



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

NAUJŲJŲ APLINKOS TERŠALŲ ŠALINIMO IŠ VANDENS TECHNOLOGIJOS PLĖTROS GALIMYBIŲ TYRIMAI

Baigiamasis magistro projektas

Indrė Černiauskaitė

Projekto autorė

Lekt. Inga Radžiūnienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

NAUJŲJŲ APLINKOS TERŠALŲ ŠALINIMO IŠ VANDENS TECHNOLOGIJOS PLĖTROS GALIMYBIŲ TYRIMAI

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Indrė Černiauskaitė

Projekto autorė

lekt. Inga Radžiūnienė

Vadovė

doc. Viktoras Račys

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Indrė Černiauskaitė

Naujųjų aplinkos teršalų šalinimo iš vandens technologijos plėtros galimybių tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Indrės Černiauskaitės, baigiamasis projektas tema „Naujųjų aplinkos teršalų šalinimo iš vandens technologijos plėtros galimybių tyrimai“ 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)

Černiauskaitė Indrė. Naujųjų aplinkos teršalų šalinimo iš vandens technologijos plėtros galimybių tyrimai. Magistro baigiamasis projektas vadovė lekt. Inga Radžiūnienė; Kauno technologijos universitetas, chemijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai (E).

Reikšminiai žodžiai: naujieji aplinkos teršalai, pažangioji oksidacija, titano dioksidas.

Kaunas, 2020, 68 p.

Santrauka

Terminas *nauji aplinkos teršalai* pagal Europos Sąjungos teisės direktyvas įvardijamas, kaip nepriskiriami įprastoms ES stebėsenoms, bet galintys kelti didelę grėsmę aplinkai, teršalai. Auganti farmacijos pramonė ir didėjantis dėmesys sunkiai biologiškai skaidomiems junginiams, lėmė šių dienų pažangios oksidacijos tyrimų svarbą. Dauguma mokslinių praktikų yra paremtos laboratorinės skalės tyrimais, todėl norint perkelti procesus į industriją, yra labai svarbi technologinė plėtra.

Šio magistro baigiamojo projekto hipotezė: pažangios oksidacijos procesas paremtas kombinuotais ozonavimo ir fotokatalitiniais procesais yra veiksmingas naujų aplinkos teršalų valymo iš vandens būdas ir gali būti pritaikytas pilotinio dydžio įrengimuose. Hipotezei patikrinti buvo atlikti iš anksto suplanuoti eksperimentai, kurių metu analizuojamas ozonavimas, foto-ozonavimas ir fotokatalitinis ozonavimas, siekiant įvertinti, kuris iš šių procesų pasiekia didžiausią naujų aplinkos teršalų išvalymo laipsnį. Katalizavimo inicijavimui buvo pagamintas stacionarus nano dalelių titano dioksido danga dengtas stiklo katalizatorius. Charakterizuojant katalitinį paviršių rentgeno spindulių difrakcinė analizės metodu, nustatyta, kad vyraujanti TiO₂ kristalinė modifikacija - anatazas. Skenuojanti, elektroninė, mikroskopinė analizė parodė, kad titano dioksido sluoksnį sudaro porėto paviršiaus plėvelė, kurios paviršiaus plotas yra didelis ir idealios struktūros heterogeniniams energijos konvertavimo procesams, tokiems kaip fotokatalitinė procedūra.

Tiriant pažangiosios oksidacijos procesą, pastebėta, kad teršalų skaidymo efektyvumas priklauso nuo teršalo prigimties, ozono generavimui tiekiamo deguonies šaltinio ir sistemos slėgio, kai ozono tirpinimui naudojamas Venturi inžektorius. Ozono generavimui naudojant gryną deguonį per trumpesnę laiką galima pasiekti 5 kartus didesnę ozono koncentraciją, nei naudojant orą, net tuo atveju, kai oro srautas yra 2 kartus didesnis nei deguonies. Taip pat, atlikto eksperimento metu pavyko pasiekti maksimalų 2,8 bar slėgį. Lyginant su mažiau galingomis 1 ir 2 bar sistemomis, galima pasiekti iki 4 kartų efektyvesnį ozono tirpinimą.

Optimizavus šias sąlygas 34 L pilotiniame įrenginyje, fotokatalitinio ozonavimo metu per 90 min teršalų apdorojimo procesą buvo pašalina 93 % bendros organinės anglies. Atlikus LC-MS analizę, pastebėta, kad jau po 20 min nuo reakcijos pradžios, kiekvieno modelinio vandens komponento koncentracija sumažėjo 99,9 %. Lyginant šio pilotinio įrenginio efektyvumą su mažesnės 2 L darbinės talpos reaktoriais, pastebima, kad pašalinimo laipsnis yra beveik identiškas. Tokie teigiami technologinės plėtros rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad sistema gali būti toliau sėkmingai plėtojama.

Černiauskaitė Indrė. Technology Upscaling for Removal of Emerging Pollutants from Water. Master's Final Degree Project lec. Inga Radžiūnienė; Faculty of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental engineering (E03), Engineering sciences (E).

Keywords: emerging pollutants, advanced oxidation, titanium dioxide.

Kaunas, 2020. 68p.

Summary

According to European Union law directives term new environmental pollutants is defined as pollutants that are not included in the usual EU monitoring, but which may pose a significant threat to the environment. Nowadays the growing pharmaceutical industry and the increasing focus on persistent biodegradable compounds have led to the importance of advanced oxidation research. Most scientific practices are based on laboratory-scale research, so in order to transfer these processes into industry technological development is crucial.

The hypothesis of this master's final thesis is: the advanced oxidation process based on combined ozonation and photocatalytic processes is an efficient way to purify new environmental pollutants from water and can be applied in pilot-scale devices. To test the hypothesis, pre-planned experiments were performed to analyze ozonation, photo-ozonation, and photocatalytic ozonation to assess which of these processes achieves the highest degree of purification of new environmental contaminants. A stationary glass catalyst coated with nanoparticles of titanium dioxide was prepared to initiate the catalysis. When characterizing the catalytic surface by X-ray diffraction analysis, it was found that the predominant crystalline modification of TiO₂ is anatase. Scanning electronic microscopic analysis showed that the titanium dioxide layer consists of a porous surface film that has a large surface area and ideal structure for heterogeneous energy conversion processes such as the photocatalytic procedure.

In the study of the advanced oxidation process, it was discovered that the efficiency of pollutant decomposition depends on the nature of the pollutant, the oxygen source supplied for ozone generation, and the system pressure when using a Venturi injector to dissolve ozone. Ozone generation using pure oxygen can achieve 5 times higher ozone concentrations in a shorter time than using air, even when the air flow is 2 times higher than oxygen. Also, the maximum pressure of 2.8 bar was reached during the performed experiment. Compared to the less powerful 1 and 2 bar systems, up to 4 times more efficient ozone dissolution can be achieved.

After optimizing these conditions in a 34 L pilot plant, 93% of the total organic carbon was removed during the 90 min process of photocatalytic ozonation. LC-MS analysis showed that the concentration of each model water component decreased by 99.9% as early as 20 min after the start of the reaction. Comparing the efficiency of this pilot plant with a reactor that has a lower capacity of 2 L, it can be seen that the degree of removal is almost identical. Such positive results of technological development allow us to assume that this system can be developed further successfully.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	12
1. Literatūros analizė	14
1.1. Naujieji aplinkos teršalai, jų - patekimas į aplinką ir pasėkmės.....	14
1.2. Patekimo į aplinką būdai	14
1.3. Naujų aplinkos teršalų poveikis aplinkai.....	15
1.4. Teršalų koncentracijos ir sklaida	15
1.5. Analizuojamos farmacinės ir asmens sveikatos priežiūros medžiagos	17
1.4.1. Triklozanas	18
1.4.2. Kofeinas.....	19
1.4.3. Karbamazepinas.....	19
1.4.4. Tetraciklinas	20
1.4.5. Sulfametoksazolis.....	20
1.6. Vandens valymo technologijos.....	21
1.7. Pažangiosios oksidacijos procesas	21
1.7.1. Nefotocheminis procesas - Fenton	22
1.7.2. Nefotocheminis procesas - Sonolizė	22
1.7.3. Fotocheminiai procesai.....	23
1.8. Ozono chemija.....	23
1.9. Pažangiosios oksidacijos procesų perspektyvos ir rekomendacijos.....	26
1.10. Titano dioksido imobilizavimas ant paviršiaus	27
1.11. Titano dioksido imobilizacijai naudojamos atramos	27
1.11.1. Stiklas	27
1.11.2. Nerūdijantis plienas	27
1.11.3. Aktyvuota anglis.....	28
1.11.4. Silicio oksido medžiagos.....	29
1.11.5. Kiti atraminiai paviršiai.....	29
1.12. Imobilizavimo ant paviršiaus metodai.....	29
1.12.1. Zolių-gelio metodas.....	30
1.12.2. Purškimas	31
1.12.3. Cheminis nusodinimas garais	31
1.12.4. Hidroterminis apdorojimas	31
1.13. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas	31
2. Tyrimų metodika.....	33
2.1. Teršalų skaidymas naudojantis 2 L darbinės talpos pažangiosios oksidacijos sistema.....	33
2.2. Tyrimo planas	34
2.3. Katalizatoriaus paruošimas.....	34
2.4. Pilotinis pažangiosios oksidacijos įrenginys	35
2.5. Ozono koncentracijos pokytis sistemoje nutraukus ozono dozavimą	36
2.6. Kalibracinių krevių sudarymas.....	36
2.7. Optimalių sąlygų ozono tirpinimui nustatymas.....	37
2.7.1. Ozono tirpinimui naudojamas Venturi inžektorius su statiniu maišytuvu	37
2.7.2. Ozono tirpinimas naudojantis difuzoriais.....	38

2.9.	Analitiniai metodai	39
2.9.1.	Oksalo rūgšties koncentracijos nustatymas	39
2.9.2.	Bendros organinės anglies kiekio (TOC) nustatymas	39
2.9.3.	Skenuojanti elektroninė mikroskopinė (SEM) analizė.....	39
2.9.4.	Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė	40
2.9.5.	Skysčių chromatografinė - masės spektrometrinė (LC-MS) analizė.....	40
2.9.6.	Spektrofotometrinė analizė.....	40
2.9.7.	Tetraciklino kompozicijos, pagrįstos spalvoto junginio susidarymu, tarp šio vaistinio preparato ir chloramino (T), spektrofotometrinis nustatymas	40
2.9.8.	Modelinio vandens ruošimas ir analizė	40
3.	Tyrimų rezultatai	42
3.1.	Teršalų skaidymas naudojantis 2 L darbinės talpos pažangiosios oksidacijos sistema.....	42
3.2.	Ozono koncentracijos pokytis nutraukus ozono dozavimą	43
3.3.	Katalizatoriaus charakteristika	43
3.4.	Spektrofotometrinė tetraciklino ir sulfametoksazolio analizė	45
3.5.	Ozono tirpinimas	46
3.6.	Teršalų skaidymo efektyvumas naudojant kombinuotus pažangios oksidacijos metodus	49
3.7.	Tetraciklino spektrofotometrinis koncentracijos nustatymas	52
3.8.	Fotokatalitinio ozonavimo įtaka naujų aplinkos teršalų skaidymui vandenyje, kai reaktoriaus darbinis tūris 34 L.....	53
3.9.	Pažangiosios oksidacijos technologinė plėtra	57
	Išvados	58
	Literatūros sąrašas	59
	Priedai.....	67
1	priedas. Tetraciklino ir sulfametoksazolio kalibracinės kreivės.....	67
2	priedas. Tetraciklino su chloraminu-T kalibracinė kreivė.....	68
3	priedas. Ozono generavimo monitoringas.....	68

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Atrinktų mikro-teršalų koncentracijų pokyčio po apdorojimo suvestinė	17
2 lentelė. Titano dioksido imobilizavimo atramos ir metodo suvestinė (2008 – 2019)	30
3 lentelė. Modelinio vandens sudėtis.....	33
4 lentelė. Eksperimento parametrai naudojant venturi inžektorių.....	38
5 lentelė. Eksperimento parametrai naudojant difuzorius	39
6 lentelė. Medikamentai, naudoti modeliniam vandeniui ruošti	41
7 lentelė. Tetraciklino ir modelinio vandens bangų absorbcijos duomenys.....	53
8 lentelė. Tyrimų suvestinė.....	56
9 lentelė. Palyginamieji procentiniai išvalymo duomenys 2 L ir 34 L darbinio tūrio reaktoriuose ..	57

Paveikslų sąrašas

1 pav. Farmacinių preparatų ir asmens sveikatos priežiūros priemonių patekimo į aplinką būdai ...	14
2 pav. Didžiausiomis koncentracijomis užfiksuoti medikamentai įtekančiame sraute prieš patenkant į komunalinių nuotekų valymo įrengimus	16
3 pav. Didžiausiomis koncentracijomis užfiksuoti medikamentai ištekančiame sraute po komunalinių nuotekų apdorojimo.....	16
4 pav. Medikamentų skaičius po apdorojimo komunalinių nuotekų valymo įrengimuose, skirtingose išvalymo ribose.....	16
5 pav. Triklozano struktūra.....	18
6 pav. Kofeino struktūra	19
7 pav. Karbamazepino struktūra.....	19
8 pav. Tetraciklino struktūra.....	20
9 pav. Sulfametoksazolio struktūra	20
10 pav. Pažangios oksidacijos procesų tipai.....	22
11 pav. Ozono produkcijos skirtos vandens dezinfekavimui schema	24
12 pav. SEM skirtingų pagrindų padengtų TiO ₂ atvaizdai: a) stiklo, b) keraminės plytelės ir c) nerūdijančio plieno paviršius.....	28
13 pav. AC pluošto ir AC pluošto/TiO ₂ SEM nuotraukos	28
14 pav. SEM nuotrauka a) SiO ₂ paviršiaus; b) SiO ₂ paviršiaus dengto 2,4% TiO ₂	29
15 pav. 2 L darbinės talpos pažangios oksidacijos sistema.....	33
16 pav. Tyrimo eigos planas.....	34
17 pav. Katalizatoriaus ruošimo eiga	35
18 pav. Pilotinis pažangiosios oksidacijos įrenginys	36
19 pav. Instrukcija medikamentų kalibracinei kreivei sudaryti.....	37
20 pav. Venturi inžektoriaus ozono tirpinimo sistema	37
21 pav. Difuzoriai ozono tirpinimui	38
22 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos mažėjimas laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO ₂ katalizatoriumi	42
23 pav. Ozono koncentracijos mažėjimas laike.....	43
24 pav. Katalizatoriaus paviršiaus nuotrauka skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM).....	44
25 pav. Katalizatoriaus mėginių XRD spektras	44
26 pav. Tetraciklino ir Sulfametoksazolio koncentracijos pokytis po 20 min ozonavimo.....	45
27 pav. Teorinis ozono tirpumas, pagrįstas vandens slėgiu	46
28 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas sistemoje, kai slėgis: 1bar; 2 bar; 2,8 bar. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas	47
29 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas sistemoje, kai slėgis: 1bar; 2 bar; 2,8 bar. Ozono generavimui naudojamas 10 L/min oro srautas	47
30 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas laike, kai ozono generavimui naudojamas 10 L/min oro srautas.....	48
31 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimo laike priklausomybė nuo tirpinimo sistemos: Venturi; difuzoriai. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas	48
32 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokytis laike, kai tiriamasis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO ₂ katalizatoriumi. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min oro srautas	50

33 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokytis laike, kai tiriamasis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO ₂ katalizatoriumi. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas	50
34 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokyčio ir išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo sistemoje vykstančių procesų.....	51
35 pav. Organinių junginių šalinimo efektyvumas, kai sistemoje veikia fotokatalitinio ozonavimo procesai ir ozono generavimui naudojamas: oras; deguonis	52
36 pav. A) tiriamojo vandens mėginys, paimtas prieš apdorojimą; B) tiriamojo vandens mėginys, paimtas po 60 min fotokatalitinio ozonavimo apdorojimo.....	52
37 pav. Tetraciklino koncentracijos pokyčio tyrimai pagal spektrofotometrinę analizę, kai tiriamasis tirpalas apdorojamas fotokatalitiniu ozonavimu procesu, 60min laiko tarpe	53
38 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos mažėjimas laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas fotokatalitiniu ozonavimu.....	54
39 pav. Bendros organinės anglies (TOC) išvalymo pokytis laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas fotokatalitiniu ozonavimu.....	54
40 pav. Kofeino koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu	55
41 pav. Karbamazepino koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu	55
42 pav. Karbamazepino koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu	55

Santrumpų ir terminų sąrašas

APP - asmens priežiūros priemonės;

FP – farmaciniai preparatai;

AD – aktyvusis dumblas

UV – ultravioletinė spinduliuotė

TOC – (angl. total organic carbon) – bendros organinės anglies analizė

SEM – (angl. scanning electron microscopy) – skenuojanti elektroninė mikroskopija

XRD – (angl. X – ray diffraction) – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Įvadas

Farmacijos pramonė dar 2014 metais parodė didžiulį augimą dėl nuolatinių naujų gydymo poreikių ir vis didėjančio konkurencinio spaudimo. Anksčiau tai lėmė ne vieną naują mokslinių tyrimų procesą, kuris baigėsi naujų produktų kūrimu. Visgi su didėjančiais poreikiais atsiranda ir didesnės problemos, susijusios su šių medžiagų likučių utilizavimu. Dauguma farmacinių preparatų (FP) ir asmens priežiūros priemonių (APP) buvo žinomi dar praeitą šimtmetį, tačiau jų skilimo aplinkoje mechanizmai pradėti analizuoti visai neseniai. Terminas „*nauji aplinkos teršalai*“ (angl. emerging pollutants) pagal Europos Sąjungos teisės direktyvas įvardijamas kaip: „*teršalai, kurie dar nėra traukti į įprastas Sąjungos lygmens stebėsenos programas, bet gali kelti didelę grėsmę, kuriai valdyti reikia reglamentavimo priemonių, nustatytų atsižvelgiant į galimą teršalų (eko)toksikologinį poveikį ir poveikį sveikatai ir į jų kiekį (vandens) aplinkoje*“. Šį sąrašą sudaro daugiau negu 1000 medžiagų, dalis jų yra gerai žinomi ir kasdien naudojami FP ir APP, kurie vėliau pašalinami į nuotekų vandenį, o vėlesnėse etapuose yra apdorojami ir išleidžiami į atvirus vandens telkinius. Tačiau tradicinės nuotekų valyklos, kurios dažniausiai paremtos biologinio valymo mechanizmais, nėra pakankamai funkcionalios išvalyti visą teršalų kiekį [1;2].

Komunalinių nuotekų valymo įrenginiai skirti pašalinti tirpius organinius teršalus, suspenduotas kietąsias daleles ir flokuliacines medžiagas, tačiau dalis mikro-teršalų apeina įprastas sistemas ir, kartu su išleidžiamu srautu patekę į atvirus vandenį, daro neigiamą įtaką augalijai ir gyvūnijai [3]. Pagrindinė problema, kad daugelis dažnai naudojamų medikamentų yra sunkiai biologiškai skaidomos medžiagos, taigi tokiu atveju jos kelia ilgalaikį pavojų, gali sutrikdyti endokrininę sistemą, išsivysto atsparumas antimikrobinėms medžiagoms [4].

Tobulėjant technologijoms, įprastus vandens valymo procesus keičia naujos kartos alternatyvos. Nors biologinis vandens valymo procesas išlieka pagrindiniu, tačiau sparčiai populiarėjantys pažangiosios oksidacijos (PO) metodai vis dažniau papildo įprastas vandenvalos sistemas. PO technologijos leidžia pagrįstai pašalinti sunkiai skaidomus organinius teršalus, atsikratyti kvapų, sumažina antrinių teršalų susidarymą. Dauguma mokslinių praktikų patikslina, kad nors pažangiosios oksidacijos procesų rezultatai išties labai geri, tačiau tyrimai atliekami su laboratorinio dydžio įrengimais neįrodo, kad metodai gali būti pritaikomi industrijoje, todėl labai svarbu skatinti technologinę plėtrą [5].

Pažangiosios oksidacijos proceso mechanizmas pagrįstas reaktyvių hidroksi arba deguonies radikalų susidarymu. Tokia reaktyvi aplinka yra formuojama dviem būdais: homogeniniai procesais (ozono terapija, peroksidų ir geležies jonų suaktyvinimas UV šviesa) arba heterogeniniai procesais (fotokatalizė ir kt.). Abiem atvejais svarbu nustatyti optimalias sistemines sąlygas, kad būtų pasiektas efektyviausias vandens valymas mažiausiomis energijos sąnaudomis [6].

Hipotezė *Pažangios oksidacijos procesas paremtas kombinuotais ozonavimo ir fotokataliniais procesais yra veiksmingas naujų aplinkos teršalų valymo iš vandens būdas ir gali būti pritaikytas pilotinio dydžio įrenginiuose.*

Darbo tikslas - nustatyti efektyviausias pažangiosios oksidacijos sąlygas naujiems aplinkos teršalams šalinti iš užteršto vandens pilotiniame įrenginyje.

Uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę, siekiant įvertinti naujų aplinkos teršalų daromą poveikį aplinkai, bei naudojamų valymo metodų efektyvumą. Apžvelgti vandens valymo alternatyvas, išnagrinėti skirtingus pažangios oksidacijos procesus;
2. sukonstruoti pilotinį įrenginį ir nustatyti optimalias darbinės sąlygas ozono tirpinimui jame;
3. taikant parinktą katalizatoriaus gamybos metodą pagaminti katalizatorių ir jį ištestuoti pilotiniame įrenginyje;
4. ištirti modelinių teršalų skaidymo efektyvumą pilotiniame įrenginyje, naudojant kombinuotus pažangios oksidacijos metodus;
5. palyginanti 2 L darbinės talpos įrenginio ir 34 L pilotinio įrenginio veikimo efektyvumus, įvertinti technologijos plėtros galimybes.

1. Literatūros analizė

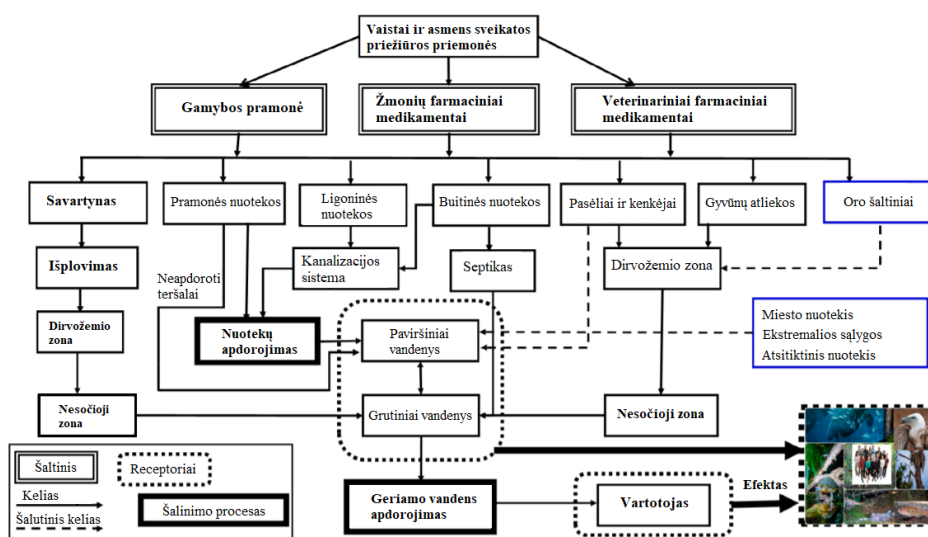
1.1. Naujieji aplinkos teršalai, jų - patekimas į aplinką ir pasėkmės

Daugėjant pasaulio gyventojų skaičiui, didėjančios investicijos į sveikatos priežiūros sektorių, pažanga mokslinių tyrimų ir plėtros srityje, visuotinis prieinamumas pasaulinėje rinkoje ir pramoninėse šalyse dirbančių visuomenių atstovai per pastaruosius kelis dešimtmečius padidino vaistų ir APP suvartojimą. Besirūpindami sveikata žmonės dažnai pamiršta, kad besaikiški produktų vartojimas ir netinkamas teršalų apdorojimas kenkia aplinkai ir visai jos florai bei faunai. Remiantis atskirų šalių duomenimis, daugiausiai (47 % duomenų bazės įrašų) prioritетinių teršalų yra registruojama atvirose vandenyse – upėse, ežeruose, vandenynuose. Požeminio ir geriamojo vandens mėginiai sudaro 8 % duomenų bazės įrašų. Didžiausios koncentracijos registruojamos nuotekų valymo įrengimuose (apie 40 % duomenų), į kurias teršalai patenka iš ligoninių, neapdorotų miesto nuotekų ir t.t. Vos 3 % sudaro dirvožemio ir mėšlo duomenys, taip pat apie 2 % teršalų adsorbuojasi ant kietųjų dalelių paviršiaus [7].

1.2. Patekimo į aplinką būdai

Pagrindiniai prioritетinių teršalų kiekiai išsiskiria su žmonių ir gyvūnų šlapimu, taip pat gamybos metu kaip medikamentų atliekos. Vaistai aplinką pasiekia pirminės formos arba kaip jų metabolitai, kurie dažnai atvejais būna dar sunkiau apdorojami. Nepanaudotos farmacinės medžiagos netinkamai šalinamos išmetant jas į kriauklę ar į tualetą, o APP nuotekas pasiekia tiesiogiai – žmonėms besiprausiant duše ar vonioje. Gyvulininkystėje naudojami veterinariniai preparatai į aplinką patenka su mėšlu, kuris dažnu atveju naudojamas trąšoms gaminti. Vėliau tai gali daryti įtaką dirvožemiui ir augalams. Akvakultūroje naudojami medikamentai tiesiogiai patenka į paviršinius vandenius. Iš esmės visi teršalai anksčiau ar vėliau pasiekia vandens telkinius (žr. 1 pav.) [8;9].

Dauguma farmacijos produktų yra chemiškai stabilūs, bet jie nėra apriboti fizikocheminiais veiksniais bei biotransformacijomis. Būtent dėl šios priežasties didelė dalis medikamentų nėra tinkamai pašalinami biologinio valymo metu, todėl vėliau patenka į atvirus vandenius, taip sukeldami grėsmę augalams, gyvūnams ir žmonėms [8].



