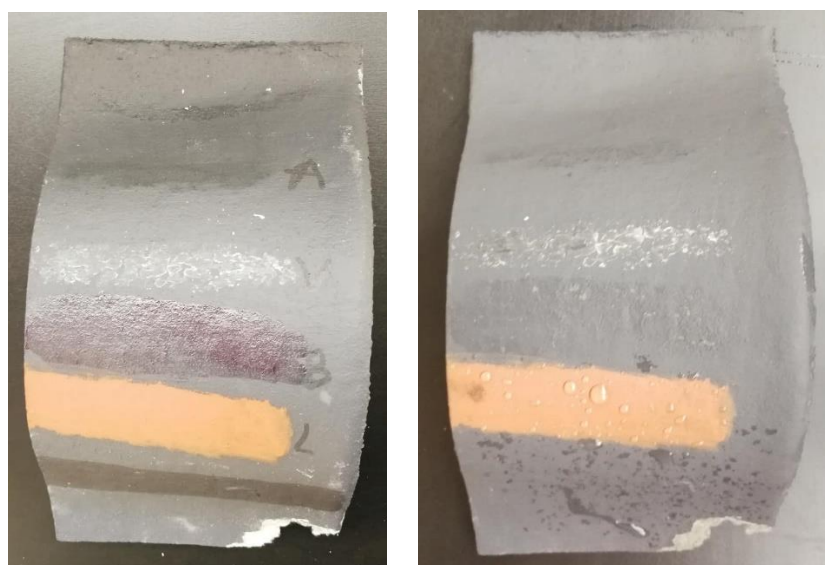
Šio bandymo metu, antrojo bandymo metu naudoti nudažyti fibrocementiniai lakštai suteptami įvairiais organiniais ir neorganiniais teršalais. Tirta gaminio savybė sukurti savaime nusivalantį paviršių, natūraliomis, eksploataavimo sąlygomis. Šis bandymas atliekamas lapkričio-gruodžio mėnesiais, 14 dienų. Paruošti bandiniai buvo sutepti teršalais, tokiais kaip: žymeklis, vaškas, aktyvioji anglis, burokėlis, lūpų dažai.



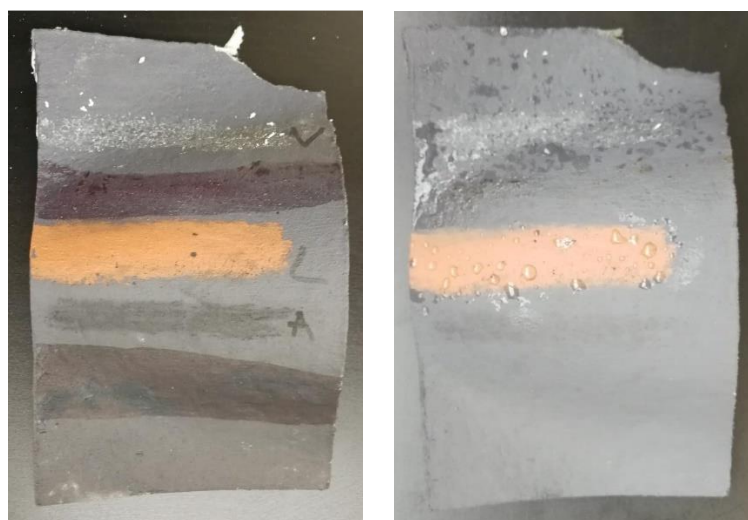
pav. 63 Pirmasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 64 Antrasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 65 Trečiasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 66 Ketvirtasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 67 Penktasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 68 Šeštasis bandinys prieš ir po bandymo



pav. 69 Septintasis bandinys prieš ir po bandymo

Atlikus bandymą, po 14 dienų bandinių paviršiuje matyti pakitimai. Burokėlio, žymeklio, anglies dėmių praktiškai nematyti. Ant paviršiaus likęs purvas lengvai pašalinamas perbraukiant ranka, ko prieš bandymą nebuvo galima įvykdyti, tačiau bandiniams išdžiūvus teršalai vėl tapo sunkiai pašalinami. Vizualiai geriausiai nusivalė bandinys nr. 4. Jo paviršiuje matyti tik ryškiausios – lūpų dažų bei vaško dėmės, buvusias užterštas zonas sunku vizualiai nustatyti.