1 pav. Farmacinių preparatų ir asmens sveikatos priežiūros priemonių patekimo į aplinką būdai [9]

1.3. Naujų aplinkos teršalų poveikis aplinkai

Vaistų keliamos rizikos aplinkai vertinimas turi atsižvelgti į jų vartojamas dozes, fizikines, chemines savybes ir ekotoksiškumą. Svarbu paminėti, kad net ir mažos koncentracijos gali daryti chronišką ir neigiamą poveikį tiek mikroorganizmų kultūroms, tiek florai ir faunai. Dalis teršalų laboratorinėmis sąlygomis gali neparodyti jokių blogų rezultatų, tačiau patekę į nuotekas jie maišosi su kitomis medžiagomis, sudarydami kur kas toksiškesnius ir pavojingesnius junginius [9].

Antibiotikai gali paveikti prokariotines ląsteles ir jų veikimo mechanizmus. Daroma prielaida, kad jie kur kas pavojingesni mikrobams nei vandens stuburiniams gyvūnams, pavyzdžiui žuvims. Taip pat manoma, kad antibiotikų teršalai spartina bakterijų ir mikrobu mutacijas, jos tampa atsparios. Prisideda prie žiurkių, žuvų ir varlių augimo anomalijų, pasireiškia nenormalus baltymų ir fermentų aktyvumas. Ūmus toksiškumas dėl prioritetinių teršalų pasireiškia ir dafnijoms [9].

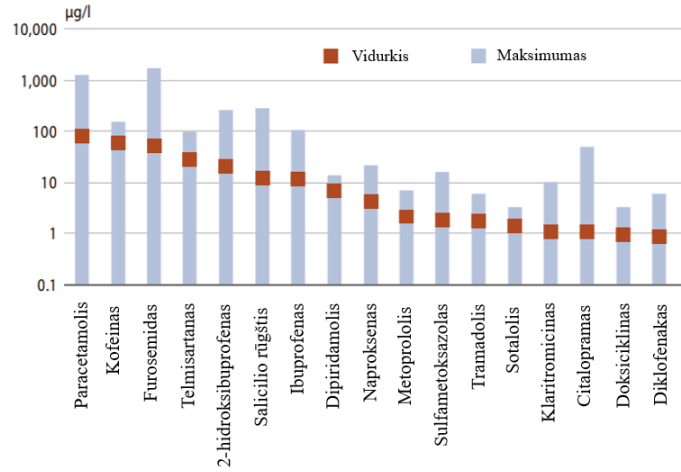
Pagrindinius teršalų kiekius gyvūnai ir žmonės gauna su geriamuoju vandeniu. Koncentracijos esti itin mažos, todėl žalingas poveikis gali pasireikšti ne iš karto. Hormoninių preparatų buvimas vandenyje gali nulemti endokrininės sistemos sutrikimus, taip pat yra potenciali įtaka vėžiniams susirgimams, reprodukcijos pakitimams ir t. t. Kitos medžiagos gali būti atsakingos už baltymų struktūros pakitimus, organų funkcijų sutrikimus, o chroniškas patekimas į organizmą lemia lėtinių ligų atsiradimą [8].

1.4. Teršalų koncentracijos ir sklaida

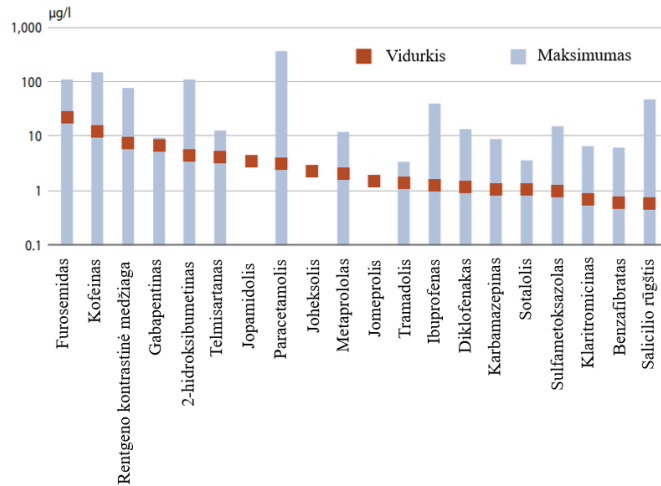
Kaskart įvardinti kokios koncentracijos vaistų ar asmens sveikatai naudojamų produktų pasiekia vandens telkinius būtų nepaprastai sudėtinga. Dalis pasaulio šalių atlieka vidinius monitoringus, kiti rezultatai yra gaunami iš regioninių arba pasaulinių projektų. Visų rezultatų fiksavimo tikslas vienas ir tas pats – surinkti duomenų bazę apie kenksmingų medžiagų kiekius aplinkoje [10].

Remiantis HELCOM/UNESCO Baltijos jūros regiono ataskaitos duomenimis, dominuojantys medikamentai, tokie kaip karbamazepinas (vaistas epilepsijai gydyti), yra randami kone visose paieškos vietose – tiek pakrantėse, tiek atviroje jūroje. Dažniausiai matuojamose vietose galima užfiksuoti didžiausius suvartojamų medikamentų kiekius, tačiau, kuo toliau nuo išmatuojamų teršalų taško, tuo labiau patvarios medžiagos dominuos [10].

Iliustracijose (žr. 2; 3 pav.) pateikiamos farmacinės medžiagos, kurios, remiantis Baltijos jūros regiono ataskaitos duomenimis, buvo užfiksuotos didžiausiomis koncentracijomis prieš ir po pramoninio nuotekų apdorojimo. Dalies medikamentų koncentracija buvo sumažinta kelis kartus santykinai nuo pradinės, tačiau kitų farmacinių produktų koncentracija liko stabili arba padidėjo, kaip pavyzdžiui diklofenako atveju [10].

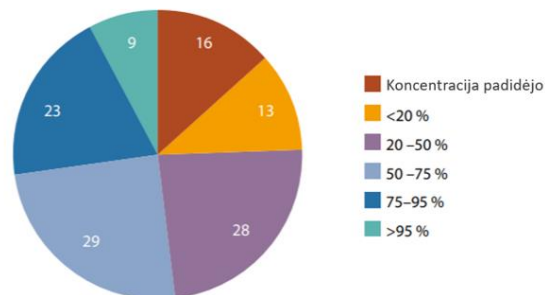


2 pav. Didžiausiomis koncentracijomis užfiksuoti medikamentai įtekančiame sraute prieš patenkant į komunalinių nuotekų valymo įrengimus [10]



3 pav. Didžiausiomis koncentracijomis užfiksuoti medikamentai ištekančiame sraute po komunalinių nuotekų apdorojimo [10]

Iš viso po nuotekų apdorojimo buvo identifikuotos 118 medžiagų, vos tik 9 iš jų buvo pašalintos ~ 95 % [10].



4 pav. Medikamentų skaičius po apdorojimo komunalinių nuotekų valymo įrengimuose, skirtingose išvalymo ribose [10]

Nors daugelis medikamentų vis dar liko neregamentuoti, Europos Sąjunga parodė didelį susidomėjimą kovojant su vaistų buvimu aplinkoje. Šiam tikslui buvo parengtos kelios direktyvos, tokios kaip 2013/39/EU ir 2018/840/EU, kurios išskyrė didžiausią grėsmę keliančias medžiagas, taip pat suformuota prioritetų nustatymo darbo grupė NORMAN, kuri sudarė beveik 1000 medžiagų, į kurias reiktų atkreipti dėmesį, kaip potencialius teršalus, sąrašą. Šiame sąrašė galima rasti tokias medžiagas kaip tetraciklinas, ibuprofenas ir net vieną seniausių pasaulio antibiotikų – peniciliną [11;12].

1.5. Analizuojamos farmacinės ir asmens sveikatos priežiūros medžiagos

Didelė dalis vaistinių preparatų pasižymi poliškumu, todėl paprastai jie valomi naudojant aktyvųjį dumblą. Nepaisant to, tradiciniai nuotekų valymo įrengimai su aktyvuoto dumblo bioreaktoriumi nėra tiesiogiai pritaikyti farmaciniam medikamentams valyti iš nuotekų [13], todėl vis dažniau praktikuojamas fotokatalitinis ozonavimas. Šio tipo technologija gali apdoroti net sunkiai skaidomus teršalus, todėl remiantis literatūra buvo atrinkti 6 farmaciniai ir sveikatos priežiūros medikamentai, kurie vėliau bus testuojami realiomis sąlygomis norint įsitikinti sistemos patvarumu. Kadangi medžiagos parinktos iš skirtingų cheminių grupių, jų tirpumas vandenyje bei bioskaidumas skirtingi, o tai gali lemti sisteminių išvalymo rodiklių vertes [14].

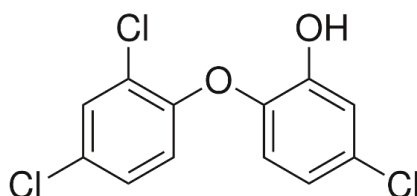
1 lentelė. Atrinktų mikro-teršalų koncentracijų pokyčio po apdoravimo suvestinė

Nr.	Valymo tipas	Teršalas	Išvalymo efektyvumas %	Koncentracija prieš valymą	Koncentracija po valymo	Vandens tipas	Tyrimo metodas	Šaltinis
1	AD	TRL	71,3 – 99,2	0,03 – 23,9 (µg/L)	0,01–6,88 (µg/L)	Įvairus	HPLC	[15]
2		TRCL	~ 95	0,67 – 21,9 (µg/L)	0,027 – 1,1 (µg/L)	Įvairus	HPLC	[15]
3		KFN	49,9 – 99,6	0,22 – 209 (µg/L)	0 – 43,50 (µg/L)	Įvairus	HPLC	[15]
4		SMZ	4 – 88,9	0,003 – 0,98 (µg/L)	0,003 – 1,15 (µg/L)	Įvairus	HPLC	[15]
5	O ₃	SMZ	~ 99,9	0,62 (µg/L)	~ 0,0 (µg/L)	Nuotekų vanduo	HPLC	[16]
6		TRL	98,1	0,316 (µg/L)	0,0031 (µg/L)	Nuotekų vanduo	GC–MS	[16]
7		SMZ	96,5	0,104 (µg/L)	0,0036 (µg/L)	Nuotekų vanduo	GC–MS	[16]
8		KBZ	59,7	0,0819 (µg/L)	0,033 (µg/L)	Nuotekų vanduo	GC–MS	[16]
9		KBZ	97	1 (µg/L)	~ 0,03 (µg/L)	Distiliuotas ir geriamasis vanduo	GC-MS	[17]
10	H ₂ O ₂ /UV	KBZ	~ 99,9	1 (µg/L)	~ 0,0 (µg/L)	Distiliuotas vanduo	GC–MS	[18]
11	UV/TiO ₂	TRCL	94,8	10 (mg/L)	0,45 (mg/L)	Distiliuotas vanduo	HPLC	[19]
12		KFN	~ 99	1 (mg/L)	~ 0,0	Distiliuotas vanduo	HPLC	[19]

Nr.	Valymo tipas	Teršalas	Išvalymo efektyvumas %	Koncentracija prieš valymą	Koncentracija po valymo	Vandens tipas	Tyrimo metodas	Šaltinis
13	UV/ TiO ₂	TRCL	95	1 (mg/L)	0,05 (mg/L)	Distiliuotas vanduo	HPLC	[19]
14		KBZ	70,4	4,2 (µg/L)	1,26	Distiliuotas vanduo	HPLC	[19]
15	Fenton	KBZ	~ 99,9	4,98 (mg/L)	~ 0,0	Distiliuotas vanduo	HPLC	[20]
16		KBZ	67,8	4,2 (µg/L)	1,43	Distiliuotas vanduo	HPLC	[21]

Trumpinių atikmenys:
TRL – triklozanas;
TRCL – tetraciklinas;
KFN – kofeinas;
KBZ – karbamazepinas;
SMZ – sulfametoksazolis.

1.4.1. Triklozanas (IUPAC ID: 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol)

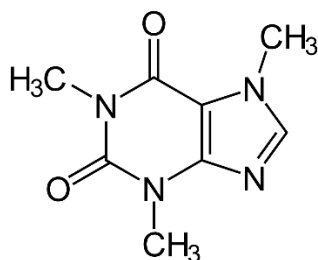


5 pav. Triklozano struktūra [22]

Tai antimikrobinė medžiaga, dažnai naudojama kosmetikos produktų, tokių kaip šampūnai, dantų pasta, dezodorantai, gamybai. Triklozano koncentracija produktuose dažniausiai siekia 0,1 % – 0,3 %. Tokia koncentracija, pagal atliktus tyrimus, nerodo jokio neigiamo poveikio žmogaus odai ar akims, nepasižymi kancerogeniškumu, toksiškumu ar tetatogeniškumu [22]. Tačiau, patekęs į vandens telkinius kartu su savo metabolitais daro ilgalaikę žalą vandens aplinkai. Triklozanas yra biologiškai skaidi medžiaga. Naudojant aktyvųjį dumblą galima pašalinti iki 99 % šios medžiagos, o norint suaktyvinti šalinimą dažnai taikomi pažangūs apdorojimo procesai, tokie kaip ozonavimas ar fotokatalizė [23]. Pakankamai mažai tirpsta vandenyje (0,001 g / 100 g 20 °C distiliuoto vandens, 0,004 g / 100 g 50 °C distiliuoto vandens) ir kur kas geriau tirpsta aliejuje (~ 60 g / 100 g alyvuogių aliejaus, ~ 90 g / 100 g ricinų aliejaus) [24].

Fotodegradacijos metu triklozanas skyla į metiltriklozaną, dioksinus. Fotocheminių transformacijų veikiamas gali sudaryti chlorofenolius, kurie kaip ir dioksinai yra toksiški. Taip pat yra įrodymų, kad kaip ir kiti fenoliai, taip ir triklozanas vandeninėje terpėje gali reaguoti su chloru ir sudaryti chloroformo junginius, kurie yra įtraukti į stebimų medikamentų sąrašą dėl savo neigiamo poveikio žmogaus sveikatai ir aplinkai [25;26]. Elektrocheminio oksidavimo metu, naudojant laidžius-deimantinius elektrodus (CDEO), susidaro katecholis (angl. *Catechol*) ir chloro hidrochinonas (angl. *Chlorohydroquinone*) [27].

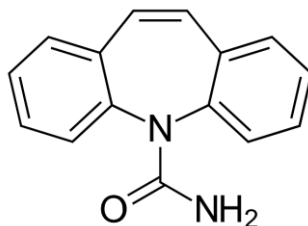
1.4.2. Kofeinas (IUPAC ID: *1,3,7-Trimethylpurine-2,6-dione*)



6 pav. Kofeino struktūra [28]

Tai natūralus alkaloidas, kurį galima išskirti iš gamtoje randamų augalų, tokių kaip žaliosios arbatos lapai, kava ir t.t. Ši medžiaga stimuliuoja žmogaus nervinę sistemą, todėl dažnai naudojama norint atgauti energiją, tonusą [28]. Remiantis pasaulio žmonių ekvivalentu ir vidutiniais vartojimo įverčiais, nustatyta, jog žmonės per dieną suvartoja apie 460 000 kg kofeino [29]. Šios medžiagos tirpumas vandenyje priklauso nuo temperatūros – 25 °C tirpumas siekia vos 2,2 %, tačiau pakėlus vandens temperatūrą iki 100 °C, tirpumas padidėja iki 66,7 %. Geriausiai kambario temperatūroje tirpsta chloroforme – 18 % [30].

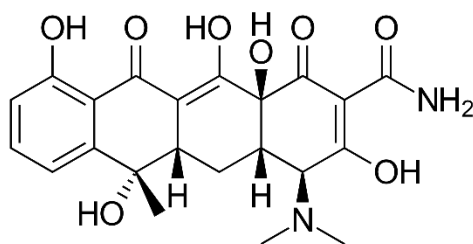
1.4.3. Karbamazepinas (IUPAC ID: *5H-dibenzo[b,f]azepine-5-carboxamide*)



7 pav. Karbamazepino struktūra [31]

Karbamazepinas (CBZ) yra vaistas nuo epilepsijos, paprastai vartojamas šizofrenijai ir bipoliniam sutrikimui gydyti. Dėl didelių kasdieninių naudojimo dozių (100 – 2000 mg per parą), metinė produkcija yra labai didelė. Šis preparatas yra labai stabilus, todėl yra leidžiama jį ilgai transportuoti vandens aplinkoje [31]. Tirpumas 25 °C vandenyje – 17,7 mg/L. Nagrinėjant karbamazepino atliekas nuotekose, daugiau dėmesio reikėtų skirti ne pačiai medžiagai, o jos metabolitams, nes su šlapimu pasišalinusi medžiaga vos 1 % į vandenį patenka tokios pačios sudėties, didžiausią dalį sudaro medikamento metabolitai. Visgi, dėl mokslinių rezultatų stygiaus, metabolitų daroma žala aplinkai yra menkai ištyrinėta [32]. Priešingai nei metabolitai, karbamazepino studijos yra plačiai aprašomos, o moksliniai tyrimai įvardija, kad ryškiausi trumpo efekto negalavimai nuo šios medžiagos pasireiškia bestuburiams vandens gyvūnams. Ilgalaikiam efektui yra jautrūs tiek bestuburiai, tiek žuvis ir vandens augalija [33].

1.4.4. Tetraciklinas (IUPAC ID: 4S,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxonaphthacene-2-carboxamide)

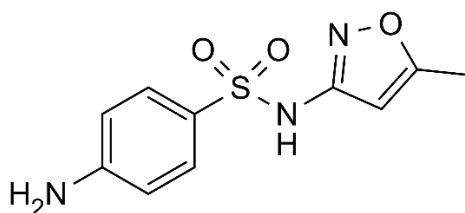


8 pav. Tetraciklino struktūra [34]

Tetraciklinas – tai vienas iš tetraciklino grupės antibiotikų, plataus veikimo spektro, aktyvumas pasireiškia prieš infekcines ligas, kurias sukelia tiek Gram (+), tiek Gram (-) mikroorganizmai, taip pat chlamidijos, mikoplazmos, riketsijos ir pirmuonys. Šis antibiotikas yra vienas iš svarbiausių veterinarijoje, taip pat naudojamas žmonėms bei ūkio sektoriuje kaip pašarų priedas. Vien Europoje veterinarinėms reikmėms yra sunaudojama apie 2,500 tonų tetraciklino per metus [34]

Tetraciklinas turi santykinai žemą Henrio konstantą, o tai reiškia, kad molekulės mažai prarandamos dėl lakumo. Junginys gerai tirpsta vandenyje (0,008 – 0,062 mol/L) ir turi mažesnę oktaniinį – vandens pasiskirstymo laipsnį ($\log K_{ow}$ nuo -1,25 iki -1,12), kuris nusako hidrofiliškumą. Tetraciklinas santykinai stabilus rūgštyse, bet ne šarminėse terpėse. Nuotekų apdorojimo įrenginiuose įprastai yra pašalinama nuo 12 % iki 80 % šio antibiotiko. Atsižvelgiant į tetraciklino keliamą pavojų ekosistemoje, būtina ieškoti naujų alternatyvų, siekiant išvengti potencialios grėsmės aplinkai užteršti [35].

1.4.5. Sulfametoksazolis (IUPAC ID: 4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide;5-[(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl]pyrimidine-2,4-diamine)



9 pav. Sulfametoksazolio struktūra [36]

Sulfametoksazolis – tai antibiotikas, dažnai naudojamas kombinacijoje su trimetoprimu, skirtas infekcinėms ligoms, tokioms kaip pneumonija, viduriavimas, gastroenteritas, gydyti. Didelė dalis gyvūnų taip pat yra gydomi šiuo preparatu, todėl yra sugeneruojami tiek metabolitiniai, tiek grynos medžiagos likučiai. Nerimaujant dėl to, daugelis šalių nustatė maksimalią likutinę koncentracijos ribą maisto produktuose - 1 mg/kg [36].

Sulfametoksazolio oktaniinis – vandens pasiskirstymo koeficientas ($\log K_{ow}$) yra 0,89, tirpumas vandenyje 610 mg/L (37°C). Kadangi medžiaga dažnai naudojama mišinyje su trimetoprimu, o šio preparato tirpumas yra ženkliai mažesnis nei sulfametoksazolio, tai sumažėja bendras derinio tirpumas vandenyje, todėl frakcijuojama 1 (sulfametoksazolio) : 4 (trimetoprimo) [37].

1.6. Vandens valymo technologijos

Nuotekų valymo įrenginiai – tai įrangos rinkinys, kuriame naudojami kelių pakopų procesai, skirti valyti nuotekas ir gaminti aplinkai saugų, išvalytą vandenį. Tipinę procesinę liniją paprastai sudaro:

1. Pirminis valymas, kurio metu nuotekos apdorojamos mechaniškai, pašalinant suspenduotas ir plaukiojančias kietąsias daleles.
2. Antrinis valymas, kurio metu ištirpusios organinės medžiagos yra skaidomos biologiškai naudojantis aerobinėmis sąlygomis.
3. Tretinis valymas, kurio metu nuotekų vanduo yra papildomai apdorojamas, siekiant pagerinti jo kokybę prieš išleidžiant į atvirus vandens šaltinius [12].

Sisteminis biologinis apdorojimas ženkliai sumažina organinių teršalų kiekį nuotekų vandenyje. Priklausomai nuo vandens pH, temperatūros, dumblo amžiaus, biomasės koncentracijos bei daugybės kitų faktorių, biologinio apdorojimo metu gali būti pašalinama dalis farmacinių ir asmens sveikatos priežiūros priemonių. Visgi sistemą riboja dumblo biologinis aktyvumas, kuris nėra pritaikytas skaidyti patvarius organinius teršalus, todėl didelė dalis mikro-teršalų išlieka stabilūs net ir po apdorojimo [38].

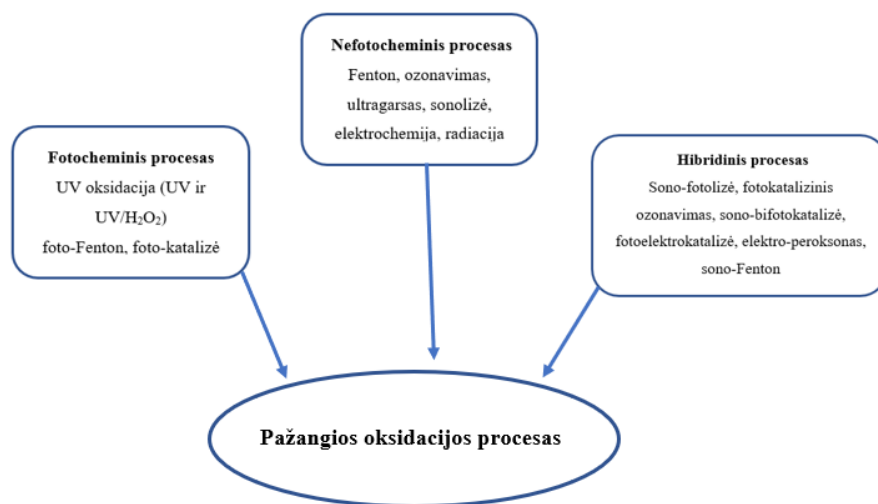
Siekiant skatinti biodegradaciją, praktikoje vis dažniau pradėti naudoti pažangiosios oksidacijos metodai. Tokio tipo procesai gali pasitarnauti kaip tradicinių valymo metodų alternatyva arba kaip tretinis valymas, kurio metu mikro teršalai suskaidomi iki nekenksmingų reakcijos produktų [38].

1.7. Pažangiosios oksidacijos procesas

Reaktyvios deguonies molekulės arba laisvieji radikalai yra stiprūs oksidatoriai, kurie inicijuojami pažangios oksidacijos proceso metu ir gali suskaidyti teršalus į paprastas ir netoksiškas molekules. Laisvieji radikalai – tai atomai arba molekulės, kurios turi bent vieną nesuporintą elektroną, pavyzdžiui hidroksilo (HO^\bullet) ar hidroperoksido (HO^\bullet_2). Hidroksilo radikalo (HO^\bullet) reakcija su organiniais junginiais gali įvykti dėl vandenilio atskilimo nuo C-H, N-H ar O-H grupių (1) arba dėl radikalų sąveikos, pridėdant molekulinį O_2 , kuris galiausiai suformuoja peroksido radikalą (2), arba dėl tiesioginio elektronų perdavimo, gaunant oksiduotus tarpinius produktus ar visiškai mineralizavus gaunami produktai CO_2 , O_2 ir neorganinės rūgštys (3) [38].



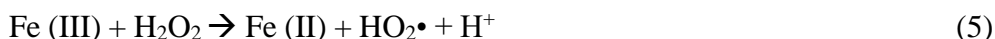
Visgi reakcijai įvykti dažnai prireikia laiko, todėl vienas iš trūkumų yra didelės energijos sąnaudos lyginant su įprastiniais biologinio valymo procesais, taip pat yra galimybė susidaryti šalutiniams produktams, kurie gali būti sunkiau skaidomi arba toksiškesni nei pradinis junginys. Norint to išvengti galima rinktis iš skirtingų pažangios oksidacijos būdų, pritaikant metodus pagal medikamentų savybes (žr. 10 pav.). Taip pat šią metodiką galima taikyti tiek prieš biologinį valymo etapą, tiek po jo [39].



10 pav. Pažangios oksidacijos procesų tipai [38]

1.7.1. Nefotocheminis procesas - Fenton

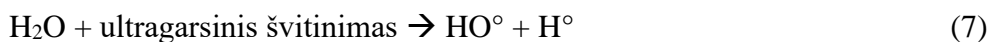
Fentono procesas, palyginus su kitais pažangios oksidacijos metodais, yra laikomas vienas patraukliausių, dėl santykinai mažos kainos, netoksiškų reagentų naudojimo ir technologinio paprastumo. Jo metu hidroksilo radikalai yra greitai sugeneruojami iš Fentono reagento ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$). Proceso efektyvumas priklauso nuo reagentų koncentracijos, organinių medžiagų savybių ir tirpalo pH terpės, kurios optimalios reikšmės tarp 2 ir 4. Paprastai Fenton nuotekų teršalų apdorojimas vyksta keturiais etapais – oksidacija, neutralizacija, koaguliacija/flokuliacija ir kietos-skystos fazės atskyrimas [40].



Norint padidinti teršalų skaidymo efektyvumą yra naudojamas kombinuotas Fenton ir UV spinduliuotės procesas (foto-Fenton), kurio metu susidaro didesni hidroksilo radikalų kiekiai. Tiek paprasta Fenton, tiek foto-Fenton technologijos gali būti naudojamos kaip efektyvus išankstinis apdorojimas, siekiant pagerinti nuotekų teršalų biologinį prieinamumą, ypač apdorojant koncentruotas nuotekas [41].

1.7.2. Nefotocheminis procesas - Sonolizė

Sonolizė (skaidymo procesas naudojant ultragarso bangas) – technologija, paremta akustinės kavitacijos susidarymu vandens terpėje. Kavitacijos procesas vyksta formuojant, auginant ir suardant mikroburbulus ar ertmes, atsirandančias ypač mažais laiko intervalais, ir aprūpinant mažą plotą dideliais energijos kiekiais [38].



Metodo efektyvumas įrodytas daugelyje mokslinių tyrimų, tačiau jis retai naudojamas praktikoje, nes tai daug energijos reikalaujanti priemonė. Nors sonolizei nereikia jokių papildomų cheminių priedų, ji taikoma tik laboratorijoje ir nepasižymi dideliu mineralizacijos laipsniu. Vis dar trūksta mokslinės stebėsenos, kuri padėtų išvengti trūkumų ir metodas galėtų būti derinamas su kitais pažangiosios oksidacijos procesais, tokiu būdu išgaunant sinerginį oksidacijos poveikį ir sumažinant eksploatacijos kaštus [38].

1.7.3. Fotocheminiai procesai

UV/H₂O₂

Ultravioletinės (UV) spinduliuotės ir peroksido (H₂O₂) kombinuoto proceso metu skaidomos organinės medžiagos dėl fotono atakų (tiesioginė UV fotolizė) ir hidroksilo radikalų reakcijų. Kitą vertus, technologija kiekvieną mikroteršalą veikia vis kitaip, o reakcijos efektyvumas priklauso nuo vandens matricos, UV proceso sąlygų ir tikslinių organinių medžiagų. Dėl didelio medikamentų molekulinės struktūros kintamumo, kai kurios medžiagos gali būti jautrios tiek UV, tiek hidroksilo radikalams, kai kurios yra jautrios tik vienam iš aspektų [42]. Didžiausi sistemos privalumai, kad procesas gali būti atliekamas kambario temperatūroje ir įprastame slėgyje, nes neturi masės perdavimo problemų. Taip pat jį lengva prižiūrėti ir eksploatuoti, nereikalingas dumblas, kurį vėliau reikia apdoroti papildomai, ir yra galimybė pasiekti visą teršalo mineralizaciją [43].

Fotokatalizė naudojant TiO₂

TiO₂ fotokatalizė lėmė sėkmingą daugelio teršalų degradaciją, todėl paskutiniaisiais metais susilaukė itin didelio dėmesio vandenvėlos procesuose. Ši technologija, skirta hidroksilo radikalų gamybai iš UV spinduliuotės, žymiai padidino degradacijos greičio konstantą, palyginti su homogenine tiesiogine UV fotolize. Taip pat, palyginus su kitais homogeniniais pažangios oksidacijos būdais, tokiais kaip foto-Fenton, fotokatalizatorius gali būti lengvai atskiriamas nuo reakcijos tirpalo ir perdirbamas be papildomų reagentų [44].

Sinergetinis visų procesų veikimas

Mokslinių tyrimų praktikoje buvo pastebėta, kad atskiri PO procesai naudojami kartu gali sukurti sinergetinį poveikį, kurio metu skatinamas hidroksilo radikalų susidarymas, o ozonas tampa stipresniu oksidatoriumi nei deguonis. Fotokatalitinis ozonavimas užtikrinta didesnę teršalų degradacijos procentą, taip pat toks bendras procesas pasižymi didesniu oksidacijos greičiu. Dėl savo įvairiapusiškumo ir gerų degradacijos rezultatų, technologija plačiai taikoma įvairių medikamentų ir asmens sveikatos priežiūros priemonių valymui iš nuotekų [45].

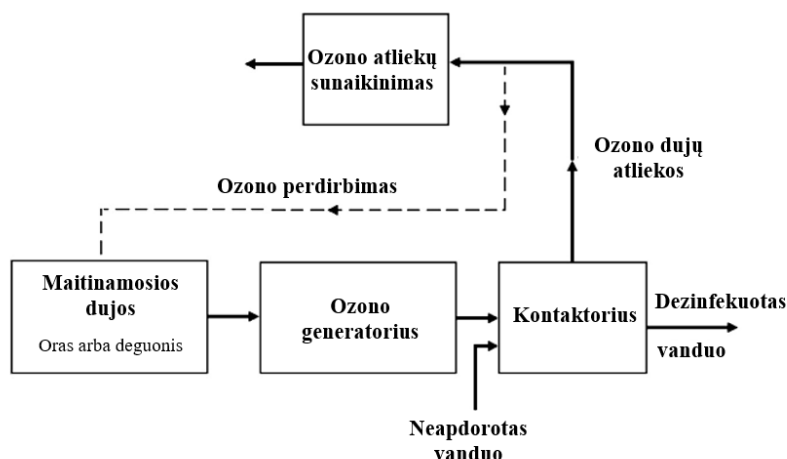
1.8. Ozono chemija

Ozonas (O₃) – tai alotropinė deguonies forma, mažiau stabili nei įprastinis atmosferos deguonis. Ozono dujų negalima laikyti ir gabenti slėginiuose induose. Šios dujos turi savybę greitai išsirti vandenyje, suyra sudarydamos deguonį ir hidroksilo (superoksido) radikalą (OH^o) [46].



Ozonas ir hidroksilo radikalas yra du stipriausi žinomi cheminiai oksidatoriai, dažnai naudojami dezinfekavimui inaktyvuojant mikroorganizmus, patalpų valymui, kvapų šalinimui, bei „spalvos“ eliminavimui iš vandens. Įprastai O₃ dujos yra sugeneruojamos vietoje, veikiant orą arba deguonį UV spinduliais, elektros išlydžiu arba skaidant peroksidus [46;47].

Dezinfekavimą ozonu (žr. 11 pav.) sudaro keturi proceso etapai: 1) oro arba deguonies paruošimas ir tiekimas; 2) ozono susidarymas; 3) ozono tirpinimas vandenyje; 4) ozono atliekų sunaikinimas.



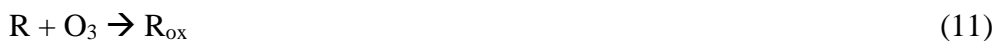
11 pav. Ozono produkcijos skirtos vandens dezinfekavimui schema [46]

1 etapas: Oro arba deguonies paruošimas ir tiekimas

Ozono generavimui gali būti naudojama tiek oro, tiek deguonies srautas. Priklausomai nuo to, skirsis sugeneruotų per tą patį laiko tarpą ozono dujų kiekis. Ore fiksuojama 23,1 % deguonies, paprastai tokio kiekio užtenka sugeneruoti 2 – 4 % ozono, tačiau naudojant gryną deguonį, ozono susidaro 10 – 12 %. Įprastai efektyvioms ozono generavimo sistemoms (6-12 %) reikalaujama 8 – 17 kg deguonies kiekvienam pagamintam ozono kilogramui. Pagrindiniai reikalavimai keliami maitinamosioms dujoms, tai kad jos privalo būti sausos ir vėsios, be jokių kietų dalelių ar angliavandenių. Ozonas paprastai gaminamas proceso meto, naudojant pastovų dujų srautą ir slėgį [46].

2 etapas: Ozono susidarymas

Ozonavimas jau ne pirmą dešimtmetį naudojamas kaip papildomas teršalų apdorojimo etapas. Naudojamas pirminio valymo metu, ozonas padidina medikamentų biologinį skaidumą, taip pat mažina nemalonius kvapus [48]. Ozonavimo metu teršalams skaidyti būdingi du reakcijos keliai – tiesioginė reakcija su ozonu (11) ir netiesioginė reakcija su neselektyviais, labai reaktyviais hidroksilo radikalais (12). Hidroksilo radikalai susidaro ozono skilimo metu (13), kurio greitis auga didėjant terpės pH. Norint paspartinti neselektyvių hidroksilo radikalų atsiradimą, ozono skilimas pagreitinamas papildomai į sistemą tiekiant H₂O₂ (10) [45].





3 etapas: Ozono tirpinimas vandenyje

Ozono tirpumą vandenyje sąlygoja tokie veiksniai kaip temperatūra, sistemos slėgis, pH ir kt. Nepaisant sudarytų sąlygų, ištirpusio ozono koncentracija bus visuomet mažesnė, lyginant su į sistemą tiekiamomis dujomis. Neištirpusių ozono dujų perteklius vėlesnėse valymo etapuose yra pašalinamos iš sistemos [49]. Pačios populiariausios vandens apdorojime ozono inžektoriaus sistemos yra:

- Smulkių burbulų difuzoriai
- Venturi inžektorius

Difuzoriai yra vienos iš dažniausiai naudojamų sistemų dėl savo technologinio paprastumo, pigios instaliacijos ir mažų energijos sąnaudų. Difuzoriaus pagrindą sudaro porėta membrana, pro kurią praėjusios ozono dujos sukuria daugybę mažų ozono burbuliukų vandenyje. Ozono dujų perdavimas vyksta tiesiogiai kontaktuojant ozono burbului ir jį supančiam vandeniui. Kuo mažesnio diametro burbulai yra sugeneruojami, tuo didesnis jų bendras paviršiaus plotas, o tai sąlygoja geresnį ozono pernešimą [49]. Įprastai difuzoriai suformuoja < 3 mm burbulus, tačiau tokia sistema gali pasiekti tik iki 25 % tirpumo efektyvumą. Kaip efektyvesnė alternatyva priimtas mikro burbulų generatorius. Savaiminio veikimo dujų – skysčio maišymo pompa formuoja mažesnius nei 50 μm burbulus, kurie pasižymi ilgesniu sąstingio laiku ir mažesniu burbulo didėjimo laiku. Rezultate pasiekiamas efektyvesnis dujų tirpumas, tačiau dėl sistemos aktyvumo išauga teršalų apdorojimo kaštai [46;50;51].

Venturi inžektoriaus sistemos principas grindžiamas slėgių skirtumu tarp vamzdelio įleidimo ir išleidimo angų, dėl ko inžektoriaus korpuse (ties susiaurėjusia dalimi) susidaro vakuumas. Dėl susidariusio vakuomo ozono dujos savaimė yra įsiurbiamos į sistemą ir priverstinai ištirpsta vandenyje. Šis veikimo principas yra žinomas kaip *Venturi efektas*, o sistemos darbas traktuojamas kaip vienas sėkmingiausių alternatyvų ozono tirpinimui (efektyvumas iki 98 %). Visgi procesas reikalauja papildomų sąlygų, tokių kaip atitinkamas sistemos slėgis, recirkuliacija, todėl tai nėra ekonomiškai patraukliausias sprendimas [49].

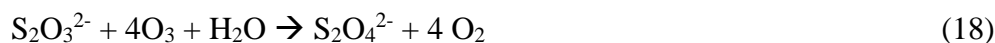
4 etapas: Ozono atliekų sunaikinimas

Ozono eliminavimo laikas skiriasi priklausomai nuo fazės. Vandenyje ozonos yra labai nepatvarus ir lengvai išsiskiria iš tirpalo, todėl ištirpusio ozono koncentracija paprastai fiksuojama apie 20 minučių po procedūros. Ore (20 °C) ozono dujos išlieka iki 3 dienų, kol visiškai suskyla iki deguonies. Šį procesą galima suaktyvinti naudojant terminį skilimą. Laboratorinės praktikos paprastai neatlieka papildomų ozono eliminavimo procedūrų ir dujų atliekos sulaikomos arba išleidžiamos į atvirą orą, nes sąlyginai mažos koncentracijos neturi jokių neigiamų padarinių aplinkai [52]. Priešingu atveju jei naudojamos didelės ozono koncentracijos ir ozonas kontaktoriuje neišbūna pakankamą laiką, į vandenį yra pridedama gesinimo medžiagų, tokių kaip vandenilio peroksidas, kalcio tiosulfatas ar natrio bisulfitas, kurios sureaguoja su likusiu ozonu [46].

Ozono gesinimas *vandenilio peroksidu*:



kalcio tiosulfatu:



natrio bisulfitu:



Nors ozonavimo technologija labai sėkmingai naudojama vaistų ir sveikatos priežiūrai skirtų medikamentų šalinimui iš vandens, visgi tokiu būdu apdorotos nuotekos išlaiko tam tikrą toksiškumo laipsnį. Potencialus trūkumas – po ozono terapijos galimai susidaro nežinomų reaktyvių šalutinių produktų, kurie gali daryti didesnę toksinį poveikį, nei pradiniai junginiai. Taip pat sunkiai skaidomas medžiagas paverčia lengviau skaidomomis, o tai didina biologinio deguonies poreikį [53].

1.9. Pažangiosios oksidacijos procesų perspektyvos ir rekomendacijos

Paskutinį 20 amžiaus ketvirtį tiek fizikinis ar cheminis, tiek biologinis nuotekų apdorojimo procesas pasiekė aukštumas, o naujos technologijos vis didina atotrūkį nuo senųjų, kad išvalymo rodikliai būtų geresni ir atitiktų sparčiai griežtėjančius aplinkosaugos reikalavimus. Naujausi tyrimai fokusuojasi ties hibridinėmis sinergetinėmis technologijomis, kurios pagrįstos aktyviosios oksidacijos procesais. Šie technologijų deriniai padėjo įveikti sunkiai skaidomus teršalus ir taip pat žymiai pagerinti našumą. Nors teoriškai galima teigti, kad aktyviosios oksidacijos metodais pašalinami maksimalūs teršalų kiekiai, tačiau dauguma duomenų pateikti remiantis laboratorinio ar pilotinio dydžio įrenginių veikimu, o dažnos sistemos nėra testuotos vidutinio ir didelio našumo valymo procesuose. Pagrindinė problema, kuri stabdo PO procesų taikomumą, yra dideli ekonominiai kaštai santykinai lyginant su įprastinėmis valymo programomis [54].

Paskutinį dešimtmetį daug dėmesio yra skiriama tvarumui ir žaliajai ekonomikai. Ši integracija apima ir pažangiosios oksidacijos procesus, kuriems literatūroje pateiktos tokios rekomendacijos:

1. *Procesų optimizavimas*. Skatinama PO procesus derinti su biologinio valymo įrengimais arba selektyviai rinktis apdorojimo tikslą, pavyzdžiui: atsikratyti mikro teršalų iš lignoninių atitekančiose nuotekose.
2. *Atsinaujinančių energijos šaltinių naudojimas*. Saulės šviesos sukelti fotocheminiai oksidaciniai procesai turi akivaizdų pagrindą ne tik vandens valymui, bet ir tuo pačiu metu gaminant energiją.
3. *Naujų aktyviųjų medžiagų ieškojimas*. Pavyzdžiui, grafeno medžiagos neseniai buvo sėkmingai išbandytos kaip sulfatinių radikalų aktyvatoriai pažangiosios oksidacijos procese. Tai rodo, kad procesų tobulėjimui yra reikalingos multi-disciplininės žinios ir tyrimai turėtų neapsiriboti vien aplinkosauga.

4. *Atliekų valorizavimas*. Tai palyginti nauja ir gana neišnaudota koncepcija, galinti sumažinti apdorojimo išlaidas. Raudonojo purvo, boksito perdirbimo liekanų, turinčių geležies oksidų, titano ir aliuminio oksido, pavyzdžiai yra būdingi, nes šios medžiagos gali būti naudojamos kaip pažangios oksidacijos katalizatoriai.
5. *Supratimo keitimas*. Turi būti didinamas visuomenės supratimas ir keičiamas suvokimas, kad nėra tokio dalyko kaip „nulinių sąnaudų“ technologija. Šiam tikslui reikia ieškoti geriausių sprendimų už mažiausią kainą [54].

Įprastai naudojami pažangiosios oksidacijos procesai gali turėti ne tik plusų, bet ir minusų. Visgi, atsižvelgus į rekomendacijas, galima pagerinti ekonominį profilį. Pritaikius tinkamus technologinius sprendimus ar optimizavus jau esamas sistemas, galima pasiekti geresnių išvalymo rezultatų, sunaudojus mažiau resursų ir sumažinus žalą aplinkai [54].

1.10. Titano dioksido imobilizavimas ant paviršiaus

Mokslinėje literatūroje gausu straipsnių, kurie nagrinėja teigiamą katalizatorių įtaką cheminėms vandenvalo procesams. Tačiau iš daugelio skirtingų fotokatalizatorių, titano dioksidas (TiO_2) yra išskirtas labiausiai dėl stiprių oksidacinių savybių organiniams teršalams valyti. Ši medžiaga pasižymi superhidrofiliskumu, cheminiu stabilumu, ilgu patvarumu, skaidrumu matomoje šviesoje, o taip pat jos kaina yra maža palyginus su panašios prigimties medžiagomis. Tačiau titano dioksido funkcionalumas skiriasi priklausomai nuo jo morfologijos. Nors pačios populiariausios yra nanodalelės, tačiau joms tiesiogiai pasklidus vandenyje dėl drumstumo mažėja UV šviesos skverbimasis, o proceso pabaigoje reikalingos papildomos priemonės atskirti katalizatorių nuo apdoroto tirpalo. Taip pat moksliskai grindžiama, kad toks tiesioginis kontaktas galimai daro ekotoksinį poveikį vandens mikroorganizmams. Norint išvengti taršos potencialo, atviroms vandens sistemoms valyti yra naudojami tik nedispersiniai titano dioksido metodai, kuriuose katalizatorius yra specifiškai imobilizuojamas ant paviršių. Yra žinoma daugybė katalizatorių atraminių medžiagų, tokių kaip stiklinės sferos, stiklo lazdelės, silikono lėkštelės, titano lydiniai, pluošto lakštai ir aktyvuotoji anglis. Paviršius privalo būti atsparus reakcijoms su titano dioksidu, negali reaguoti su tiriamuoju tirpalu, taip pat svarbūs veiksniai, kurie gali daryti didelę įtaką fotokatalitinėms savybėms, įskaitant dydį, specifinį paviršiaus plotą, porų tūrį, porų struktūrą, kristalinę fazę ir kt. [55;56].

1.11. Titano dioksido imobilizacijai naudojamos atramos

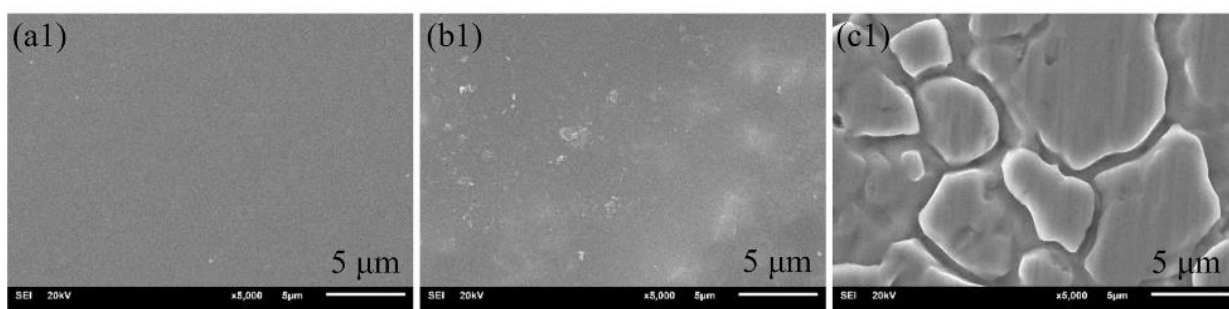
1.11.1. Stiklas

Viena iš atraminių paviršių alternatyvų yra stiklas. Detalesnė specifikacija aprašyta **3.2 skyrelyje**.

1.11.2. Nerūdijantis plienas

Nerūdijantis plienas – tai dar viena puiki alternatyva fotokatalizatoriaus imobilizavimui. Priešingai nei stiklas, nerūdijantis plienas yra termostabilus metalas. Ši savybė yra naudinga kalcinavimo metu – titano dioksido dangos kristalizavimosi greitis dėl aukštesnės kaitinimo temperatūros yra kur kas didesnis, o atraminis paviršius lieka patvarus ir nesideformuoja. Nerūdijantis plienas taip pat yra atsparus įvairių jonų, kurie gali būti užterštame vandenyje ir mažinti įprastinį fotokatalitinį aktyvumą, atakoms [57].

Pačios populiariausios nerūdijančio plieno formos, turinčios sąlyginai didelį paviršiaus plotą – vielų tinklai, lazdelės ir kt. Visgi ši titano dioksido atramos alternatyva nėra tokia populiari dėl didelių kristalų susidarymo. Nors kristalų augimo greitis yra didesnis, lyginant su stiklo alternatyva, visgi kristalinis paviršiaus plotas yra mažesnis, o tai lemia blogesnes fotokatalitines savybes [58].

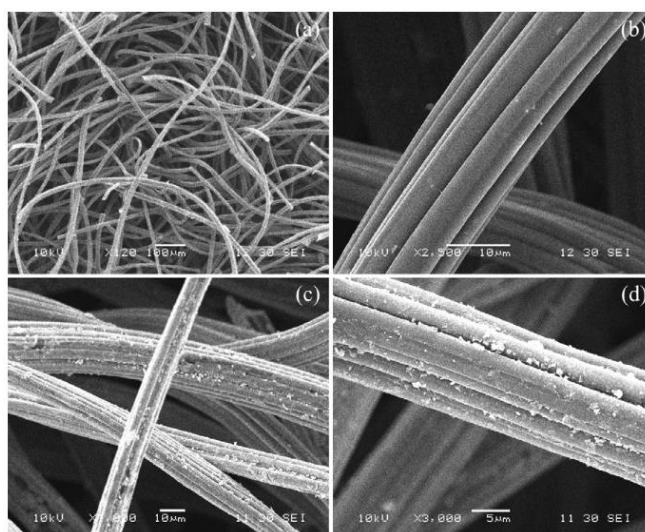


12 pav. SEM skirtingų pagrindų padengtų TiO₂ atvaizdai: a1) stiklo, b1) keraminės plytelės ir c1) nerūdijančio plieno paviršius[58]

1.11.3. Aktyvuota anglis

Aktyvuota anglis (AC) yra puiki pagalbinė medžiaga TiO₂ dalelių imobilizavimui dėl savo didelio paviršiaus ploto ir porėtumo. Dėl palankių adsorbcinių savybių, TiO₂ dalelės tiesiogiai liečiasi su užterštu vandeniui, todėl padidėja fotokatalitinio skilimo greitis [56]. Aktyvuota anglis, AC / TiO₂ katalizatoriuje, veikia kaip reakcijos stotis, kur organinių teršalų molekulės yra absorbuojamos prieš jas perkeliant į skilimo centrą. Tarfazėje vyksta pernešimas į TiO₂ fazę, o tai vėliau lemia visišką fotodegradaciją [59].

Įprastos fotodegradacijai naudojamos anglies formos – granulių ar gijų pluošto pavidalo. Aktyvuotos anglies pluoštas turi didesnę ir tolygesnę mikroporų dydžio pasiskirstymą nei granuluota anglis, taip pat gijas lengviau įtvirtinti reaktoriuje, dažnai nereikia papildomų laikiklių [60].

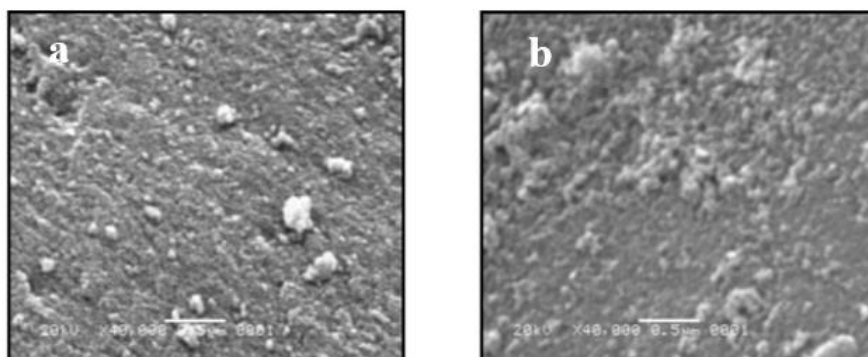


13 pav. AC pluošto ir AC pluošto/TiO₂ SEM nuotraukos; a) bendras aktyvuotos anglies gijų pluošto vaizdas 120x; b) AC gija 2500x; c) TiO₂ padengtos AC gijos 1000x; d) TiO₂ padengta AC gija 3000x [60].

1.11.4. Silicio oksido medžiagos

Dėl gero pralaidumo ir aukšto temperatūrinio atsparumo, silicio oksido dalelės yra tinkamos titano dioksido imobilizavimui. Silicio oksidas pasižymi geromis fizikinėmis savybėmis, todėl ši medžiaga turi mažą toksiskumo laipsnį, didelį porėtumą, puikų cheminį stabilumą ir gali užtikrinti paviršinę absorbciją. Be to, silicio dioksido medžiagos yra labai skaidrios ir pasižymi puikiomis optinėmis savybėmis, leidžiančiomis išsklaidyti fotonus katalizatoriaus paviršiuje fiksuoto sluoksnio reaktoriuje [56].

Yra dvi skirtingos silicio dioksido medžiagos, žinomos dėl savo kaip katalizatorių atraminių elementų efektyvumo. Tai yra prekyboje esantis amorfinis silicio dioksidas SiO_2 ir dirbtinai paruoštos SBA-15 mezoporinės medžiagos, turinčios apibrėžtą porų dydį. Šių medžiagų tekstūrinės savybės daro įtaką jų fotokatalitinėms savybėms, norint padidinti paviršiaus plotą ir porų struktūrą reikia kruopščiai parinkti reikiamą silicio dioksido masę [56].



14 pav. SEM nuotrauka a) SiO_2 paviršiaus; b) SiO_2 paviršiaus dengto 2,4% TiO_2 [61]

Kaip matyti iš nuotraukų, imobilizuotų titano dioksido dalelių buvimas ant silicio dioksido paviršiaus yra akivaizdus net ir tais atvejais, kai TiO_2 naudojama labai mažais kiekiais [61].

1.11.5. Kiti atraminiai paviršiai

Pastaraisiais metais susidomėjimą kelia mažiau dominuojantys atraminiai paviršiai, tokie kaip celiuliozė, pemza, molis ar polimerinės medžiagos. Pavieniai straipsniai teigia, kad titano dioksidas gali būti imobilizuotas ant polimerinių medžiagų, tačiau dėl drėgnumo ir mažo termostabilumo, šios medžiagos nesudaro palankių fotokatalitinių sąlygų ir yra retai naudojamos praktikoje. Celiuliozė ir pemza nėra morfologiškai tinkamiausios medžiagos dėl mažo porėtumo, taip pat abu šie junginiai turi ribotą temperatūrinį stabilumą. Molis, kaip imobilizacijos pagrindas, turi daug pliusų, tačiau jo pagrindu sukurtą katalizatorių varžo dalis faktorių, tokių kaip tirpalo pH, teršalų koncentracija, kurie gali stipriai paveikti fotokatalizės efektyvumą [56].