3.4. Ketvirtasis bandymas

Ketvirtojo bandymo metu, elektroniniu skenuojančiu mikroskopu, atliktos paruoštų bandinių nuotraukos. Ant stiklo suformuotų ir išdžiūvus nuimtų dažų įvykdyta ir energijos dispersijos spektroskopija, įvertinta mėginių cheminiai elementai ir jų santykiniai kiekiai bandinio paviršiuje ir tūryje. Atlikus bandinį buvo tikėtasi bandinio paviršiuje rasti nusėdusių NO_3 dalelių, tačiau EDS tyrimo metu nebuvo užfiksuota. Galima daryti spėjimus, jog tai įvyko dėl: per trumpo bandinių tyrimo ultravioletinių spindulių kameroje su kenksmingomis dujomis; dėl per mažo bandinių dydžio bei veikiančio ventiliatoriaus. Iš tyrimo taip pat matyti netolygus elementų pasiskirstymas bandinio paviršiuje ir tūryje, didžiausi skirtumai IV bandinyje su 9% pridėtinių nanodalelių TiO_2 , greičiausiai tai įvyko dėl nekokybiško dažų maišymo.

SEM mikroskopu atliktos fibrocementinių plokščių nuotraukos, paviršių priartinant 2000 ir 5000 kartų. Lyginant bandinius, su skirtingomis TiO_2 koncentracijomis, tarpusavyje matyti paviršių vaizdų skirtumai.

4. Išvados

Apibendrinus duomenis gautus eksperimentų metu, padarytos šios išvados:

1. Tyrimais nustatyta, kad lyginant dažų modifikuotų pramoniniu ir maistiniu TiO_2 poveikį savaiminiam įvairių teršalų nusivalomumui nuo dangos paviršiaus, efektyviausiai veikė dažai su 9% pramoninio titano dioksido priedu, smulkinto ir maišyto ultragarsiniu dispergatoriumi, kuris užtikrina tolygų TiO_2 pasiskirstymą dažų terpėje. Taip pat reikia pastebėti, jog pridėdamas TiO_2 labai šviesina naudojamą standartinę dažų spalvą.
2. Remiantis gautais tyrimų rezultatais galime teigti, kad geriausius rezultatus skaidant NO_2 kenksmingą koncentraciją ore parodė bandinys, kurio antrasis sluoksnis padengtas dažais su 9 % nano TiO_2 dalelių. Užfiksuota 68,1 % mažesnės vertės nei tuščios kameros bandyme.
3. Pagal atliktą fotokatalizės efektyvumo tyrimą, skaidant NO_2 koncentraciją ore, matyti, jog pateikti dažai ir be pridėtinio nanodalelių TiO_2 vykdo fotokatalizės reakciją. Kenksmingų dujų sumažinta iki 25 %.
4. Dėl nano TiO_2 dalelių toksiškumo bei neprognozuojamos elgsenos dažuose, beasbestinė stogo danga mažinanti aplinkos taršą turėtų būti eksploatuojama zonose, kur NO_2 koncentracija viršija ribinę vertę, nustatytą žmonių sveikatos apsaugai.