1.12. Imobilizavimo ant paviršiaus metodai

Katalizatoriaus savybės priklauso ne tik nuo imobilizavimui naudojamo paviršiaus savybių, bet ir nuo to, koku būdu tas paviršius bus padengiamas katalizuojama danga. Daugiausiai praktikoje naudojami metodai – mirkymas, purškimas, cheminis nusodinimas garais, hidroterminis, elektroforetinis nusodinimas. Norint užtikrinti katalizatoriaus efektyvumą, svarbu tinkamai pasirinkti dengimo metodą, priklausomai nuo skaidomų teršalų prigimties, atramos rūšies ir fazės (skystis ar oras), per kurią vyks skilimas. Užtikrinti pastovius rezultatus yra itin sunku, retu atveju visos titano dioksido

dalelės padengia paviršių tolygiai, taip pat pats dengimo procesas gali paveikti fotokatalitinį aktyvumą ir aktyvias katalizuojančios medžiagos vietas. Šis pokytis įvyksta dėl titano dioksido cheminės ir fizikinės struktūros pasikeitimo, kuomet katalizatorius kaitinamas ir struktūra pereina į kristalinę būseną. Jungties pobūdis, dėl titano dioksido imobilizavimo ant atramos, gali ženkliai pakeisti energetinius jungčių, kurių dėka katalizatorius sugeba inicijuoti OH⁻ jonus vandeninėje terpėje, tarpus. Kitas aktualus faktorius yra katalizatoriaus paviršiaus ploto sumažėjimas, kuris priklauso nuo titano dioksido ryšių susidarymo su jį supančiomis imobilizuoto paviršiaus poromis [56;62].

2 lentelė. Titano dioksido imobilizavimo atramos ir metodo suvestinė (2008 – 2019)

Metai	Imobilizavimo atrama	Imobilizavimo metodas	Šaltinis
2008	Aktyvuota anglis	Cheminis nusodinimas garais	[63]
2008	Aktyvuota anglis	Hidroterminis	[64]
2013	Celiuliozė	Hidroterminis	[65]
2014	Stiklas	Sol-gel	[66]
2015	Stiklas	Sol-gel	[50]
2015	Aktyvuota anglis	Hidroterminis	[51]
2015	Stiklas	Purškimas	[67]; [68]
2016	Stiklas	Purškimas	[69]
2017	Stiklas	Mirkymas	[70]
2018	Stiklas	Mirkymas	[71]
2019	Stiklas	Mirkymas	[72]

1.12.1. Zolių-gelio metodas

Dengimas merkiant kietos medžiagos paviršių į paruoštą katalizatoriaus suspensiją, dar kitaip vadinamas zolių-gelio (angl. *sol-gel dip coating*) metodu. Šis metodas vienas iš dažniausiai naudojamų praktikoje, dėl lengvo darbinio mechanizmo. Įprastai katalizatoriaus pagrindas pasidengia plona plėvele (1 – 2 μm), o katalizuojamoji medžiaga pasiskirsto per visą paviršių, nepalikdama tarpų. Titano dioksido dangos storis ant pagrindo priklauso nuo mišinio klampumo ir nuo to, kiek kartų paviršius buvo merktas į tirpalą. Įprastai didelės klampos tirpalai padengia paviršių storais sluoksniais ir yra tikimybė, kad dalis dangos nusivalys kalcinuojant. Tačiau priešingu atveju, kuomet klampumas yra labai mažas, gali prireikti kelis kartus panardinti į tirpalą, kad susiformuotų reikiamo storio danga. Vėliau išgarinus tirpiklį, pagrindinė substrato danga lieka visiškai sausa [56;73].

Didžiausi zolių-gelio metodo privalumai – maža proceso kaina ir itin geras titano dioksido dalelių prikibimas prie paviršiaus. Tačiau šio metodo naudojimas turi tam tikrų trūkumų, tai yra didelis dalelių pasiskirstymas substrato paviršiuje, medžiaga dažnu atveju pasidengia netolygiai ir mišinio lašėjimas (tirpimas) nuo substrato kalcinavimo eigoje. Remiantis bandymų praktikomis, šis metodas dažniausiai taikomas stiklui dengti ir nėra taikytinas itin mažiems paviršiams, tokiems kaip aktyvuotos anglies pudra ir kt. [56].

1.12.2. Purškimas

Dangos purškimas yra vienas iš greičiausių ir paprasčiausių būdų padengti katalizatorių ant atramos. Svarbiausias metodo privalumas – galimybė padengti sudėtingų formų paviršius. Purškimu galima padengti įvairaus tipo medžiagas, stiklą, nerūdijantį plieną ar aktyvuotą anglį, o katalizatoriaus dalelės itin gerai prisitvirtina prie paviršiaus. Reguluojant išpurškimą galima lengvai reguliuoti katalizuojančios dangos storį, o morfologija, kintanti priklausomai nuo substrato temperatūros, gali būti lygi kaip plėvelė arba porėtos struktūros. Priešingai nei mirkymui, purškimui sunaudojama kur kas mažiau medžiagos, taip pat nelieka katalizatoriaus likučių, kurių nepanaudojus kelias dienas tenka atsikratyti [74].

1.12.3. Cheminis nusodinimas garais

Cheminis nusodinimas garais yra pramoninis procesas, naudojamas suformuoti plonas plėveles ant įvairių paviršių. Įprastai substratas kontroliuojamoje vakuuminėje kameroje yra matomas vienkomponentėse arba daugiakomponentėse lakiose dujose esant aukštai temperatūrai ir slėgiui. Šios dujos paprastai yra skaidomos ant substrato paviršiaus, norint suformuoti ploną dangos sluoksnį. Produktai, susidarę nusodinimo proceso metu, pašalinami su cirkuliuojamomis dujomis per reaktoriaus vakuuminę kamerą. TiO_2 plėvelės imobilizacija, pasiekta cheminio nusodinimo garais metu, turi didelę dielektrinę konstantą, taip pat šiuo metodu galima dengti net itin mažus paviršius, tokius kaip cementas ar aktyvuotos anglies milteliai. Įprastai labai sunku pastebėti tokių smulkių dalelių padengimą, nes TiO_2 turi difuzuoti per tarpląstelines skylutes, kad galėtų prisiskverbti į substrato vidinę porų struktūrą [75].

1.12.4. Hidroterminis apdorojimas

Hidroterminis metodas kontroliuoja fizikines katalizatoriaus savybes, tokias kaip kristalinė struktūra, dydis, porėtumas, mikrostruktūra, siekiant pagerinti titano dioksido fotokatalitines savybes. TiO_2 milteliai tiesiogiai imobilizuojami ant paviršiaus, priešingai nei sol-gel ar cheminis nusodinimas garais, nereikalauja procesinių pirmtakų. Temperatūros reguliavimas yra svarbiausias hidroterminio metodo parametras, nuo jo priklauso proceso efektyvumas. Vienintelis veiksnys, kuris riboja sistemą – paviršiai ir atramos turi būti atsparios karščiui, nes temperatūrinis stabilumas yra būtinas hidroterminio apdorojimo metu [56;76].

1.13. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas

Didėjanti vaistinių preparatų ir asmens sveikatos priemonių paklausa, skatina sunkiai biologiškai skaidomų atliekų susidarymą. Netinkamai apdorotos medžiagos gali užteršti aplinką, pakenkti žmonių, gyvūnų ir žuvų sveikatai. Sprendžiant šias ir begalę kitų aplinkosaugos problemų, buvo pradėta domėtis pažangiosios oksidacijos procesais, kurie turi potencialą suskaidyti vandenyje stabilius mikro-teršalus [56;76].

Vandens išvalymo efektyvumą lemia daugelis faktorių, tokių kaip teršalų koncentracija ir savybės, apdorojimo technologijos tipas, technologiniai ir įrangos parametrai, proceso trukmė ir kt. [38;56]. Nors pažangioji oksidacija, dėl inicijuojamų reaktyvių deguonies molekulių arba laisvųjų radikalų susidarymo, įgyja pranašumą, lyginant su įprastais vandens valymo procesais, visgi nesuderinti sistemos kintamieji faktoriai gali iškreipti numatomus rezultatus. PO procesų tobulinimui reikalingos

disciplininės žinios, grindžiamos chemijos, medžiagų ir projektavimo įžvalgomis, kurios padėtų pagerinti išvalymo efektyvumą naudojant kombinuotus procesus. Vienas tokių pavyzdžių yra fotokatalitinis oksidavimas, kurio mokslinėse studijose pateikiama daug teigiamų rezultatų [45;56]

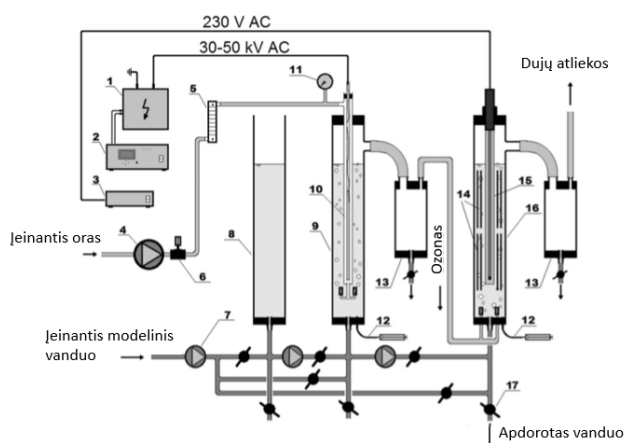
Ekonominiais sumetimais nėra rekomenduojama pramonines nuotekas apdoroti tik pažangios oksidacijos procesais, nes tai kur kas išskeltų vandenvėlos kainą. Tačiau šios sistemos gali būti puikiai kombinuojamos su biologinio valymo technologija, taip sumažinant kaštus ir padidinant išvalymo efektyvumą. Dėl mokslinių tyrimų stokos pritaikant pažangios oksidacijos procesus didesnio litražo įrenginių sistemoms ir atsižvelgiant į literatūrines rekomendacijas, nuspręsta atidžiau panagrinėti pažangios oksidacijos proceso pritaikomumą 34 L reaktoriui [56]. PO įrenginys buvo sukonstruotas Kauno Technologijos universitete, Aplinkosaugos technologijos katedroje, siekiant iširti optimaliausias mikro-teršalų skaidymo sąlygas.

2. Tyrimų metodika

Metodologijos skyriuje bus aprašomas tyrimo planas, taip pat aprašoma eksperimentams naudota įranga bei analizės metodai.

2.1. Teršalų skaidymas naudojantis 2 L darbinės talpos pažangiosios oksidacijos sistema

Prieš pradėdant konstruoti 34 L darbinės talpos reaktorių atliekamas hipotezę pagrindžiantis eksperimentinis tyrimas su 2 L darbinės talpos laboratoriniu pažangiosios oksidacijos įrenginiu (žr. 15 pav.), kuris buvo sukonstruotas dr. Martyno Tichonovo Kauno Technologijos universitete, Aplinkosaugos technologijos katedroje. Šio bandymo tikslas išsiaiškinti, ar pasirinkti medikamentai reaguoja į besikeičiančias PO sistemos sąlygas.



15 pav. 2 L darbinės talpos pažangiosios oksidacijos sistema [6]

Modelinis vanduo šiam tyrimui ruošiamas naudojant apdorotą nuotekų vandenį ir 4 farmacinius preparatus - kofeiną, karbamazepiną, sulfametoksazolį ir triklozaną. Nuotekų vanduo paimtas iš UAB "Kauno vandenys" po biologinio apdorojimo, prieš išleidžiant į atvirus vandenį.

3 lentelė. Modelinio vandens sudėtis

Modelinio vandens komponentai	Kiekis
Apdorotas nuotekų vanduo	10 L
Kofeinas	1 mg
Karbamazepinas	1 mg
Sulfametoksazolius	1 mg
Triklozanas	1 mg

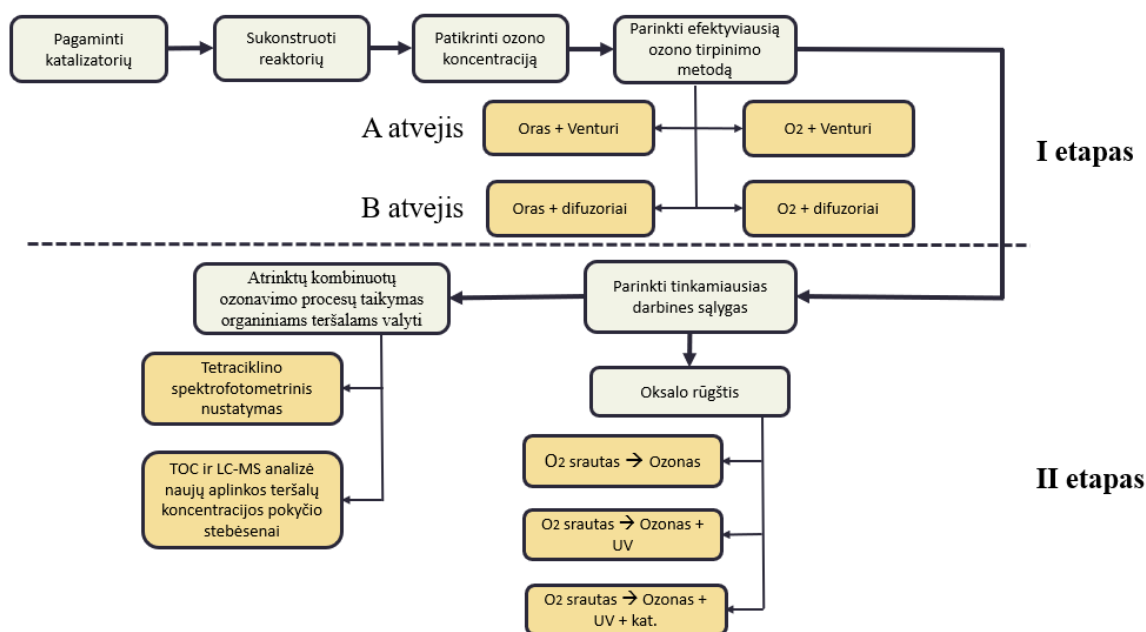
Įrengimas pritaikomas pažangiosios oksidacijos procesams:

- O_3 (ozonavimas);
- $O_3 + UV$ (foto-ozonavimas);
- $O_3 + UV +$ katalizatorius (fotokatalitinis ozonavimas).

Kiekvienam iš šių procesų buvo naudotas tas pats pradinis modelinis vanduo (reaktoriui užpildyti reikalinga apie 3 L modelinio vandens). Užterštas vanduo kaskart apdorojamas 30 min., mėginiai tyrimui imami po 0; 15; 30 min. Koncentracijos pokytis nustatomas TOC (žr. 2.9.2 skyrelis) ir LC-MS (žr. 2.9.5 skyrelis) analizės metodais.

2.2. Tyrimo planas

Visa eksperimentinių tyrimų chronologija vyko pagal iš anksto nustatytą tyrimo eigos planą. Šį planą sudarantys etapai grafiškai pavaizduoti paveikslėlyje (žr. 16 pav.).



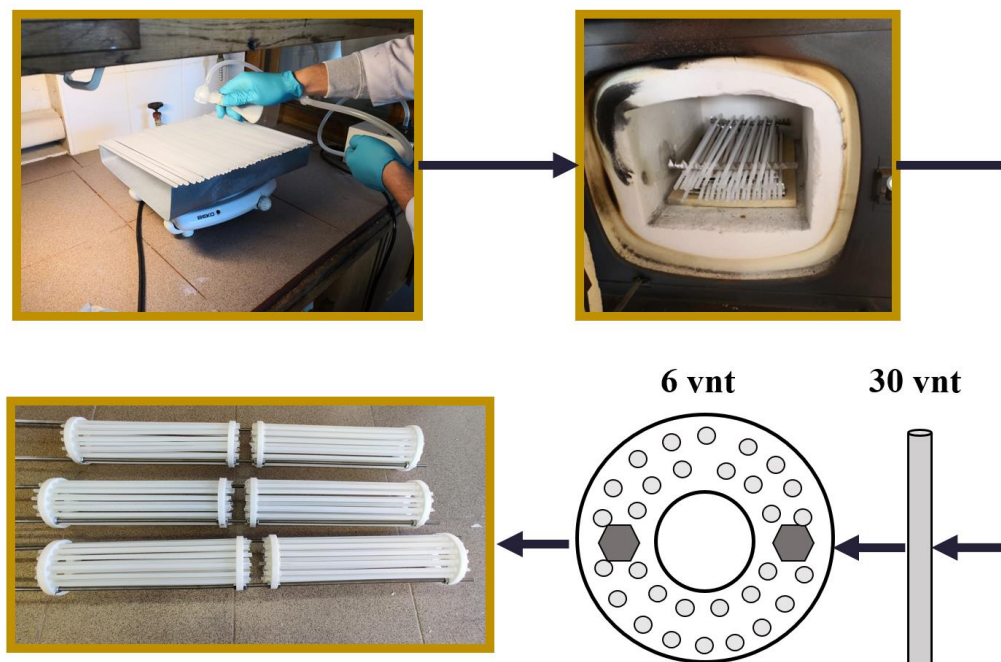
16 pav. Tyrimo eigos planas

Pirmojo etapo metu, remiantis naujausių tyrimų analizėmis, buvo suprojektuotas ir pagamintas titano dioksido (TiO_2) katalizatorius. Atsižvelgiant į mokslinės literatūros rekomendacijas, sukonstruotas pažangiosios oksidacijos įrenginys (žr. 18 pav.). Planuotų eksperimentų I etapo metu buvo parenkami efektyviausi įrenginiai, kurių tikslas ištirpinti daugiausiai ozono, naudojant mažiausiai energijos. II etape buvo atrinktos sėkmingiausios darbinės sąlygos organinių teršalų skaidymui naudojantis oksalo rūgštimi. Pirminė sistema buvo modifikuota naudojant katalizatorius (1) ir UV lempas (10). Atrinkti metodai pritaikyti naujų aplinkos teršalų valymui.

2.3. Katalizatoriaus paruošimas

Katalizatoriaus kasetei paruošti naudojama 30 vienetų, 5mm diametro ir 30cm ilgio titano dioksidu dengtų stiklo lazdelių. Kiekviena stiklo lazdelė ruošiama individualiai, mechaniškai sušiaušiant lygų paviršių švitrinio popieriumi. Šis procesas reikalingas tam, kad TiO_2 geriau prisitvirtintų prie paviršiaus.

Katalizatoriaus danga ruošiama iš TiO_2 nano miltelių, kurių pirminis dalelių dydis apie 21 nm ir metanolio tirpalo. 10 g/L mišinys ruošiamas plokščiadugnėje kolboje, kuri vėliau 30 min patalpinama į ultragarsinę maišyklę. Ant elektrinės kaitlentės pastatomas metalinis laikiklis ir viena šalia kitos suguldomos stiklo lazdelės, paliekant tarp jų 5 mm tarpus. Homogenizuotas TiO_2 -metanolio mišinys atominiu purkštuvu yra padengiamas ant stiklo paviršiaus, procesas kartojamas kol susiformuoja tolygus katalizatoriaus sluoksnis. Dengti stiklo strypai perkeliama ant laikiklio ir dedami į įkaitintą 450 °C krosnį 4 h. Po kaitinimo katalizatoriaus strypai atvėsunami ir sutvirtinami naudojant plastmasines formas. Suformuotos katalizatoriaus kasetės patalpinamos į reaktorių.

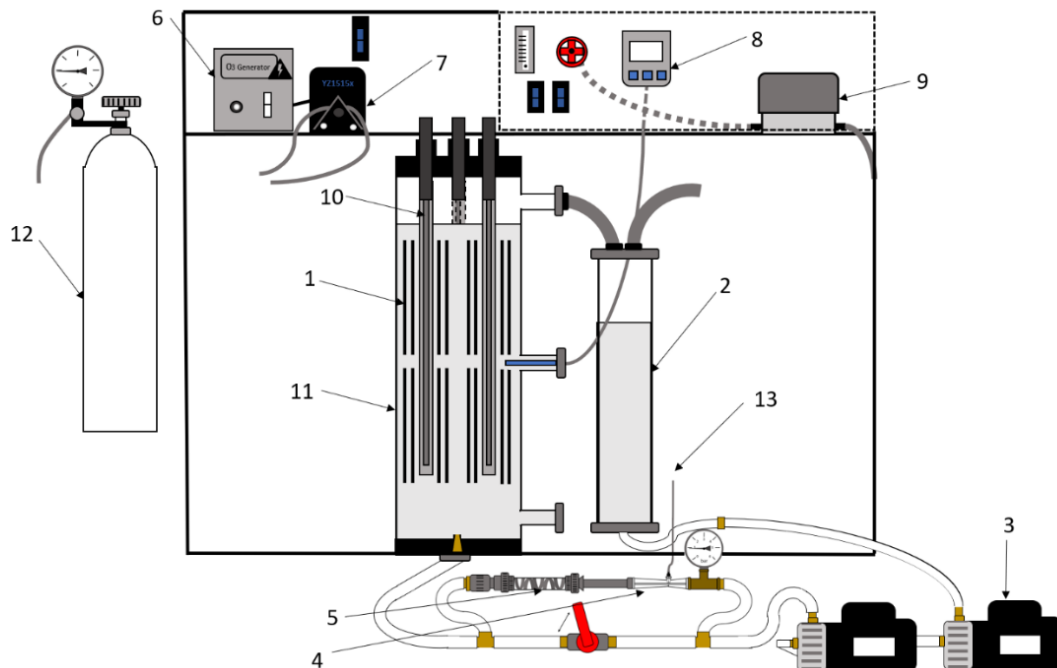


17 pav. Katalizatoriaus ruošimo eiga

2.4. Pilotinis pažangiosios oksidacijos įrenginys

Hibridinė sistema, pritaikyta pažangiosios oksidacijos procesams, buvo suprojektuota ir surinkta Kauno Technologijos universitete, Aplinkosaugos technologijos katedroje. Remiantis naujausiais moksliniais šaltiniais ir tyrėjų rekomendacijomis, modelis atitinka visas šiuolaikines rekomendacijas, o principinis veikimas buvo išbandytas Kauno Technologijos universiteto laboratorijoje mažesnės apimties sistemoje [6].

Pirminio tipo modelio sistema yra pritaikyta teršalų skaidymui naudojant tik ozono dozavimą. Modelį sudaro reaktorius (11), kurio talpa 32 L, tačiau darbinis tūris siekia 28 L. Šalia jo įmontuotas recirkuliacinis cilindras (2), kuris papildomai užpildomas 6 L tiriamojo vandens. Bendras darbinis įrenginio tūris – 34 L. Recirkuliacijai palaikyti naudojami du identiški lygiagrečiai sujungti Haushalt VS-370QB elektriniai siurbliai (3), kurių kiekvieno galia 370 W, o našumas 1980 L/h. Prie siurblio jungiama ozono tirpinimo sistema, kurią sudaro DN15 Venturi inžektorius (4) su SK- 68615 modelio statiniu maišytuvu (5) arba trijų savadarbių difuzorių sistema. Ozono generavimui naudotas aplinkosaugos technologijų katedroje sukonstruotas ozonatorius(6) į kurį tiekiamas oras iš aplinkos arba deguonis iš 50 L deguonies baliono “UN1072”. Ozono dujas į tirpinimo sistemas tiekia peristaltinė pompa YZ1515x (7). Ištirpusio ozono koncentracija fiksuojama BOQU O₃-2059 matuokliu (8). Sistemai naudojamo oro srauto didinimui naudojama orapūtė Secoh JDK-40 (9).



18 pav. Pilotinis pažangiosios oksidacijos įrenginys. 1- TiO_2 katalizatorius; 2-recirkuliacinis cilindras; 3- elektrinis siurblys; 4-Venturi inžektorius; 5-statinis maišytuvas; 6-ozonatorius; 7-peristaltinė pompa; 8-ozono koncentracijos matuoklis; 9-orapūtė; 10-UV lempa; 11- reaktoriaus talpa; 12-deguonies balionas; 13- dujų įleidimo anga

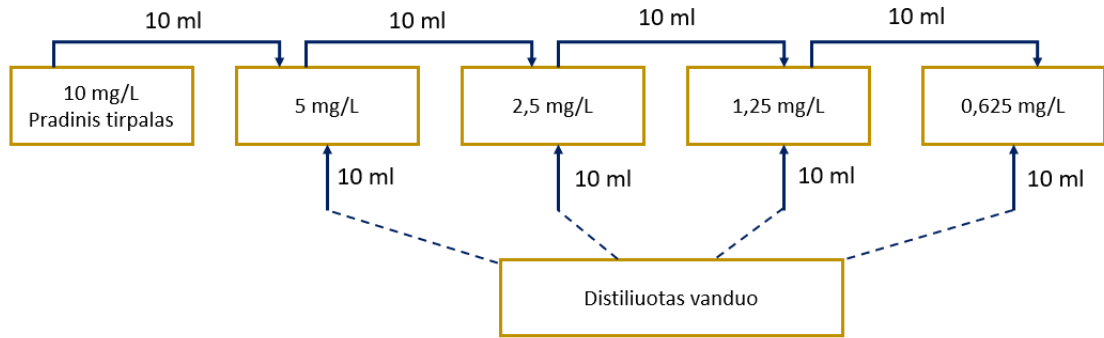
Antru atveju reaktorių papildomas trimis ultravioletinės šviesos 75W lempomis (10), kurias gaubia kvarcinis stiklas. Trečiu atveju metalinių strypų pagalba įmontuojamos katalizatoriaus kasetės (11).

2.5. Ozono koncentracijos pokytis sistemoje nutraukus ozono dozavimą

Šio etapo metu buvo fiksuojama ozono koncentracija vandenyje, kuomet ozonavimas yra nutraukiamas. Koncentracijos pokytis stebimas naudojant ozono sensorių $\text{O}_3\text{-2065}$. Prieš pradėdant tyrimą, sistema užpildoma 34 L vandentiekio vandens ir paliekama 24 h, kad nusistovėtų kambario temperatūra ($\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$). Tuomet, naudojantis difuzoriais, vandenyje pasiekama 20 mg/L ozono koncentracija. Vėliau ozonavimo procesas yra nutraukiamas ir stebimas koncentracijos mažėjimas laike.

2.6. Kalibracinių kreivių sudarymas

Kalibracinės kreivės sudaromos naudojant sulfametoksazolio ir tetraciklino 10mg/L pradinius tirpalus. Atskiri tirpalai buvo gauti ištirpinus 5 mg medžiagos 500 ml distiliuoto vandens. Toliau iš pradinio tirpalo buvo paruošti 5; 2,5; 1,25; 0,625 mg/L tirpalai. Tirpalų skiedimo principas pavaizduotas paveiksliuke (žr. 19 pav.). Kalibracinių kreivių grafikai pateikti prieduose (1 PRIEDAS).



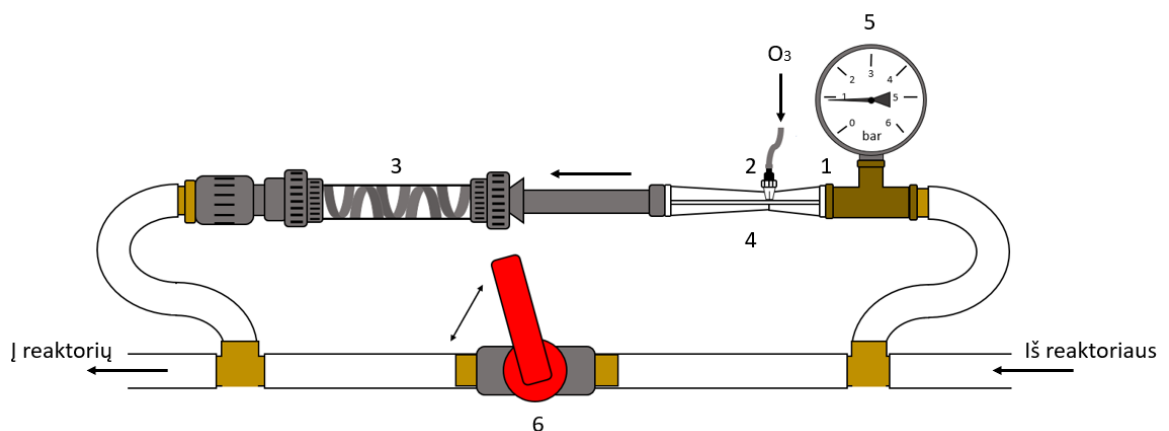
19 pav. Instrukcija medikamentų kalibracinei kreivei sudaryti

2.7. Optimalių sąlygų ozono tirpinimui nustatymas

Atlikus mokslinių straipsnių analizę, buvo pasirinktos trys alternatyvos ozono tirpinimui vandenyje. Pirminių bandymų metu viena iš alternatyvų – mikroburbulų generatorius, buvo atmesta dėl nepastovių prietaiso darbinio sąlygų. Šio etapo metu buvo nuspręsta išnagrinėti dvi likusias alternatyvas – Venturi inžektorių ir difuzorius.

2.7.1. Ozono tirpinimui naudojamas Venturi inžektorius su statiniu maišytuvu

Ozono perėjimas iš dujinės fazės į skystą Venturi sistemoje priklauso nuo vandens srauto ir ozono kiekio. Siurbio ir deguonies šaltinio srauto parametrai yra lengvai technologiškai valdomi. Venturi sistemoje slėgis sumažėja, kai skystis teka per susiaurintą vamzdžio sekciją, todėl norint sukurti didesnę slėgių skirtumą ir suaktyvinti ozono tirpinimą, buvo priimtas sprendimas daryti papildomą recirkuliacinį ratą su sklende. (žr. 20 pav.) Deguonies tiekimui į ozono generatorių buvo naudojamas deguonies balionas su mechaniniu vožtuvu arba aplinkos oras, kuris orapūte buvo tiekiamas į ozonatorių. Ozono generatorius prijungtas prie Venturi dujų įleidimo angos. Vanduo įpurškiamas į Venturi per skysčio įleidimo angą (1) ir pradeda kontaktuoti su ozonu ties dujų įleidimo anga (2). Dujų tirpinimo procesas suaktyvinimas statiniame maišytuve (3), vėliau visas srautas patenka į pagrindinį reaktoriaus rezervuarą [80].



20 pav. Venturi inžektoriaus ozono tirpinimo sistema: 1- skysčio įleidimo anga, 2 – dujų įleidimo anga, 3 – statinė maišyklė, 4 – venturi inžektorius, 5 – barometras, 6 – sklendė

Planuoto tyrimo metu buvo stebima ištirpusio ozono koncentracija laike, kai:

- vanduo prisotinamas ozonu, naudojant orą kaip deguonies šaltinį ozono generavimui;
- vanduo prisotinamas ozonu, naudojant gryną deguonį ozono generavimui.

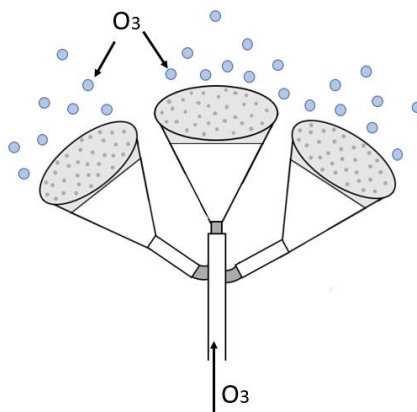
Šios dalies tikslas – nustatyti efektyviausias ozono tirpinimo sąlygas naudojant Venturi inžektorių.

4 lentelė. Eksperimento parametrai naudojant venturi inžektorių

	Oras + Venturi	Deguonis + Venturi
Siurblio galia	740 kW	
Oro srautas	5 L/min ; 10L/min	
Slėgis	2,8 bar	
Laiko etapai	Po 0, 1, 3, 5, 10 min	

2.7.2. Ozono tirpinimas naudojantis difuzoriais

Šiuo atveju nėra formuojama jokia papildoma išorinė sistema, o difuzoriai yra įmontuojami į pagrindinio reaktoriaus dugną. Ozonas yra sugeneruojamas tomis pačiomis sąlygomis, kokios buvo naudotos Venturi sistemoje, tačiau šiuo atveju dujų srauto žarnelė yra tiesiogiai prijungta prie difuzorių. Difuzoriais leidžiamas dujų srautas prasiskverbia per porėtas membranas, sukurdamas vandenyje daug mažų ozono burbuliukų, kurie bendros sistemos cirkuliacijos dėka yra maišomi su vandeniu ir ištirpsta jame [80].



21 pav. Difuzoriai ozono tirpinimui

Planuoto tyrimo metu buvo stebima ištirpusio ozono koncentracija laike, kai:

- vanduo prisotinamas ozonu, naudojant orą kaip deguonies šaltinį ozono generavimui;
- vanduo prisotinamas ozonu, naudojant gryną deguonį ozono generavimui.

Šios dalies tikslas – nustatyti efektyviausią ozono tirpinimo metodą naudojant difuzorius.

5 lentelė. Eksperimento parametrai naudojant difuzorius

	Oras + venturi	Deguonis + venturi
Siurblio galia	740 kW	
Oro srautas	5L/min ; 10 L/min	
Slėgis	0,1 bar	
Laiko etapai	Po 0, 1, 3, 5, 10 min	

2.8. Teršalų skaidymo efektyvumas naudojant kombinuotus pažangios oksidacijos metodus

Teršalų skaidymo efektyvumas buvo tyrinėtas naudojant įvairius pažangiosios oksidacijos metodus ir jų kombinacijas:

- I. Ozonavimas
- II. Ozonavimas + UV
- III. Ozonavimas + UV + TiO₂ katalizatorius

Šio tyrimo tikslas – išrinkti patį efektyviausią metodą, kuris vėliau bus taikytinas naujų aplinkos teršalų šalinimui iš vandens. Kaip simuliacinis teršalas buvo pasirinktas oksalo rūgšties tirpalas.

2.9. Analitiniai metodai

2.9.1. Oksalo rūgšties koncentracijos nustatymas

Oksalo rūgštis naudojama kaip modelinis teršalas darbinių sąlygų nustatymui. Ši cheminė medžiaga buvo pasirinkta todėl, kad jos radiolizė ir reaktyvumas hidroksilo radikalų atžvilgiu buvo išsamiai ištirti, taip pat šis vandens teršalas atsiranda dėl kai kurių pramoninių procesų, tokių kaip tekstilės pramonė, metalurgija ir kt [77].

Tiriamąjį oksalo rūgšties tirpalą koncentracija buvo apskaičiuota pagal pageidaujamą 100 mg/L TOC vertę. Tyrimui naudotas oksalo rūgšties dihidratas, kurio molinė masė 126,07 g/mol. 525,28 mg/L šio junginio atitinka 100 mg/L TOC.

2.9.2. Bendros organinės anglies kiekio (TOC) nustatymas

Bendras organinės anglies kiekis (TOC) yra vienas iš svarbiausių vandens taršą apibūdinančių parametrų. Matavimai atliekami naudojant bendros anglies analizatorių (TOC-L, Shimadzu, Japan). TOC analizė taikoma nustatant bendrą organinės anglies sumą. Anglies kiekis mėginyje oksiduojamas iki CO₂ ir nustatomas NDIR detektoriumi. Mėginių analizė yra greita ir paprasta (analizės laikas apie 4 minutes). Nustatyta TOC vertė atspindi bet kokią užteršimą pradinėmis medžiagomis, produktais, šalutiniais produktais ar valymo priemonėmis, jei juose yra anglies [6].

2.9.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopinė (SEM) analizė

SEM analizės metu bandinys yra nuskenuojamas elektronų spinduliu, norint gauti padidintą paviršiaus vaizdą. Mėginio analizė buvo atlikta „S-3400N“ elektroniniu mikroskopu Lietuvos energetikos institute.

2.9.4. Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė

Rentgeno spindulių difrakcinę analizę atliko doc. Tadas Dambrauskas, Kauno Technologijos universitete. Mėginys analizuotas rentgeno spindulių difraktometru D8 Advance, siekiant įvertinti TiO₂ kristalinę modifikaciją.

2.9.5. Skysčių chromatografinė - masės spektrometrinė (LC-MS) analizė

Skysčių chromatografinė - masės spektrometrinė analizę atliko doc. Audrius Pukalskas, Kauno Technologijos universitete. Bandiniai tirti Waters UPLC H-class chromatografijos sistema, sujungta su Waters XEVO TQ-S masių spektrometru (Waters, Milford, JAV). Šio tipo analizė leidžia tirti labai mažų koncentracijų medžiagas esančias tirpale.

2.9.6. Spektrofotometrinė analizė

Spektrofotometrinė analizė atliekama naudojantis „DR/4000V“ spektrofotometru. Jis turi ultravioletinių spindulių ir matomo spektro analizės galimybes su bangos ilgio diapazonu nuo 320 iki 1100 nm. Tyrimams naudojama 1 cm skersmens kiuvetė. Spektrofotometrinės analizės metodu galima nustatyti mėginio koncentraciją, kai žinoma tiriamosios medžiagos sudėtis ir prieš tai bandiniui buvo sudaryta kalibracinė kreivė.

2.9.7. Tetraciklino kompozicijos, pagrįstos spalvoto junginio susidarymu, tarp šio vaistinio preparato ir chloramino (T), spektrofotometrinis nustatymas

Šio tipo metodas yra lengvas tetraciklino koncentracijos nustatymo būdas, pagrįstas raudonos spalvos junginio susidarymu ir šviesos absorbcija, kai $\lambda = 535$ nm. Analizei reikalingi 1.0% (w/v) Na₂CO₃ ir 6.0% (w/v) Chloramino-T trihidrato darbiniai tirpalai. 100 ml kolboje sumaišoma 100 mg tetraciklino ir 50 ml vandentiekio vandens. Mišinys maišomas kol kieta frakcija ištirpsta, tuomet praskiedžiamas iki 100 ml ribos ir nufiltruojamas [78].

Siekiant sudaryti kalibracinę kreivę (2 PRIEDAS), į 10 ml kolbą įpilama 1,0 ml filtrato, 0,7 ml Na₂CO₃ ir 2,5 ml chloramino-T, visas mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki ribos. Mišinys paliekamas 15 min. Mėginio koncentracija 1000 ml/L. Atitinkamai paruošiami 100, 50, 20, 12.5 mg/L kalibraciniai tirpalai. Mažiausia aptikimo riba 2,5 mg/L [78].

2.9.8. Modelinio vandens ruošimas ir analizė

Didelė dalis pasaulio populiacijos vietoje išgryninto geriamojo vandens naudoja paviršinį arba vandentiekio vandenį. Toks vanduo įprastai yra saugus naudoti, tačiau, remiantis pasauline praktika, dėl analitinių sunkumų yra praleidžiami medikamentų ultra pėdsakai (ng/L), o kartais siekia mikro (μg/L) ar net mili (mg/L) ribas [79].

6 lentelė. Medikamentai, naudoti modeliniam vandeniui ruošti

Medikamentas	Molinė masė mg/L	Koncentracija, mg/L	Suskaičiuota TOC vertė, mg/L	Kiekis reikalingas 40 L tirpalui, g
Kofeinas	194,19	20,22	10	0,81
Karbamazepinas	236,27	13,13		0,53
Sulfametoksazolis	253,28	21,11		0,84
Triklozanas	289,54	20,11		0,80
Tetraciklinas	444,44	16,83		0,67

Modelinio vandens ruošimui pasirinktas krano vanduo (TOC 4,75 mg/L) ir 5 farmaciniai preparatai – kofeinas, karbamazepinas, sulfametoksazolis, triklozanas ir tetraciklinas. Medikamentai nurodytomis dozėmis ištirpinami 40 L krano vandens. Penkių junginių mišinio atveju, kiekvieno komponento koncentracija apskaičiuota pagal pageidaujamą 50 mg/L TOC vertę, tai yra lygi 10 mg/L kiekvienam iš komponentų. Konkrečių teršalų koncentracijos gali būti didesnės nei realios pramoninės nuotekos, tačiau jos yra tinkamos kompozicinės technologijos tyrimui. Efektyvus skaidymas esant didesnei koncentracijai reiškia, kad technologija turėtų būti veiksminga ir esant mažesnei koncentracijai. Paruoštas nuotekų pavyzdys buvo naudojamas eksperimentuose iškart po paruošimo, kad būtų išvengta galimo skilimo ir kitų reakcijų laikui bėgant [6].

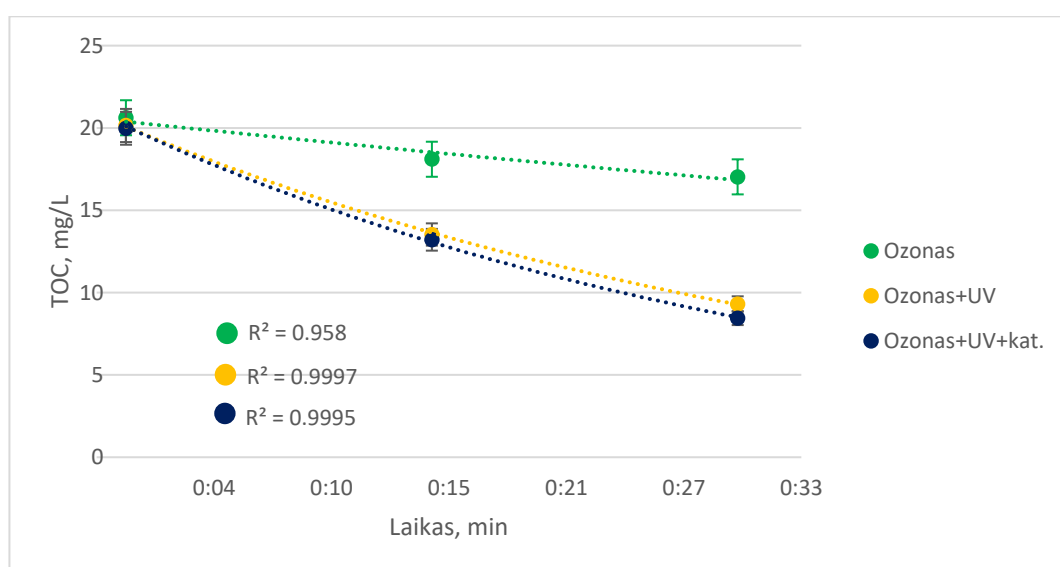
3. Tyrimų rezultatai

Šiame skyriuje bus aprašomi ir analizuojami tyrimų rezultatai.

3.1. Teršalų skaidymas naudojantis 2 L darbinės talpos pažangiosios oksidacijos sistema

Siekiant įvertinti kaip reaguoja naujieji aplinkos teršalai į keičiamas pažangiosios oksidacijos sąlygas, buvo atliktas trijų etapų tyrimas, kuriame identiškas modelinis vanduo sistematiškai buvo skaidomas skirtingų PO faktorių 30 minučių laiko tarpe.

Remiantis mokslininkų pastebėjimais, kai bandymas atliekamas su iliustracijoje pavaizduotu darbinio reaktoriumi (žr. 22 pav.) , pagal TOC koncentraciją, fotokatalitinė ozonavimo sistema, priklausomai nuo modelinio vandens prigimties, gali būti 3 kartus efektyvesnė, nei sistema, kurią sudaro vien tik ozonas [6]. Atlikus tyrimą hipotezė pasitvirtino. Homogeninės reakcijos metu, kuomet apdorojimas vyko tik ozonavimu, buvo pašalinta apie 17 % simuliacinės taršos. Tuo tarpu kombinuotais procesais galima eliminuoti 54 – 58 % naujų aplinkos teršalų.



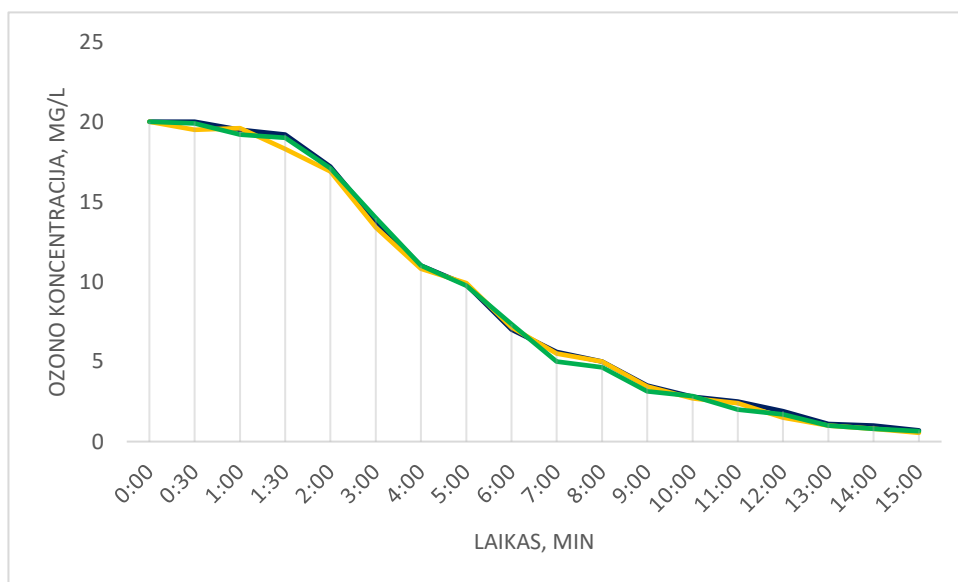
22 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos mažėjimas laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO_2 katalizatoriumi

Planuoto bandymo metu junginių koncentracija vandenyje buvo nustatyta LC-MS analizės metodu. Pradinė kofeino koncentracija 45,3 – 93,1 $\mu\text{g/L}$ visais trimis pažangios oksidacijos proceso atvejais sumažėjo 99,9 %. Karbamazepino pradinė koncentracija 57,7 – 113,3 $\mu\text{g/L}$ visų tiriamų PO procesų atveju buvo sumažinta vidutiniškai 99,2 %. Sėkmingiausias 100 % išvalymo efektyvumas pasireiškė sulfametoksazoliui. Triklozanas yra sunkiai tirpi vandenyje medžiaga, todėl dėl netinkamos paruošimo metodikos gauti rezultatai neatitinka realybės.

Pagal gautus rezultatus nustatyta daug sisteminių klaidų, kurias lėmė bloga tiriamojo bandinio paruošimo metodika. Nepaisant to, rezultatuose matomas teigiamas pažangiosios oksidacijos, o ypač fotokatalitinio ozonavimo proceso poveikis.

3.2. Ozono koncentracijos pokytis nutraukus ozono dozavimą

Difuzorių pagalba į sistemą buvo tiekiamas ozonas, deguonies srautas ozono gamybai – 3 L/min. Sistemoje ištirpinamas maksimalus kiekis ozono, kurį gali užfiksuoti ozono sensorius – 20 mg/L. Koncentracijos mažėjimas buvo fiksuojamas 15 minučių laiko intervale. Remiantis gautais rezultatais nustatyta, kad, nutraukus ozono tiekimą į sistemą ir sustabdžius cirkuliaciją, per 15 min. ozono koncentracija sistemoje vidutiniškai sumažėjo iki 0,6 mg/L.



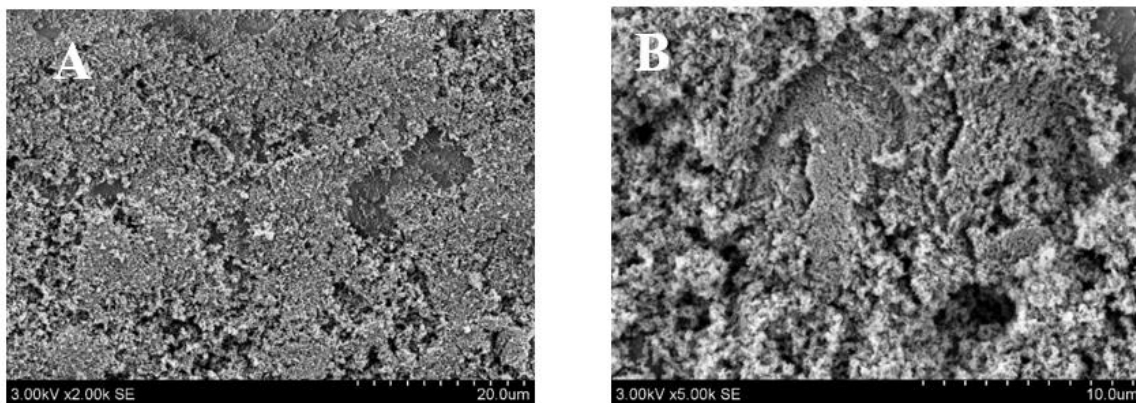
23 pav. Ozono koncentracijos mažėjimas laike

Apžvelgus mokslinės literatūros praktikas, galima daryti išvadą, kad ozonui iš sistemos pasišalinti vidutiniškai reikia 20 min. (kai pH ~ 7). Šis laiko tarpas nėra normatyvinis, gali kisti priklausomai nuo vandenyje esančių teršalų prigimties [81].

3.3. Katalizatoriaus charakteristika

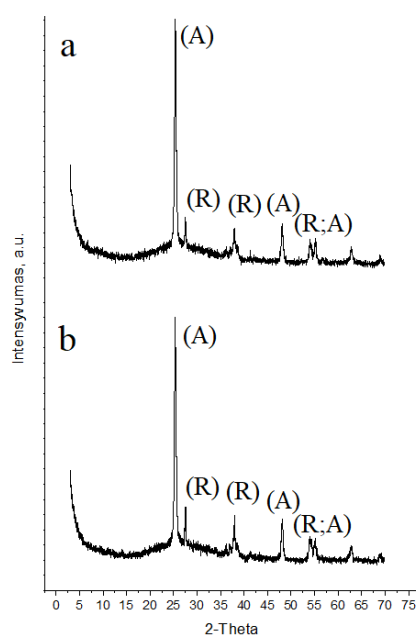
Remiantis mokslinėmis rekomendacijomis buvo nuspręsta naudoti stiklą, kaip atraminį paviršių. Stiklas – idealus pagrindas fotokatalizatoriaus imobilizavimui, nes jis yra skaidrus ir pralaidus UV šviesai, todėl efektyviam reaktoriaus dizainui ir veikimui nėra jokių optinių apribojimų. Įprastai renkamas abrazyvus paviršiaus stiklas arba jis yra specialiai sušiaušiamas norint padidinti sukibimą su katalizuojama medžiaga. Be to, skirtingai nei kitos medžiagos, stiklas gali būti apdorotas aukštoje temperatūroje, o tai yra būtina norint padidinti TiO₂ kristališkumą arba fazės virsmą. Hidroksilo radikalai (OH[•]) suformuoja ryšius su atraminio stiklo deguonies molekulėmis terminio apdorojimo (kalcinavimo) metu. Šie ryšiai pritvirtina titano dioksidą ant palaikomojo paviršiaus ir katalizatorius tampa mechaniškai atsparesnis, taip pat, didėjant adsorbuotų deguonies molekulių skaičiui TiO₂ paviršiuje, susidaro elektronų spąstai ir tai neleidžia elektronų skylių poroms rekombinuoti – visa tai dar labiau padidina fotokatalitinį aktyvumą [49].

Stiklo forma taip pat yra vienas iš aktualių faktorių formuojant katalizatorių. Literatūroje populiariausios yra sferinės, karolių, lazdelių ir plokštelių formos. Pasirinkimą nulemia reaktoriaus dizainas, tiriamojo vandens litražas, taip pat kokiu metodu bus padengiamas titano dioksido mišinys (mirkymo, purškimo ar kt.) [48;49].



24 pav. Katalizatoriaus paviršiaus nuotrauka skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), kai A) mėginys priartinamas 2000 kartų; B) mėginys priartinamas 5000 kartų

Atlikus paruošto katalizatoriaus SEM analizę pastebėta, kad jo paviršius yra nelygus, porėtas, su mikro dydžio skylėmis, kurios galėjo atsirasti dėl netolygaus padengimo arba mechaninių sužalojimų transportuojant. Remiantis Satoshi Takeda (2001) pastebėjimais, išpurkštos titano dioksido dalelės aktyviai reaguoja su substrato deguonies atomais ir dėl šiluminio poveikio skatinamas kristalų augimas. Šiuo atveju titano dioksido sluoksnis sudaro porėto paviršiaus plėvelę, kurios paviršiaus plotas yra didelis ir turi idealią struktūrą heterogeniniams energijos konvertavimo procesams, tokiems kaip fotokatalitinė procedūra [82;83].



25 pav. Katalizatoriaus mėginių XRD spektras, kai a) nekaitintas mėginys; b) mėginys kaitintas 4h 450 °C. (A-anatazo fazė; R-rutilo fazė)

Viena iš svarbiausių katalizatoriaus savybių – kristališkumas. Po kalcinavimo titano dioksido danga yra ganėtinai lengvai pažeidžiama mechaniškai. Atlikus XRD analizę pastebėta, kad didelę dalį titano dioksido kristalų dalį sudaro anatasės formos mineralai. Kaitinant katalizatorių dalis anatasės virsta kita titano dioksido forma – rutilu. Ši mineralinė forma yra kur kas stabilesnė, kietesnė ir mechaniškai atsparesnė. Rutilo fazės pasireiškimas yra teigiamas procesas. Remiantis moksline praktika, ši fazė sugeba absorbuoti daugiau šviesos, tačiau priešingai nei anatase, savo elektronų skylių poras išlaiko

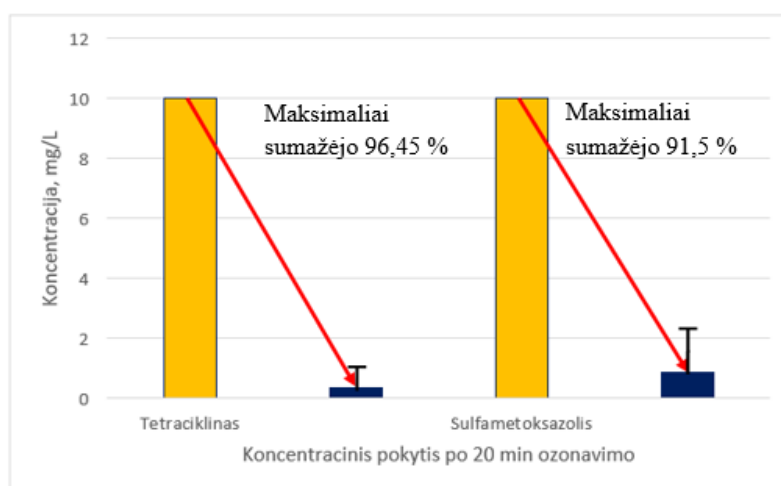
trumpesnį laiko tarpą, o tai reiškia, kad daugiau anatase esančių krūvio nešėjų dalyvauja paviršiaus reakcijose [84].