Literatūros sąrašas

1. Svetlana Strelnikienė, Vaclovas Tričys „Asbesto turinčių gaminių inventorizavimo tyrimas“ – Šiaulių universitetas, Technologijos fakultetas (2009), žiūrėta [2019-12-04].
2. EUROPOS AUDITO RŪMAI. Specialioji ataskaita: „Oro tarša. Mūsų sveikata vis dar nepakankamai apsaugota“. Prieiga per: https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR18_23/SR_AIR_QUALITY_LT.pdf žiūrėta [2019-12-10].
3. R. Kavaliūnas, J.V. Gražulevičius, R. Lazauskaitė “Lakų ir dažų chemija bei technologija”, KTU 2008 m.
4. R. Žurauskienė, A.P.Naujokaitis, R.Mačiulaitis, R. Žurauskas, “ Statybinės medžiagos”, VGTU 2012m.
5. Nacionalinė mokėjimo agentūra, Parama asbestinių stogų dangos keitimui. Prieiga per: <https://www.nma.lt/index.php/parama/lietuvos-kaimo-pletros-20142020-m-programa/priemoniu-sarasas/parama-asbestiniu-stogu-dangos-keitimui-2019-m/19776> žiūrėta [2019-12-05].
6. 2016m. gruodžio 14 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2016/2284 Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016L2284&from=NL> ; žiūrėta [2019-12-05].
7. Nacionalinis oro taršos mažinimo planas. Prieiga per: <https://am.lrv.lt/lt/veiklos-sritys-1/aplinkos-oras/aplinkos-oro-tarsos-valdymas/nacionalinis-oro-tarsos-mazinimo-planas>; žiūrėta [2019-12-03].
8. Joana Angelo, Luisa Andrade, Adelio Mendes. Applied Catalysis A: General. Applied Catalysis A: General: 484, 2014, 17-25. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/>, žiūrėta [2019-12-05].
9. Gian Luca Guerrini. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results. Construction and Building Materials 27, 2012, 165-175, žiūrėta [2019-12-02]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/>
10. Norman S. Allen, Michele Edge, Joanne Verran, J. Stratton, Julie Maltby, Claire Bygott. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. Polymer Degradation and Stability 93, 2008, 1632-1646, žiūrėta [2019-12-02]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/>
11. LST EN 494:2012+A1:2016 „Profiliuoti fibrocementiniai lakštai ir jungiamosios detalės. Gaminio techniniai reikalavimai ir bandymo metodai“
12. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS ORO APSAUGOS ĮSTATYMAS. 1999-11-04, Vilnius. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.90063>
13. LIETUVOS RESPUBLIKOS VYRIAUSYBĖ NUTARIMAS dėl nacionalinio oro taršos mažinimo plano parengimo. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/410fbe3067f511e9917e8e4938a80ccb>
14. 2008m. gegužės 21 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2008/50/EB Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/lt/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0050>; žiūrėta [2019-12-05].
15. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA (ES) 2016/2284 dėl tam tikrų valstybėse narėse į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimo. Prieiga per: [71](https://eur-</div><div data-bbox=)

- lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016L2284&from=LT,žiūrėta [2019-12-10].
16. Oro ir akustinė tarša. Prieiga per:<http://www.europarl.europa.eu/factsheets/lt/sheet/75/oro-ir-akustine-tarsa>, žiūrėta [2019-12-02]
 17. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA (ES) 2015/2193 dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo. Prieiga per:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L2193&from=LT> , žiūrėta [2019-12-10].
 18. EUROPOS AUDITO RŪMAI. Specialioji ataskaita: „Oro tarša. Mūsų sveikata vis dar nepakankamai apsaugota“. Prieiga per:
https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR18_23/SR_AIR_QUALITY_LT.pdf , žiūrėta [2019-12-10].
 19. Teikta Goldschmidt konferencijoje. Scientists find titanium dioxide from sunscreen is polluting beaches (2018, rugpjūčio 17). Prieiga per: <https://phys.org/news/2018-08-scientists-titanium-dioxide-sunscreen-polluting.html>, žiūrėta [2019-12-10].
 20. Šaltinis youris.com. TiO2 nanoparticles-containing materials in our cities: Impacts are difficult to predict. Prieiga per: <https://phys.org/news/2010-11-tio2-nanoparticles-containing-materials-cities-impacts.html>, žiūrėta [2019-12-10].
 21. Juozas Deltuva, Žymantas Rudžionis, Vitoldas Vaitkevičius, Danutė Vaičiukonytė „Statybinė medžiagotyra“, 2017 m.
 22. Modulio T230M425 „Statybinių gaminių ir konstrukcijų tyrimo metodai“ medžiaga, paskaita „Mikroskopinės analizės metodai“, dėstytojas Vitoldas Vaitkevičius.
 23. Energijos dispersijos spektroskopija. Prieiga per: https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy, žiūrėta[2019-12-10].
 24. Vytauto Didžiojo universitetas, Fizikos katedra, Paulius Vilkinis magistro baigiamasis darbas „Masės pernešimo reiškiniai titano ant silicio padėklo dangose, oksiduotose vandens garų plazmoje“ 2014m.
 25. C. Aguiá, J. Angelo, Luis M. Madeira, A. Mendes. Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement. *Catalysis Today* 151, 2010, 77-83, žiūrėta [2019-12-02]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/>
 26. Maggos T, Bartzis JG, Liakou M, Gobin C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂ -containing paint: a real scale study. *JOURNAL OF Hazardous Materials* 2007;146(3):668-73.
 27. Jun Chen, Chi-sun Poon. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment* 44 (2009) 1899-1906. Žiūrėta [2017-12-02]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/>