Po 4 valandų kaitinimo 450 °C buvo tikėtasi aptikti didesnę kiekį rutilo fazės mineralų. Visgi stiklo lydymosi riba neleido pasiekti didelės, šiai kristalų grupei būdingos, augimo temperatūros. Minimalūs rutilo piko augimai fiksuojami ties 27 ir 37 2-Theta pozicija. Nėra informacijos kuri leistų daryti išvadas, kad titano dioksido kristalinė būsena yra optimaliai pasiruošusi dalyvauti pažangios oksidacijos procesuose, tačiau kaitinimo katalizatoriaus danga tapo stabilesnė, mažiau pažeidžiama mechaniškai kas leidžia daryti prielaidą apie mažesnę dangos nusiplovimo tikimybę.

3.4. Spektrofotometrinė tetraciklino ir sulfametoksazolio analizė

Šio tyrimo metu buvo analizuojamas tetraciklino ir sulfametoksazolio koncentracinis pokytis, kai abu tirpalai 30 minučių apdorojami tiesioginiu ozono dujų srautu. Tetraciklinas ir sulfametoksazolis yra gelvos spalvos medžiagos, kurių koncentracija gali būti nustatoma naudojant spektrofotometrinę analizę.

Remiantis M. Hammad Khan (2010) išvalgomis, ozonavimo metu, 30 minučių laikotarpyje, tetraciklinu užteršto vandens TOC vertė esant pH = 7 sumažėjo apie 40 %. Šio tyrimo metu, naudojant tą patį ozono kiekį, tetraciklino koncentracija pagal spektrofotometrinę analizę sumažėjo 96,45 % lyginant su pradiniu tirpalu. Pasak M. Hammad Khan (2010), tetraciklinas skyla į reakcijos produktus, kurie galimai nesudaro spalvotų junginių, todėl regime tokį didelį koncentracijos mažėjimo pasisėkimą. Priešingai nei spektrofotometrijos, TOC analizės metu yra užfiksuojamas bendras kiekis organinės anglies, visų susidariusių junginių, todėl šiuo atveju rezultatai gali neparodyti gryno tetraciklino koncentracijos mažėjimo [85].



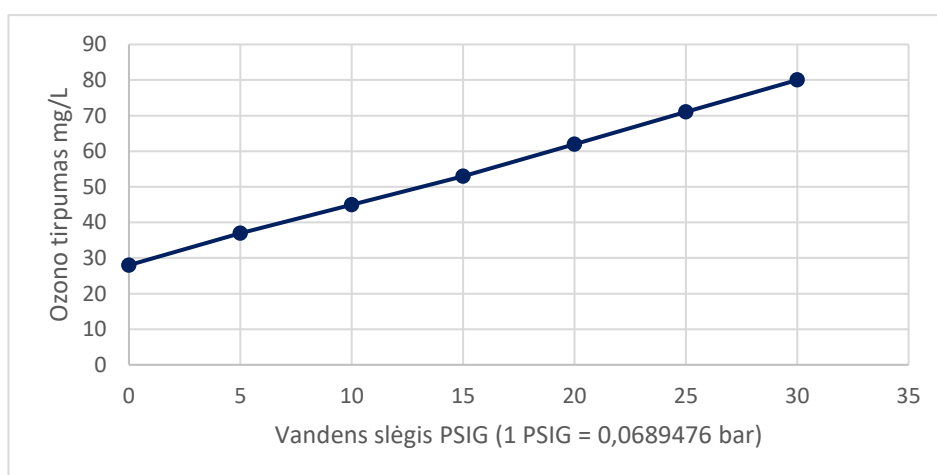
26 pav. Tetraciklino ir Sulfametoksazolio koncentracijos pokytis po 20 min ozonavimo

Tokia pati tyrimo išvada gali būti formuojama ir sulfametoksazoliui. Remiantis spektrofotometrinės analizės rezultatais, sulfametoksazolio koncentracija per 30 minučių sumažėjo 91,5 %, nors pagal Renato F. Dantas (2008), TOC koncentracija sumažėja tik apie 20-30 % [86].

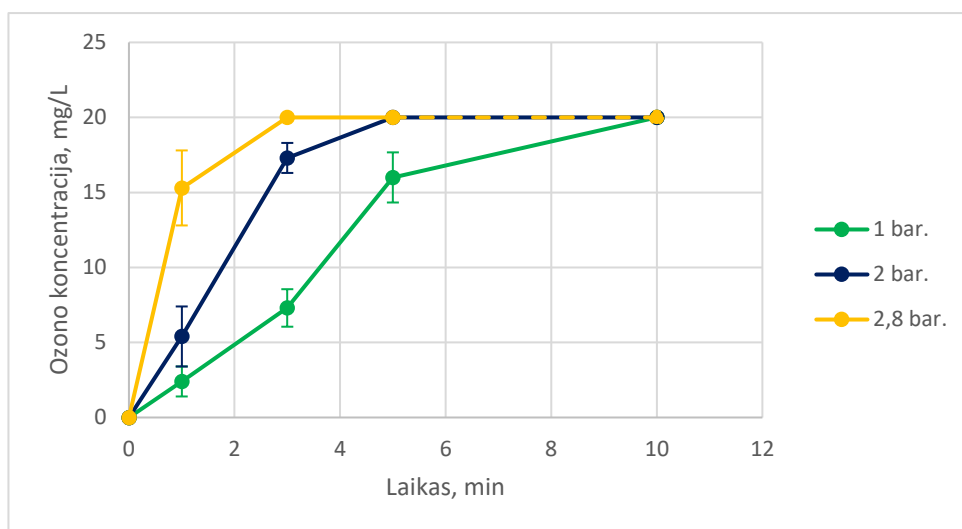
3.5. Ozono tirpinimas

Ozono tirpinimas vandenyje yra sudėtingas procesas. Dėl labai reaktyvaus ozono pobūdžio, taip pat dėl jo tirpumo vandenyje, proceso negalima numatyti tik pagal Henrio dėsnį, jis taip pat priklauso nuo daugelio kitų veiksnių. Joel Leusink (2015) teigimu ozono tirpumas vandenyje priklauso nuo vandens temperatūros, ozono koncentracijos ir vandens slėgio. Įprastai pramoninėse valymo sistemose vandens temperatūra yra sunkiai kontroliuojamas faktorius, todėl šio tyrimo metu, ji nebuvo vertinama. Atsižvelgiant į du likusius faktorius, buvo tyrinėtos Venturi inžektoriaus ir difuzoriaus sistemos, siekiant įvertinti, kuri iš jų būtų efektyvesnė suaktyvinti ozono tirpumą vandenyje.

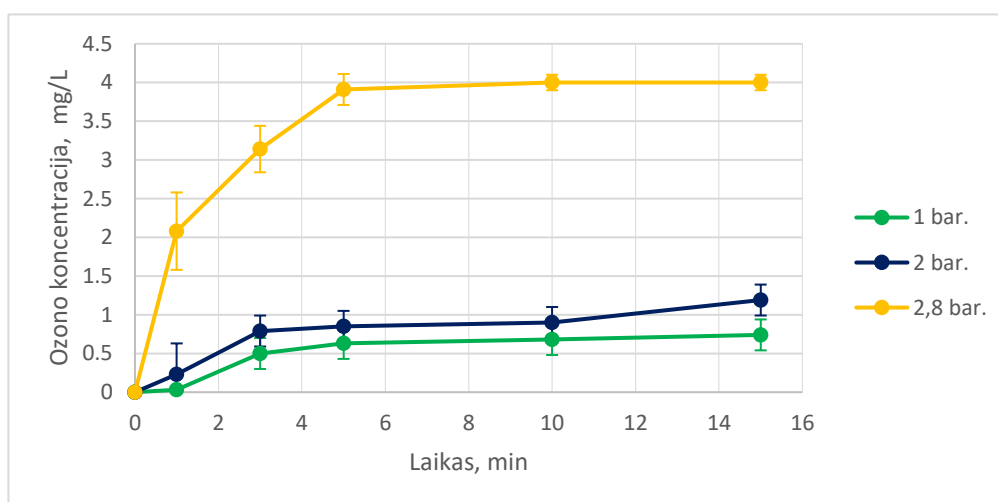
Venturi inžektoriumi reikalingas slėgis nebuvo nurodytas gamyklinėje instrukcijoje, tačiau remiantis moksline literatūra, įprastose tokio tipo Venturi sistemose darbinės ribos yra 3 – 5 bar. Tokį slėgį pasiekti išties sunku, reikalingi galingi siurbliai ir itin sandari sistema, kad slėgio nuostoliai būtų kuo mažesni. Remiantis Joel Leusink (2015) išvalgomis, ozono tirpumas yra proporcingas vandens slėgiui (žr. 27 pav.) [87]. Planuoto eksperimento metu pavyko pasiekti maksimalų 2,8 bar slėgį. Lyginant su mažiau galingomis 1 ir 2 bar sistemomis, galima pasiekti iki 4 kartų efektyvesnį ozono tirpinimą. Tokių sistemų pasisekimą lemia padidėjęs ozono pernašos koeficientas. Ozono dujos, dėl slėgių skirtumų ties Venturi inžektoriaus susiaurėjimu, yra priverstinai įterpiamos į vandenį, todėl, esant tai pačiai ozono koncentracijai, didesnis slėgis lemia didesnę dujų perėjimą į skystą fazę.



27 pav. Teorinis ozono tirpumas, pagrįstas vandens slėgiu [87]



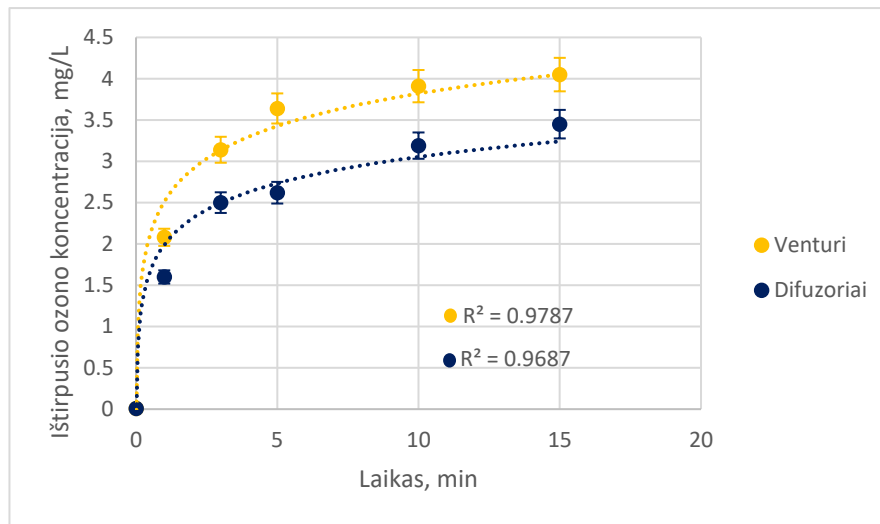
28 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas sistemoje, kai slėgis: 1 bar; 2 bar; 2,8 bar. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas



29 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas sistemoje, kai slėgis: 1 bar; 2 bar; 2,8 bar. Ozono generavimui naudojamas 10 L/min oro srautas

Priešingai nei su Venturi inžektoriumi, difuzorių sistema nebuvo eksperimentuota su skirtingais slėgiais. Dėl vandens srovės ties membranos poras, sistemoje natūraliai susidaro 0,1 bar slėgis ir jo visiškai pakako sudaryti efektyvias ozono perkėlimo į skystą fazę sąlygas. Šis sprendimas buvo priimtas dėl nepatvarios difuzorių sistemos, kuri galimai būtų neatlaikiusi didesnio slėgio, o gedimas galėtų pakenkti kitiems įrenginiams.

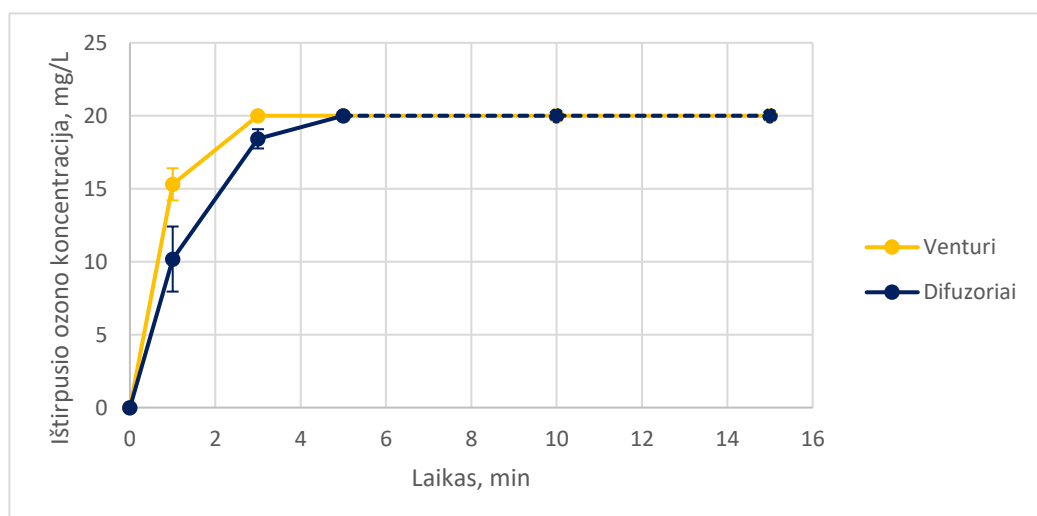
Ozono dujos įprastai yra generuojamos iš ore esančio deguonies arba gryno deguonies šaltinių. Ore deguonies yra tik apie 21 %, todėl normalu, kad ozono koncentracija vandenyje kyla kur kas lėčiau, tačiau technologiškai nėra taip svarbu kiek gramų ozono yra sugeneruojama per valandą, visgi svarbesnis rodiklis yra koncentracija. Net ir 15 min laiko tarpe generuojant ozoną iš ore esančio deguonies buvo pasiekta maksimali 4,05 mg/L ozono koncentracija naudojant Venturi inžektorių ir 3,45 mg/L naudojant difuzorius.



30 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimas laike, kai ozono generavimui naudojamas 10 L/min oro srautas

Atlikus tyrimus, kurių metu ozono generavimui buvo naudotas deguonis iš deguonies baliono, pastebėta, kad ištirpusio ozono koncentracija vandenyje kur kas didesnė, nei naudojant orą. Ore deguonies koncentracija yra beveik 5 kartus mažesnė lyginant su deguonies balione esančiomis grynomis deguonies dujomis, todėl sistemoje su oru ozonas sugeneruojamas kur kas lėčiau. Remiantis tyrimų rezultatais, nėra galimybės įvertinti kokia maksimali ozono koncentracija pasiekta sistemoje dėl prietaiso aptikimo ribos, kuri šiuo atveju buvo 20 mg/L. Tokių sisteminių maksimumą galima pasiekti per 3 – 5 minutes įrenginio darbo, nepaisant to, kuri ozono tirpinimo sistema bus naudojama.

Didesnė ozono koncentracija vandenyje yra ne vienintelis šios sistemos privalumas. Naudojant ozonacijai oro maitinimą ilgalaikėje perspektyvoje atsiranda galimybė pabloginti plazmos lauko gebą gaminti ozoną. Taip nutinka dėl ore esančio azoto reakcijos, kurios metu susidaro azoto dioksidas, azoto oksidas ir azoto sulfatas, ilgainiui šios medžiagos suformuoja druską, kuri nėra palanki ozono generavimo sistemai.



31 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos didėjimo laike priklausomybė nuo tirpinimo sistemos: *Venturi*; *difuzoriai*. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas

Slėgio ir sugeneruotos ozono koncentracijos suderinamumas yra privalomi stebėsenos faktoriai, kurių optimizavimas leis išvengti perteklinių medžiagų švaistymo. Net jei pavyktų sugeneruoti itin didelius kiekius ozono dujų, ištirpinti visą kiekį išvengiant pertekliaus būtų neįmanoma, todėl svarbu žinoti sistemos ribas.

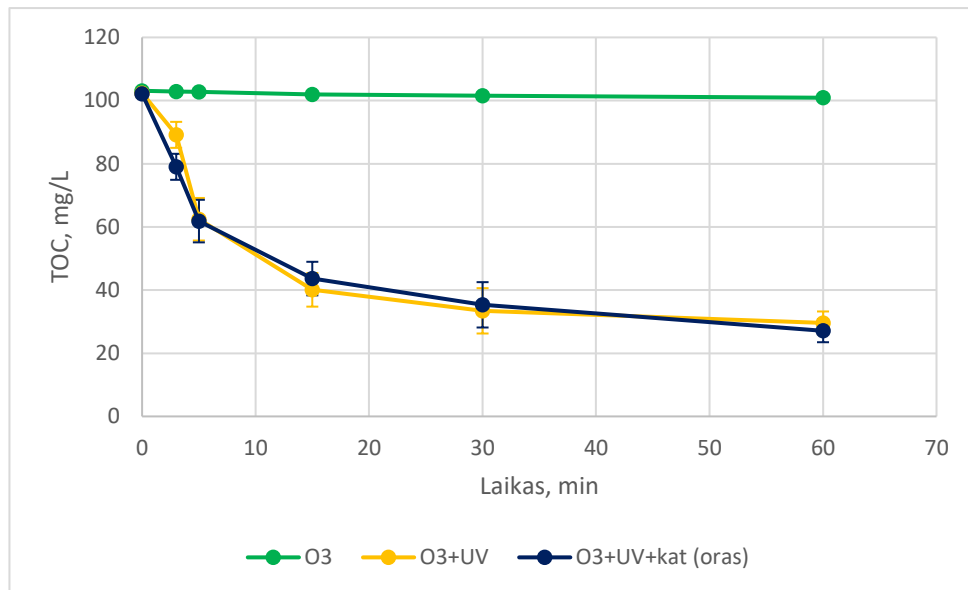
Dauguma mokslinių šaltinių teigia, kad Venturi sistema lyginant su difuzoriais yra kur kas perspektyvesnė ir efektyvesnė. Pagal iš anksto suplanuotus tyrimus Venturi inžektoriaus sistema esant didesniai slėgiui veikė efektyviau nei difuzorių, tačiau skirtumas tarp rezultatų nėra ženklus. Įtakos rezultatams galėjo turėti nekokybiškas ozono matuoklis, kuris jautriai reagavo į tiesiogiai iš difuzoriaus besiskverbiančius ozono dujų burbuliukus. Tuo tarpu iš Venturi išėjęs dujų srautas efektyviai maišomas statiniu maišytuvu, todėl ozonas, patekęs į pagrindinę reaktoriaus talpą, yra tolygiai pasiskirstęs vandens terpėje.

Atsižvelgiant į mokslines rekomendacijas ir ilgalaikes sistemos darbinės sąlygas, buvo pasirinkta toliau tęsti tyrimus su Venturi inžektoriumi. Difuzoriai yra puiki alternatyva ozonui tirpinti, tačiau ilgalaikėje perspektyvoje sistemos efektyvumas gali mažėti dėl porų, kurių nėra galimybės išvalyti, užsiteršimo.

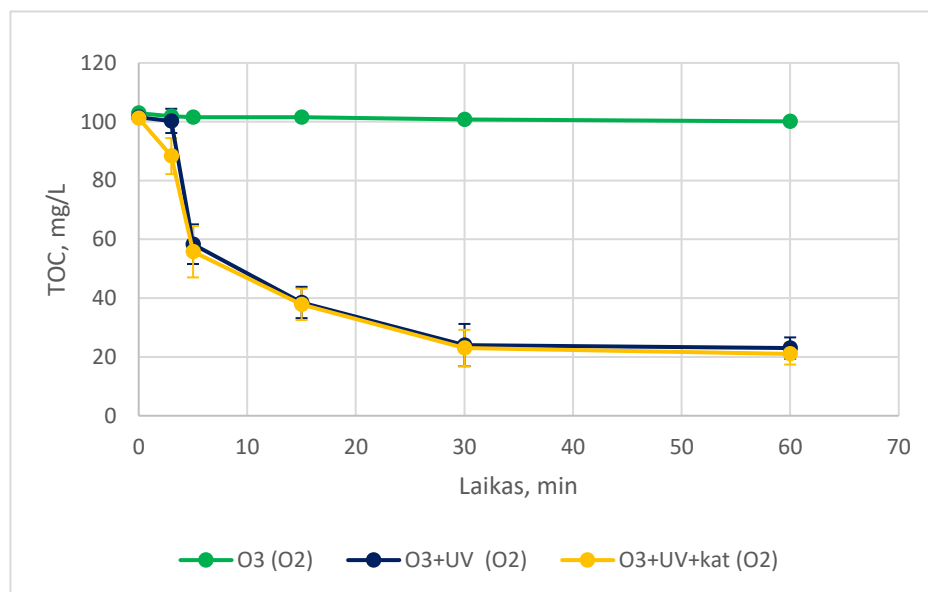
3.6. Teršalų skaidymo efektyvumas naudojant kombinuotus pažangios oksidacijos metodus

Šio eksperimento metu buvo atliekami trijų tipų pažangios oksidacijos procesų tyrimai, siekiant išsiaiškinti, kuri sistema yra tinkamiausia teršalams skaidyti. Šių tyrimų metu, kaip simuliacinis teršalas buvo pasirinkta oksalo rūgštis, kuri yra įprastas galutinis oksidacijos produktas, susidarantis dėl organinių teršalų skilimo nekatalitinio ozonavimo oksidacijos procesuose.

Sistemoje, kurioje buvo taikytas ozonavimo procesas, pastebėta, kad taršos kiekis pagal TOC beveik nepatiko. Valymo sistemoje naudojant kombinuotus pažangiosios oksidacijos procesus, išvalymo efektyvumas ženkliai padidėja. Remiantis gautais rezultatais, kai ozono generavimui naudojamas oras, galima pašalinti 71 % teršalo, kai sistemą papildoma ozonas ir UV arba 73 %, kai sistemą papildoma ozonas, UV ir katalizatorius. Dar geresnius rezultatus galima gauti ozono generavimui naudojant gryną deguonį. Tokiu atveju pašalinama 77 % teršalo, kai sistemą papildoma ozonas ir UV arba 79 %, kai sistemą papildoma ozonas, UV ir katalizatorius.



32 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokytis laike, kai tiriamasis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO_2 katalizatoriumi. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min oro srautas



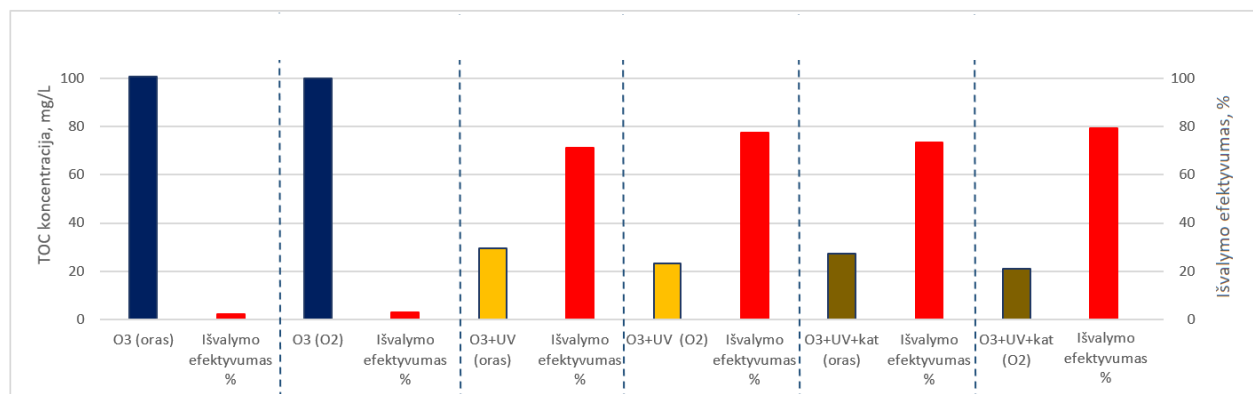
33 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokytis laike, kai tiriamasis vanduo yra veikiamas: ozonu; ozonu ir UV; ozonu, UV ir TiO_2 katalizatoriumi. Ozono generavimui naudojamas 5 L/min deguonies srautas

Remiantis kitų mokslinių darbų praktika pastebėta, kad oksalo rūgštis yra atspari ozonavimui dėl žemos reakcijos konstantos ir atitinkamos konjuguotos bazės ($k < 0,04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, kai $\text{pH} > 5$). Tai paaiškina, kodėl šis junginys yra fiksuojamas kaip galutinis produktas, atliekant organinių medžiagų ozonavimo procedūrą [88]. Kombinuoti procesai, tokie kaip fotolizės ir ozonavimo derinys ar fotokatalitinis ozonavimas, chemiškai pasižymi sudėtingesniais reakcijų mechanizmais nei homogeninės reakcijos. Kaip žinoma, ozonavimo metu susidarantys hidroksilo radikalai galimai netiesiogiai veikia oksalo rūgštį, todėl ši, nekeičiant pH, išlieka stabili vandeniniame tirpale. Heterogeninės sistemos suaktyvina hidroksilo radikalų susidarymą, oksalo rūgštis, veikiamą

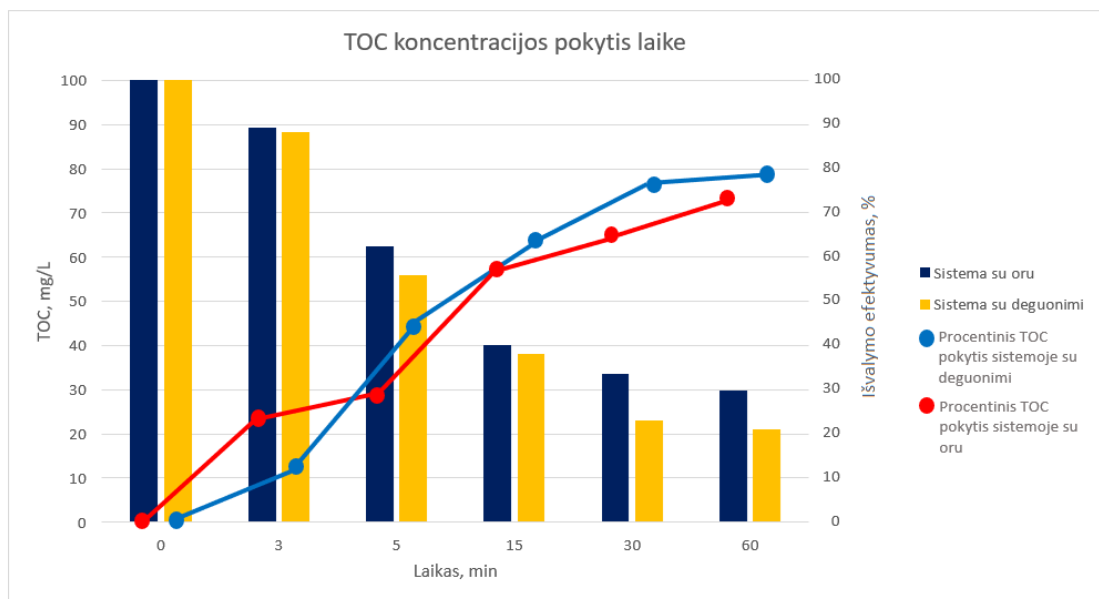
tiesioginiais ir netiesioginiais reakcijų mechanizmais, pradeda skilti. Titano dioksido katalizatorius dar suaktyvina hidroksilo radikalų susidarymą, todėl matomas teigiamas poveikis oksalo rūgšties oksidacijoje.

Nors daugumoje panašaus profilio mokslinių darbų teigiama, jog fotokatalitinis oksidavimas yra kur kas efektyvesnis procesas, lyginant jį su foto-ozonavimu, tačiau šio eksperimento metu gauti duomenys nepagrindžia hipotezės. Remiantis gautais rezultatais pastebėta, kad teršalo skaidymo efektyvumas pritaikant anksčiau minėtus procesus, skiriasi minimaliai. Taip galėjo nutikti dėl to, kad sistemoje susidarė optimalus kiekis hidroksilo radikalų, kurių pakanka suoksiduoti oksalo rūgštį, todėl perteklius nebuvo efektyviai panaudotas ir sisteminis skirtumas tarp skirtingų pažangios oksidacijos procesų yra minimalus.

5.5 skyriuje buvo aptarti tyrimo rezultatai, kurie parodė, kad sistemoje yra sugeneruojama kur kas daugiau ozono, jei naudojamas grynas deguonis. Remiantis tokiais rezultatais, galima teigti, jog sistema, kurioje ozono koncentracija yra didesnė turėtų kur kas efektyviau šalinti teršalus. Atsižvelgiant į II etapo rezultatus, kuomet oksalo rūgštis apdorojama 60 minučių, pastebima, kad efektyvumo skirtumas, priklausomai nuo to kokiomis maitinančiomis dujomis bus aprūpintas ozono generatorius, yra minimalus. Žvelgiant į išvalymo efektyvumą laike, nesunku pastebėti, kad sistema su deguonimi visuomet turėjo didesnę potencialą suoksiduoti teršalus, tačiau ženklus skirtumas fiksuojamas prabėgus 30 minučių nuo reakcijos pradžios. Remiantis tokiais rezultatais galima teigti, jog pasiekti optimalią sistemai reikalingą ozono koncentraciją šiuo atveju pirmoje reakcijos dalyje užtektų ore esančio deguonies, tačiau po 30 minučių galimai ozono koncentracijos poreikis išauga. Ši išvada taikytina tik šio tipo reakcijai su oksalo rūgštimi, nes kitu atveju teršalų prigimtis ir reakcijos mechanizmas gali skirtis.

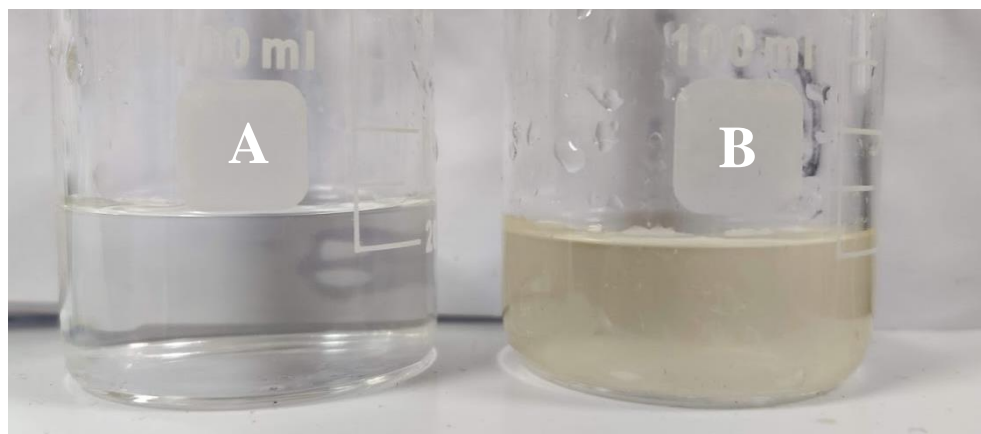


34 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos pokyčio ir išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo sistemoje vykstančių procesų



35 pav. Organinių junginių šalinimo efektyvumas, kai sistemoje veikia fotokatalitinio ozonavimo procesai ir ozono generavimui naudojamas: oras; deguonis

Dar vienas svarbus tyrimo aspektas – spalvinis pasikeitimas. Įprastai, valant vandenį, jo spalva skaidrėja, tačiau šiuo atveju įvyko priešingai. Foto-ozonavimo ir fotokatalitinio ozonavimo metu oksiduojant oksalo rūgštį susidaro spalviniai reakcijos produktai. Taip pat, pasak M. Blanca Roncero (2002), oksalo rūgštis gali lengvai sudaryti kietus kalcio oksalato kristalus, kurių koncentracija nuotekų vandenyje gali nuolat didėti esant palankioms sąlygoms [89].



36 pav. A) tiriamojo vandens mėginys, paimtas prieš apdorojimą; B) tiriamojo vandens mėginys, paimtas po 60 min fotokatalitinio ozonavimo apdorojimo.

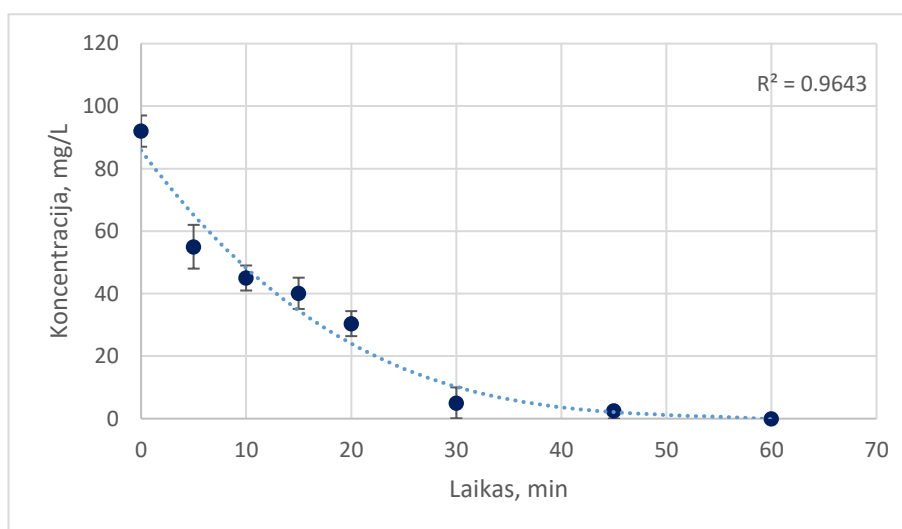
3.7. Tetraciklino spektrofotometrinis koncentracijos nustatymas

Chloraminas-T, kurio veikimas pasireiškia selektyviai tiek rūgštinėje, tiek šarminėje terpėje sukeldamas įvairių funkcinių grupių oksidaciją, yra naudojamas daugeliui organinių junginių nustatymui. Ši medžiaga su tetraciklinu šarminėje Na_2CO_3 terpėje, kambario temperatūroje, sudaro raudonos spalvos junginį. Atlikus spektrometrinę analizę buvo nustatyta, kad chloraminas-T nereaguoja su kitomis modelinio vandens medžiagomis, todėl metodas gali būti taikomas nustatant tetraciklino koncentracijos pokytį modelinio vandens mišinyje.

7 lentelė. Tetraciklino ir modelinio vandens bangų absorbcijos duomenys

Tetraciklino koncentracija mg/L	Bangos absorbcija, nm	Mišinio koncentracija mg/L (kurios dalį sudaro tetraciklinas)	Bangos absorbcija, nm
100	0,056	500 (100 TRC)	0,058 ± 0,002
50	0,031	250 (50 TRC)	0,030 ± 0,002
25	0,015	125 (25 TRC)	0,015 ± 0,005
12,5	0,006	62.6 (12,5 TRC)	0,008 ± 0,003

Toliau buvo atliekamas tyrimas, kurio metu stebimas tetraciklino koncentracijos mažėjimas (pradinė vidutinė tirpalų koncentracija 92 ± 5 mg/L), kai sistemoje sudaromos fotokatalitinės ozonavimo sąlygos. Koncentracija nustatoma pagal iš anksto sudarytą kalibracinę kreivę (2 PRIEDAS). Remiantis rezultatais galima teigti, jog visais atvejais per 60 min yra pašalinama 100 % tetraciklino. Atskirais atvejais užtenka ir 30 – 45 min.



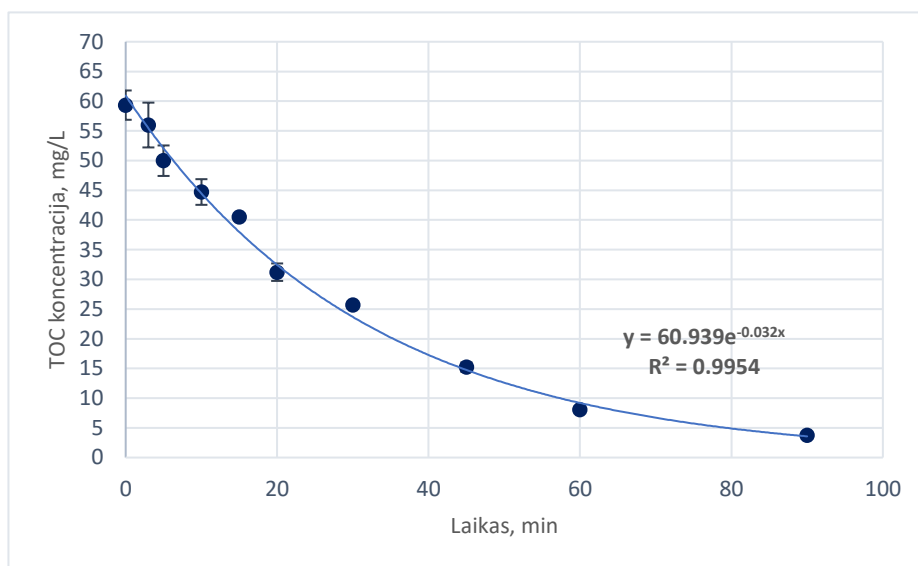
37 pav. Tetraciklino koncentracijos pokyčio tyrimai pagal spektrofotometrinę analizę, kai tiriamasis tirpalas apdorojamas fotokatalitiniu ozonavimu procesu, 60min laiko tarpe

3.8. Fotokatalitinio ozonavimo įtaka naujų aplinkos teršalų skaidymui vandenyje, kai reaktoriaus darbinis tūris 34 L

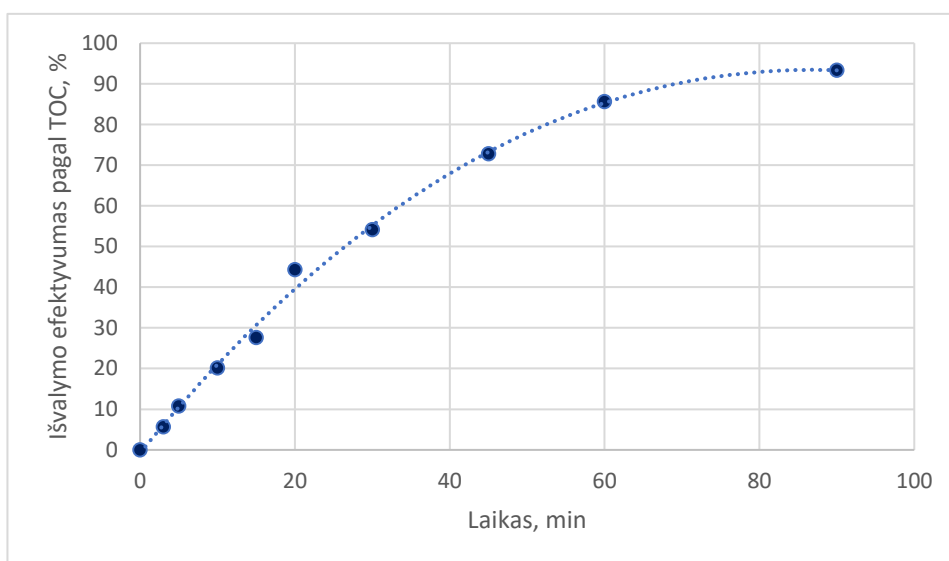
Pasirinkus optimalias reaktoriaus ir proceso veikimo sąlygas, toliau planuotų eksperimentų metu buvo tirtas fotokatalitinio ozonavimo efektyvumas modeliniam vandeniui, kai reaktoriaus darbinis tūris 34 L. Kiekvienu laiko intervalu paimtas mėginys buvo analizuojamas TOC analitiniu metodu, taip pat apdorojamas ir paruošiamas užsakomajai LC-MS analizei.

Tyrimas buvo kartojamas tris kartus po 90 min. Modelinis vanduo kiekvieno tyrimo metu buvo ruošiamas atskirai, laikantis tos pačios metodikos. Pradinio tirpalo koncentracija pagal TOC 56,54 – 61,22 mg/L. Išanalizavus visų etapų mėginius, pagal bendros organinės anglies kiekį tirpale, pastabėta, kad koncentracija mažėja eksponentiškai. Remiantis tokiais rezultatais galima daryti

išvadą, kad mėginio koncentracija laike nuolatos mažės ir riba artės link 0. Šių tyrimų atveju per 90 min buvo pašalinta apie 93 % simuliacinių teršalų, atlikto tyrimo patikimumas ($p < 0,05$).

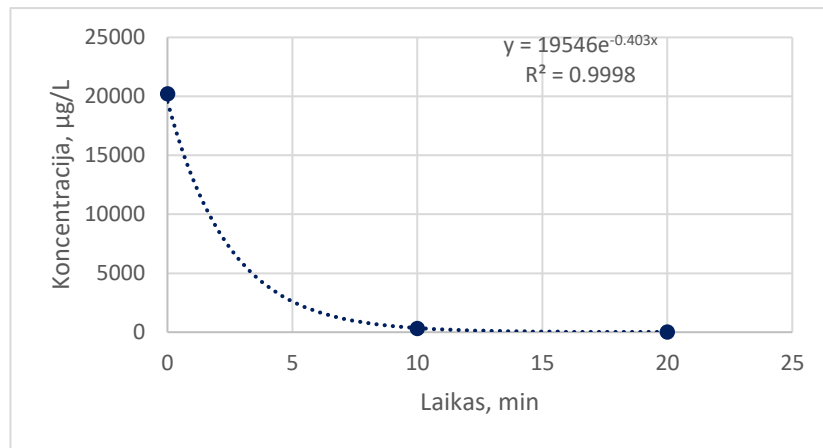


38 pav. Bendros organinės anglies (TOC) koncentracijos mažėjimas laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas fotokatalitiniu ozonavimu

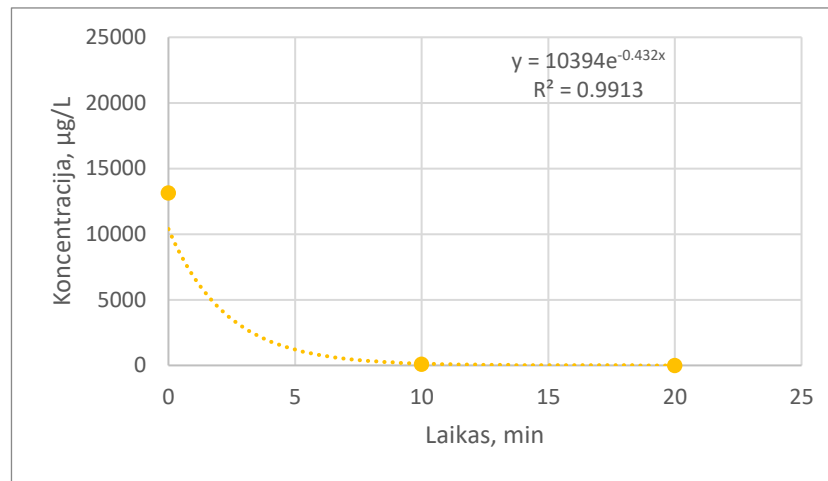


39 pav. Bendros organinės anglies (TOC) išvalymo pokytis laike, kai modelinis vanduo yra veikiamas fotokatalitiniu ozonavimu.

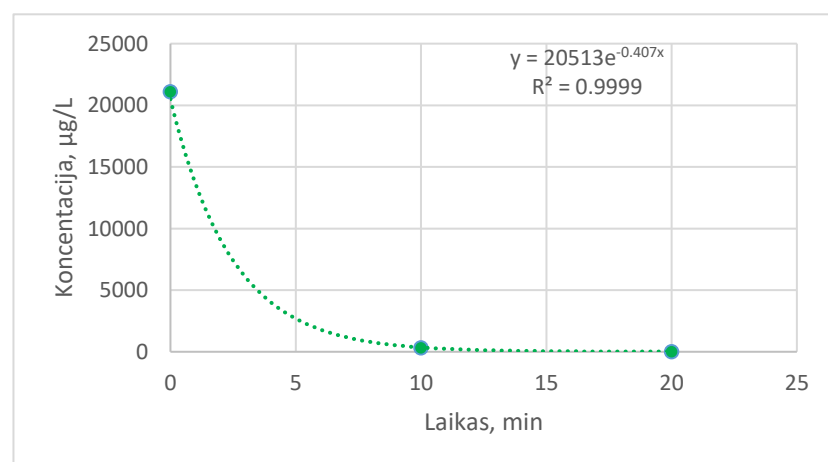
LC - MS analizės metodas yra kur kas sudėtingesnis, tačiau gaunamas didesnis jautrumas. Jo metu koncentracija fiksuojama nanogramais medžiagos ištirpusios litre vandens (ng/L) ribose. Tiriant itin mažas koncentracijas rizikuojama, kad mėginys bus praplaunamas ir detektorius nespės užfiksuoti medžiagos koncentracijos. Iš gautų rezultatų pastebima, kad užfiksuoti pavyko medžiagų koncentracijas po 10 ir 20 minučių trukusio fotokatalizinio ozonavimo apdorojimo.



40 pav. Kofeino koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu



41 pav. Karbamazepino koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu



42 pav. Sulfametoksazolio koncentracijos pokytis fotokatalitinio ozonavimo metu, nustatytas LC-MS analizės metodu

Gauti rezultatai parodo, kad fotokatalizinio ozonavimo metu, jau po pirmų 10 minučių iš sistemos yra pašalinama 98 % kofeino, 99 % karbamazepino ir 98 % sulfametoksazolio. Praėjus 20 minučių po apdorojimo pradžios, buvo eliminuota 99,9 % visų trijų medikamentų. Atsižvelgiant į rezultatus, galima daryti išvadą, kad pažangiosios oksidacijos sistemoje vykstantys procesai sudarė palankias sąlygas šių trijų aplinkos teršalų skaidymui. Triklozano koncentracijos pokyčio iširti nepavyko, dėl mažo tirpumo vandenyje.

Lyginant su kitų mokslininkų pastebėjimais, sulfametoksazolis ir karbamazepinas yra jautrūs hidroksilo radikalų puolimui, todėl esant fotokatalizinio ozonavimo sąlygoms, lengvai skyla į nekenksmingus reakcijos produktus. Kofeinui pašalinti užtenka ir ozonavimo procesų, tačiau heterogeninių reakcijų metu, šio medikamento skilimo laikas sutrumpėja [19]. Tokie aukšti skaidymo efektyvumai mokslinėje praktikoje nėra naujiena. Dviejų oksidacijos sistemų – ozonavimo ir fotokatalizės derinys, optimaliomis veikimo sąlygomis, veikia sinergetiškai, o susidaręs didesnis kiekis hidroksilo radikalų netik greičiau, bet efektyviau skaido organinius teršalus. Mohammad Mehrjouei (2015) savo mokslinėje praktikoje teigė, kad priklausomai nuo užteršto vandens prigimties, fotokatalitinis ozonavimas gali būti nuo 1,2 iki 6,6 karto efektyvesnis lyginant su homogeniniais procesais [90].

8 lentelė. Tyrimų suvestinė

Medikamentas	Pradinė koncentracija, mg/L	Suminė teorinė TOC vertė, mg/L	Pamatuota TOC vertė, mg/L	Pamatuota TOC vertė po 90 min apdorojimo, mg/L	LC-MS nustatyta koncentracija po 20 min apdorojimo, mg/L	Spektrofotometrinis koncentracijos nustatymas su chloraminu-T po 90 min., mg/L
Kofeinas	20,22	50 (kiekvienas medikamentas atitinka 10 mg/L)	56,54 – 61,22	3,35 – 3,95	0,0064	x
Karbamazepinas	13,13				0,0023	x
Sulfametoksazolis	21,11				0,0062	x
Triklozanas	20,11				x	x
Tetraciklinas	16,83				x	0

Remiantis tyrimų suvestinėje pateiktais rezultatais, galima teigti, jog po 90 minučių fotokatalizinio ozonavimo tiriamajame mišinyje, pagal bendrą organinės anglies kiekį, vis dar yra apie 4 % neidentifikuotų teršalų. Atsižvelgiant į tai, kad po 20 minučių nuo apdorojimo pradžios, pagal LC-MS analizę nustatyta kofeino, karbamazepino ir sulfametoksazolio koncentracija buvo pašalinta 99,9 %, galima daryti išvadą, kad likusią taršos dalį galimai sudaro skilimo produktai arba triklozano likučiai, kurių taip ir nepavyko nustatyti.

3.9. Pažangiosios oksidacijos technologinė plėtra

Didelė dalis mokslinėje literatūroje pateiktos informacijos pažangiosios oksidacijos tema yra apribota tik laboratoriniais tyrimais su mažos darbinės talpos sistemomis. Siekiant procesą perkelti į industriją, sisteminiai pajėgumai yra didinami su tendencija, kad išvalymo efektyvumas išliks toks pats aukštas, tai kaip procesų metu mažesnėje skalėje.

9 lentelė. Palyginamieji procentiniai išvalymo duomenys 2 L ir 34 L darbinio tūrio reaktoriuose

	2 L darbinio tūrio reaktorius		34 L darbinio tūrio reaktorius	
	Pagal TOC (po 30 min apdoravimo)	LC - MS	Pagal TOC (po 30 min apdoravimo)	LC - MS
Kofeinas	58 %	99,9	54 %	99,9
Sulfametoksazolis		100		99,9
Karbamazepinas		99,2		99,9

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, jog 34 L darbinio dydžio pažangiosios oksidacijos sistema, kurioje veikia fotokatalitinio ozonavimo procesai yra tokia pati efektyvi, kaip 2 L PO įrenginys ir gali būti naudojama naujų aplinkos teršalų šalinimui iš užteršto vandens. Tokie teigiami technologinės plėtros rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad sistema gali būti toliau sėkmingai didinama.

Išvados

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę, identifikuotos pagrindinės įprastų valymo įrengimų problemos, apžvelgtos naujų aplinkos teršalų keliamos rizikos ir pavojai. Detaliau patyrinti pasirinkti farmaciniai ir asmens sveikatos priežiūros preparatai. Apžvelgus mokslininkų rekomendacijas buvo pasirinkta plačiau patyrinti ozonavimo ir hibridinius fotocheminius procesus (foto-ozonavimas; fotokatalitinis ozonavimas).
2. Sukonstruotas pilotinis vandens valymo įrenginys, kuriame įdiegtas TiO₂ katalizatorius ir UV šviesos lempos sudaro fotokatalitines sąlygas 34 L darbiname reaktoriuje su ozonavimo galimybe. Atlikus suplanuotus tyrimus nustatyta, kad tinkamiausia sistema ozono tirpinimo įrenginyje yra Venturi inžektorius, kurio veikimo sąlygos yra optimaliausios pasiekus 2,8 bar slėgį. Maksimalus 20 mg/L ozono kiekis sugeneruojamas naudojant 5 L/min gryno deguonies vidutiniškai per 3 minutes.
3. Kaip katalitinė medžiaga buvo pasirinktas nanodalelių titano dioksidas, kuris mokslinėje praktikoje vertinamas kaip viena perspektyviausių katalitinių medžiagų inicijuojančių arba pagreitinančių hidroksilo radikalų susidarymą. Įvertinus katalizatoriui būdingus reikalavimus katalitinės dangos formavimui pasirinktas purškimas atominiu purkštuku. Tokiu būdu galima tolygiai padengti pasirinktos atraminės dangos (stiklo lazdelių) paviršių. Atlikus SEM analizę nustatyta, kad titano dioksido dalelės kokybiškai prisitvirtino prie stiklo paviršiaus. Kristalinės būsenos tyrimai XRD metodu parodė, kad vyraujanti TiO₂ kristalinė modifikacija - anatazė, po kaitinimo nežymiai padaugėjant rutilo fazės TiO₂.
4. Ištyrus alternatyvias pažangios oksidacijos proceso sistemas – ozonavimą, foto-ozonavimą ir fotokatalitinį ozonavimą, paaiškėjo, kad mažiausiai efektyvus teršalų skaidymo procesas yra ozonavimas. Išimtinis ozonavimas ne taip efektyviai skaido stabilius junginius – po apdoravimo, simuliacinio teršalo koncentracija maksimaliai sumažėjo vos 3 %. Per 60 minučių trukusį apdorojimą foto-ozonavimo procesais buvo suskaidyta 77 % simuliacinio teršalo pagal TOC. Per tokį patį laiko tarpą fotokatalitinio ozonavimo metu buvo eliminuota 79 % simuliacinės taršos. Atsižvelgiant į gautus rezultatus buvo nuspręsta tolimesnius tyrimus tęsti naudojant fotokatalitinį ozonavimo procesą.
5. Optimizavus darbinės sąlygas pilotiniame įrenginyje, taikant fotokatalitinį ozonavimą per 90 minučių trukusį teršalų apdoravimo procesą pašalinama 93 % bendros organinės anglies. Atlikus LC-MS analizę pastebėta, kad jau po 20 minučių nuo reakcijos pradžios kiekvieno modelinio vandens komponento koncentracija sumažėjo 99,9 %. Lyginant šio pilotinio įrenginio efektyvumą su mažesnės 2 L darbinės talpos reaktoriaus efektyvumu pastebima, kad teršalų pašalinimo laipsnis yra beveik identiškas. Teigiami rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad sistema gali būti toliau sėkmingai vystoma siekiant aukštesnio technologinės parengties lygmens.

Literatūros sąrašas

1. **Stros, M., Lee, N.** (2014). Marketing dimensions in the prescription pharmaceutical industry: a systematic literature review. *Journal of Strategic Marketing* [interaktyvus]. 23(4), 318 - 336 [žiūrėta 2019-02-18]. Prieiga per doi:10.1080/0965254x.2014.931878.
2. Europos parlamento ir tarybos direktyva, kuria iš dalies keičiamos direktyvų **2000/60/EB** ir **2008/105/EB** nuostatos dėl prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje. Briuselis, 2012 01 31 COM(2011) 876 final; 2011/0429 (COD).
3. **Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., & Buelna, G.** (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 224, 1–12. [žiūrėta 2019-02-18]. Prieiga per: doi:10.1016/j.biortech.2016.11.042.
4. **Silva, C.P., Jaria, G., Otero, M. et al.** (2019). Adsorption of pharmaceuticals from biologically treated municipal wastewater using paper mill sludge-based activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* [interaktyvus]. 26, 13173–13184 [žiūrėta 2019-02-18]. Prieiga per doi:10.1007/s11356-019-04823-w.
5. **Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Doumenq, P. et al.** (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research* [interaktyvus]. 111, 297–317 [žiūrėta 2019-02-18]. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2017.01.005.
6. **Tichonovas, M., Krugly, E., Jankunaite, D., Racys, V., & Martuzevicius, D.** (2017). Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research* [interaktyvus]. 24(21), 17584–17597 [žiūrėta 2019-02-02] Prieiga per doi:10.1007/s11356-017-9381-y.
7. **Aus der Beek, T., Weber, F.-A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A.** (2016). Pharmaceuticals in the environment - Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry* [interaktyvus]. 35(4), 823–835 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1002/etc.3339.
8. **German Environment Agency (Frank-Andreas Weber, Tim aus der Beek, Axel Bergmann, et al).** (2014). Pharmaceuticals in the environment – the global perspective Occurrence, effects, and potential cooperative action [under SAICM].
9. **Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D.** (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1021/acs.chemrev.8b00299.
10. **Pyhälä, Minna, Zandaryaa, Sarantuyaa, Pär Hallgren, Wallberg, Petra, Niina Vieno.** (2017). Pharmaceuticals in the aquatic environment of the Baltic Sea region. A status report. *International Initiative on Water Quality* [interaktyvus].121 [žiūrėta 2019-12-16]. ISBN: 9789231002137. Prieiga per: Helcom.
11. **Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M.** (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 219, 189–207 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

12. **Mustapha, M. A., Manan, Z. A., & Wan Alwi, S. R.** (2017). A new quantitative overall environmental performance indicator for a wastewater treatment plant. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 167, 815–823 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1016/j.jclepro.2017.08.169.
13. **Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I.** (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* [interaktyvus]. 250(2), 653–659 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/j.desal.2009.06.073.
14. **Aguinaco, A., Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., & Oropesa, A.** (2012). Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 189-190, 275–282 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/j.cej.2012.02.072.
15. **Shuhua Yao, Jinyang Li, Zhongliang Shi.** (2010). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology* [interaktyvus]. 8(3), 272–278 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/j.partic.2010.03.013.
16. **Destiarti, L., Tjokronegoro, R., Rakhmawaty, D., et al.** (2015). The Use of TiO₂-SiO₂ in Photocatalytic Process to Degrade Toxic and Dangerous Waste. *Makara Journal of Science* [interaktyvus]. 19(1) [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per: doi:10.7454/mss.v19i1.4475.
17. **Moreira, N. F. F., Sousa, J. M., Macedo, G., et al.** (2016). Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. *Water Research* [interaktyvus]. 94, 10–22 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2016.02.003.
18. **Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D., et al.** (2015). Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* [interaktyvus]. 170-171, 153–161 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/j.apcatb.2015.01.039.
19. **Blešić, M. D., Šaponjić, Z., Nedeljković, J., Uskoković, D., et al.** (2002). TiO₂ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. *Materials Letters* [interaktyvus]. 54(4), 298–302 [žiūrėta 2019-12-06]. Prieiga per doi:10.1016/s0167-577x(01)00581-x.
20. **Teng, F., Li, M., Gao, C., et al.** (2014). Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* [interaktyvus]. 148-149, 339–343 [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi:10.1016/j.apcatb.2013.11.015.
21. **Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E., & Park, H.-S.** (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. 409(20), 4351–4360 [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.
22. **McAvoy, D. C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., & Eckhoff, W. S.** (2002). Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* [interaktyvus]. 21(7), 1323–1329 [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi:10.1002/etc.5620210701.
23. **Olaniyan, L. W. B., Mkwetshana, N., & Okoh, A. I.** (2016). Triclosan in water, implications for human and environmental health. *SpringerPlus* [interaktyvus]. 5(1) [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi:10.1186/s40064-016-3287-x.

24. **Directorate-General for Health and Consumers (European Commission).** (2010). Opinion on triclosan antimicrobial resistance. *EU publications* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi: 10.2772/11162.
25. **Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D.** (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-08]. Prieiga per doi:10.1021/acs.chemrev.8b00299.
26. **Dann, A. B., & Hontela, A.** (2010). Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology* [interaktyvus]. 31(4), 285–311 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1002/jat.1660.
27. **Martín de Vidales, M. J., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A.** (2012). Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [interaktyvus]. 88(5), 823–828. [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1002/jctb.3907.
28. **Younes, H. A., Mahmoud, H. M., Abdelrahman, M. M., & Nassar, H. F.** (2018). Detection, ecological risk assessment and removal efficiency of diclofenac and caffeine in wastewater treatment plant. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. 464, 012001 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1088/1757-899x/464/1/012001.
29. **Stamatis, N. K., & Konstantinou, I. K.** (2013). Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health* [interaktyvus]. Part B, 48(9), 800–813 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1080/03601234.2013.781359.
30. **Vuong, Q. V., & Roach, P. D.** (2013). Caffeine in Green Tea: Its Removal and Isolation. *Separation & Purification Reviews* [interaktyvus]. 43(2), 155–174 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1080/15422119.2013.771127.
31. **Thanekar, P., Panda, M., & Gogate, P. R.** (2018). Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus]. 40, 567–576 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1016/j.ultsonch.2017.08.001.
32. **Zhang, Y., Geißen, S.-U., & Gal, C.** (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* [interaktyvus]. 73(8), 1151–1161 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086.
33. **Canadian Council of Ministers of the Environment.** (2018). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Carbamazepine. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999. *Canadian Council of Ministers of the Environment* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-09]. ISBN:896997-34-1. Prieiga per: ceqg-rcqe.
34. **Daghrir, R., & Drogui, P.** (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters* [interaktyvus]. 11(3), 209–227 [žiūrėta 2019-12-09]. Prieiga per doi:10.1007/s10311-013-0404-8.
35. **Saadati, F., Keramati, N., & Ghazi, M. M.** (2016). Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [interaktyvus]. 46(8), 757–782 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1080/10643389.2016.1159093.

36. **Dantas, R. F., Contreras, S., Sans, C., & Esplugas, S.** (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 150(3), 790–794 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.034
37. **Hussain, S., Steter, J. R., Gul, S., & Motheo, A. J.** (2017). Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru 0.3 Ti 0.7 O 2 anode: Mechanistic and kinetic features of the process. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 201, 153–162 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.jenvman.2017.06.043
38. **Kanakaraju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M.** (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 219, 189–207 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103
39. **Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T.** (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International* [interaktyvus]. 75, 33–51 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.
40. **Li, W., Nanaboina, V., Zhou, Q., & Korshin, G. V.** (2012). Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Research*, 46(2), 403–412 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2011.11.002.
41. **Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., & Yerushalmi, L.** (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere* [interaktyvus]. 174, 665–688 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.
42. **Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H., & Beerendonk, E. F.** (2013). Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. *Water Research* [interaktyvus]. 47(15), 5876–5888 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2013.07.008.
43. **Rubio-Clemente, A., Chica, E., & Peñuela, G. A.** (2017). Kinetic Modeling of the UV/H₂O₂ Process: Determining the Effective Hydroxyl Radical Concentration. *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.5772/65096.
44. **Tong, A., Braund, R., Warren, D., & Peake, B.** (2012). TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals — a review. *Open Chemistry* [interaktyvus]. 10(4) [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.2478/s11532-012-0049-7.
45. **Hansen, K. M. S., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R. K., Escolà Casas, M., Bester, K., & Andersen, H. R.** (2016). Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 290, 507–514 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1016/j.cej.2016.01.027.
46. **Gray, N. F.** (2014). Ozone Disinfection. *Microbiology of Waterborne Diseases* [interaktyvus]. 599–615 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1016/b978-0-12-415846-7.00033-0.
47. **Powell, A., & Scolding, J. W. S.** (2016). Direct application of ozone in aquaculture systems. *Reviews in Aquaculture* [interaktyvus]. 10(2), 424–438 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1111/raq.12169.

48. **Coelho A.D., Sans C., Aguera A., Gomez M.J., Esplugas S., Dezotti M.** (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the Total Environment* [interaktyvus]. 407 (11), p. 3572–3578 [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.013.
49. **Pérez-Calvo, M.** (2019). Sanitation With Ozone. *Gases in Agro-Food Processes* [interaktyvus]. 561–567 [žiūrėta 2019-12-16]. Prieiga per doi:10.1016/b978-0-12-812465-9.00023-2.
50. **Zheng, T., Wang, Q., Zhang, T., Shi, Z., Tian, Y., et al.** (2015). Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 287, 412–420 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.069.
51. **Quan, X., Luo, D., Wu, J., Li, R., Cheng, W., & Ge, shuping.** (2017). Ozonation of acid red 18 wastewater using $O_3/Ca(OH)_2$ system in a micro bubble gas-liquid reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. 5(1), 283–291 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1016/j.jece.2016.12.007.
52. **Nghi, N. H., Cuong, L. C., Dieu, T. V., & Oanh, D. T. Y.** (2018). Study of water disinfection by analyzing the ozone decomposition process. *Vietnam Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 56(5), 591–595 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1002/vjch.201800053.
53. **Tang, K., Spiliotopoulou, A., K.Chhetri, R., Ooi, G. T. H., Kaarsholm, K. M. S., Sundmark, K., Andersen, H. R., et al.** (2018). Removal of pharmaceuticals, toxicity and natural fluorescence through the ozonation of biologically-treated hospital wastewater, with further polishing via a suspended biofilm. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-12-11]. Prieiga per doi:10.1016/j.cej.2018.11.112.
54. **Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A.** (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. 195, 93–99 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
55. **He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. H., & Langenhoff, A. A. M.** (2016). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO_2 photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* [interaktyvus]. 182, 132–141 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.015.
56. **Alhaji, M. H., Sanaullah, K., Khan, A., Hamza, A., Muhammad, A., Ishola, M. S., Bhawani, S. A., et al.** (2017). Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review. *International Journal of Environmental Science and Technology* [interaktyvus]. 14(9), 2039–2052 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1007/s13762-017-1349-4.
57. **Nam, H.-J., Amemiya, T., Murabayashi, M., & Itoh, K.** (2004). Photocatalytic Activity of Sol–Gel TiO_2 Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na^+ and Primary Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry* [interaktyvus]. 108(24), 8254–8259 [žiūrėta 2019-12-20]. Prieiga per doi:10.1021/jp037170t.
58. **Sirirerkratana, K., Kemacheevakul, P., & Chuangchote, S.** (2019). Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 215, 123–130 [žiūrėta 2019-12-22]. Prieiga per doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.037.

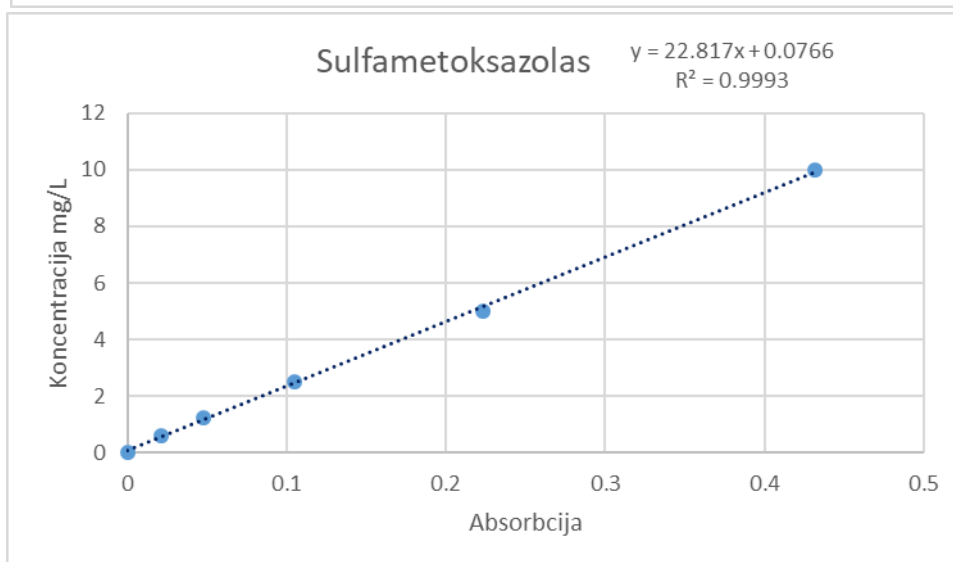
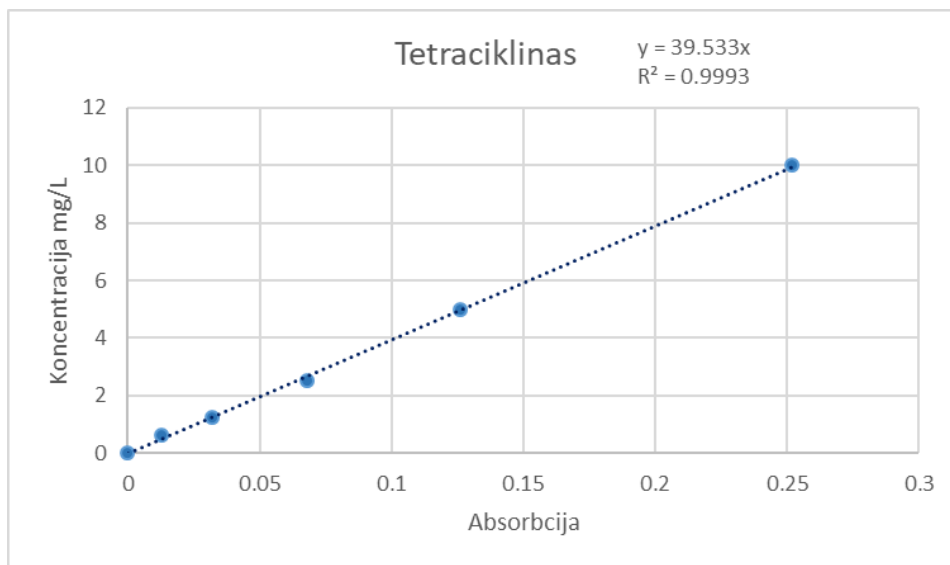
59. **Gar Alalm, M., Tawfik, A., & Ookawara, S.** (2016). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. 4(2), 1929–1937 [žiūrėta 2019-12-22]. Prieiga per doi:10.1016/j.jece.2016.03.023.
60. **Shuhua Yao, Jinyang Li, Zhongliang Shi.** (2010). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology* [interaktyvus]. 8(3), 272–278 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.partic.2010.03.013.
61. **Destiarti, L., Tjokronegoro, R., Rakhmawaty, D., & Rudiyansyah, R.** (2015). The Use of TiO₂-SiO₂ in Photocatalytic Process to Degrade Toxic and Dangerous Waste. *Makara Journal of Science* [interaktyvus]. 19(1) [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.7454/mss.v19i1.4475.
62. **Moreira, N. F. F., Sousa, J. M., Macedo, G., Ribeiro, A. R., Barreiros, L., Pedrosa, M., Silva, A. M. T., et al.** (2016). Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. *Water Research* [interaktyvus]. 94, 10–22 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2016.02.003.
63. **Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., & Collin, J. G.** (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 157(2-3), 209–219 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.040.
64. **Zhang, X., & Lei, L.** (2008). Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂/AC photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 153(1-2), 827–833 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.052.
65. **Zhang, J., Liu, W., Wang, P., et al.** (2013). Photocatalytic behavior of cellulose-based paper with TiO₂ loaded on carbon fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. 1(3), 175–182 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.jece.2013.04.022
66. **Ćurković, L., Ljubas, D., Šegota, S., & Bačić, I.** (2014). Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol–gel TiO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 604, 309–316 [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.148.
67. **Wen Zhao , Yangyang Zhang , Laura C. Rodriguez-Gonzalez , Fei Zhong , Sarina J Ergas and Norma A. Alcantar.** (2015). Removal of Off-Flavor Compounds in Aquaculture Water by Spray-Coated TiO₂ Photocatalysis. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* [interaktyvus]. 6(3) [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi: 10.4172/2157-7048.1000237.
68. **Wen Zhao, Yangyang Zhang, Yangyang Zhang, Wen Zhao.** (2015). Removal of Methyl Orange in Aquaculture Water by Spray-Coated TiO₂ Photocatalysis. *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, [interaktyvus]. 6(1) [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per doi:10.4172/2157-7048.1000237.
69. **Ramoso, P., & Dalida, M. L.** (2016). Design of an Air-Sparged Tubular Photocatalytic Reactor for the Degradation of Methylene Blue: Mass-Transfer Limitation Studies. *MATEC Web of Conferences* [interaktyvus]. 62, 05001 [žiūrėta 2020-01-09]. Prieiga per doi:10.1051/mateconf/20166205001.

70. **Bouarioua, A., & Zerdaoui, M.** (2017). Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. 5(2), 1565–1574 [žiūrėta 2020-01-09]. Prieiga per doi:10.1016/j.jece.2017.02.025.
71. **Ibrahim, A., Mekprasart, W., & Pecharapa, W.** (2019). Immobilized Anatase/Rutile Mixed Phase Titanium Dioxide on Glass Beads Prepared via Dip Coating Technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [interaktyvus]. 19(7), 4072–4077 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1166/jnn.2019.16148.
72. **Magzoub, R. A. M., Yassin, A. A. A., Abdel-Rahim, A. M., Gubartallah, E. A., Miskam, M., Saad, B., & Sabar, S.** (2019). Photocatalytic detoxification of aflatoxins in Sudanese peanut oil using immobilized titanium dioxide. *Food Control* [interaktyvus]. 95, 206–214 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1016/j.foodcont.2018.08.009.
73. **Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D., & Ciambelli, P.** (2015). Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* [interaktyvus]. 170-171, 153–161 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1016/j.apcatb.2015.01.039.
74. **Blešić, M. D., Šaponjić, Z., Nedeljković, J., Uskoković, D., et al.** (2002). TiO₂ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. *Materials Letters* [interaktyvus]. 54(4), 298–302 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1016/s0167-577x(01)00581-x.
75. **Teng, F., Li, M., Gao, C., Zhang, G., Zhang, P., Wang, Y., Xie, E.** (2014). Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* [interaktyvus]. 148-149, 339–343 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1016/j.apcatb.2013.11.015.
76. **De Luna, M. D. G., Rivera, K. K. P., Suwannaruang, T., & Wantala, K.** (2015). Alachlor photocatalytic degradation over uncalcined Fe–TiO₂ loaded on granular activated carbon under UV and visible light irradiation. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. 57(15), 6712–6722 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1080/19443994.2015.1011706.
77. **Seraghni, N., Ghoul, I., Lemmize, I., Reguig, A., Debbache, N., & Sehili, T.** (2017). Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light. *Environmental Technology* [interaktyvus]. 1–8 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1080/09593330.2017.1369580.
78. **Rufino, J. L., Fernandes, F. C. B., Ruy, M. S., Pezza, H. R., & Pezza, L.** (2010). A simple spectrophotometric method for the determination of tetracycline and doxycycline in pharmaceutical formulations using chloramine-T. *Eclética Química* [interaktyvus]. 35(4), 139–146 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1590/s0100-46702010000400018.
79. **Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O.** (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* [interaktyvus]. 35(5), 803–814 [žiūrėta 2019-04-19]. Prieiga per doi:10.1016/j.envint.2008.10.008.
80. **Carvalho H.C., Melo M.S., Lima C.J., Alves L.P., Silveira L., Zângaro R.A.** (2015). Effectiveness of Ozone-Liquid Mass Transfer aiming Ozone Therapy. In: Jaffray D. (eds) *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering* [interaktyvus]. IFMBE Proceedings, vol 51 [žiūrėta 2019-03-14]. Prieiga per doi:10.1007/978-3-319-19387-8_311.

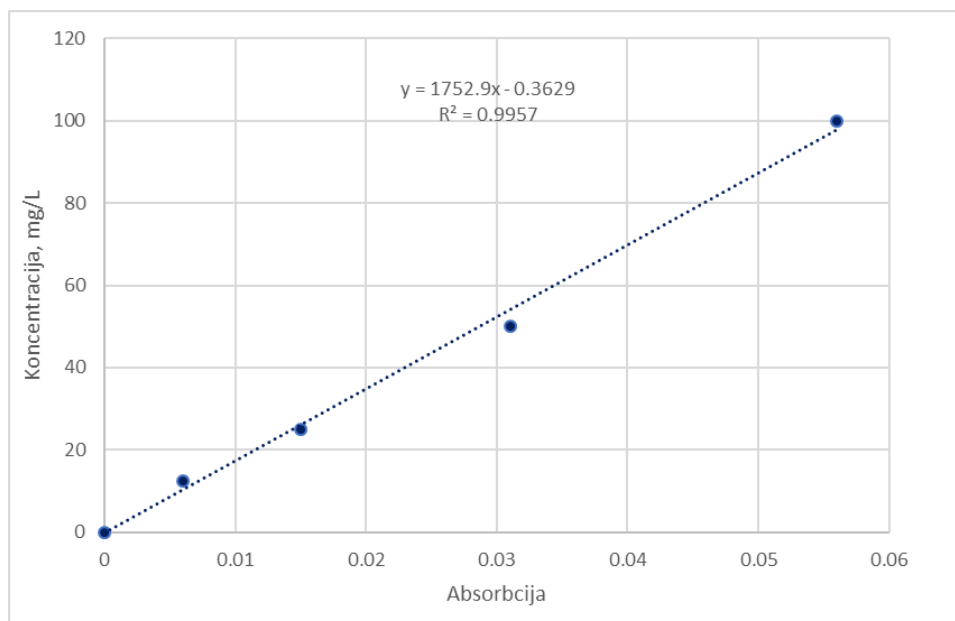
81. **G. V. Egorova, V. A. Voblikova, L. V. Sabitova, I. S. Tkachenko, S. N. Tkachenko, and V. V. Lunin.** (2014). Ozone Solubility in Water. *Vestnik Moskovskogo Universiteta* [interaktyvus]. No. 5, pp. 261–265 [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per doi: 10.3103/S0027131415050053.
82. **D.S. Tsoukleris, T. Maggos, C. Vassilakos, P. Falaras.** (2007). Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. *Science direct, Catalysis Today* [interaktyvus]. 129, 96–101 [žiūrėta 2019-04-24]. Prieiga per doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.047.
83. **Satoshi Takedaa, Susumu Suzukia , Hidefumi Odakaa , Hideo Hosonob.** (2001). Photocatalytic TiO thin film deposited onto glass by DC 2 magnetron sputtering. *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 392, 338 – 344 [žiūrėta 2019-04-24]. Prieiga per doi: 10.1016/S0040-6090(01)01054-9.
84. **A. Bulkšas.** (2007). Rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo kvarco kristalo struktūros defektų. Šiaulių universitetas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-24]. Prieiga per: eLABa.
85. **M. Hammad Khan, H. Bae, JY. Jung.** (2010). Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway. *Journal of hazardous materials* [interaktyvus]. 181 (1-3), 659-665 [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.063>.
86. **Renato F Dantas, Sandra Contreras, Carme Sans, Santiago Esplugas.** (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of hazardous materials* [interaktyvus]. 150 (3), 790-794 [žiūrėta 2019-04-24]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.
87. **Joel Leusink.** (2015). Tech Tip – How to dissolve ozone into water – solubility. *Oxidation technologies*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per: oxidation technologies web.
88. **Gwiwoong Nam, Mohamed M. Mohamed, Jinho Jung.** (2019) Enhanced degradation of benzo[a]pyrene and toxicity reduction by microbubble ozonation. *Environmental Technology* [interaktyvus]. pages 1-8 [žiūrėta 2019-05-12]. Prieiga per doi: 10.1080/09593330.2014.974682.
89. **M. Blanca Roncero, J.F. Colom, T. Vidal.** (2003). Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 52 411–422 [žiūrėta 2019-05-12]. Prieiga per doi: 10.1016/S0144-8617(02)00333-8.
90. **Mohammad Mehrjouei, Siegfried Muller, Detlev Moller.** (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 263 209 – 219 [žiūrėta 2019-05-12]. Prieiga per doi: 10.1016/j.cej.2014.10.112.

Priedai

1 priedas. Tetraciklino ir sulfametoksazolio kalibracinės kreivės



2 priedas. Tetraciklino su chloraminu-T kalibracinė kreivė



3 priedas. Ozono generavimo monitoringas

	Venturi	Difuzoriai	Venturi	Difuzoriai	Venturi	Difuzoriai	Venturi	Difuzoriai
	Deguonis 5 mg/L		Oras 5 mg/L		Deguonis 10 mg/L		Oras 10 mg/L	
0:00	0	0	0	0	0	0	0	0
1:00	15.3	10.18	0	0	18.9	19	2.08	1.60
3:00	20	18.42	0	0.15	20	20	3.14	2.50
5:00	20	20	0.12	0.27	20	20	3.64	2.62
10:00	20	20	0.33	0.3	20	20	3.91	3.19
15:00	20	20	0.44	0.35	20	20	4.05	3.45