



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvių adsorbentų
kombinuotos sistemos taikymo, valyti sunkiai skaidžiomis
farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį, tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Simonas Misevičius

Projekto autorius

Lekt. Inga Radžiūnienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvių adsorbentų
kombinuotos sistemos taikymo, valyti sunkiai skaidžiomis
farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį, tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Simonas Misevičius

Projekto autorius

Lekt. Inga Radžiūnienė

Vadovė

Doc. Dalia Jankūnaitė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Simonas Misevičius

Pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvių adsorbentų kombinuotos sistemos taikymo, valyti sunkiai skaidžiomis farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį, tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Simono Misevičiaus, baigiamasis projektas tema „Pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvių adsorbentų kombinuotos sistemos taikymo, valyti sunkiai skaidžiomis farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį, tyrimas“ 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)

Misevičius, Simonas. Pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvių adsorbentų kombinuotos sistemos taikymo, valyti sunkiai skaidžiomis farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį, tyrimas. Magistro baigiamasis projektas vadovė Lekt. Inga Radžiūnienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: Pažangioji oksidacija, aktyvusis dumbblas, aktyvusis dumbblas, aktyvinta anglis

Kaunas, 2020. 58 p.

Santrauka

Didėjant suvartojamų farmacinių medžiagų suvartojimo kiekiui, didėja ir po vartojimo į nutekamuosius vandenius patenkančių šių cheminių junginių kiekis. Vartojant įvairius vaistus nemaža dalis neįvykus pilnam metabolizmui farmacinių junginių pašalinami iš žmogaus organizmo ir patenka į centralizuotus komunalinių nuotekų valymo įrenginius. Įprastai nuotekų valyklose įdiegtos aktyviojo dumblo sistemos, kurios nėra pajėgios išvalyti didžiosios dalies farmacinių junginių, todėl jie yra išleidžiami į paviršinius vandens telkinius. Iš paviršinių vandens telkinių farmacinės medžiagos gali patekti į gruntinius vandenius iš kurių vanduo naudojamas kaip geriamasis, kuris gali turėti neigiamos įtakos žmogaus organizmui. Taip pat farmaciniai junginiai daro didelę žalą vandens ekosistemai.

Daug technologijų sėkmingai gali pašalinti farmacinius junginius iš sistemos (pažangiosios oksidacijos, adsorbicijos) tačiau efektyviam šalinimui išnaudojama daug įvairių resursų. Norint sumažinti energijos sąnaudas vandens valymui dažnai naudojamos kombinuotos sistemos. Viena iš efektyviausių yra pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvintos anglies metodų kombinacija. Ozonavimo metu, stambiamolekuliniai organiniai junginiai skyla į lengviau skaidomus junginius, kurie toliau lengviau šalinami mikroorganizmų pagalba. Aktyvintosios anglies ir aktyviojo dumblo kombinacija tik dar efektyviau šalina po ozonavimo atitekančias nuotekas, todėl ištekantių farmacinių medžiagų koncentracijos yra labai mažos. Tyrimo metu bandoma nustatyti optimalias POBAA reaktoriaus sąlygas efektyviam farmacinių junginių šalinimui. Siekiant tyrimus atlikti kuo realesnėmis sąlygomis buvo naudojamas iš Kauno miesto nuotekų valyklos biologiškai apdorotas vanduo. Taip pat, kad, instrumentinės analizės pagalba lengviau būtų aptinkamos farmacinės medžiagos į valomą vandenį papildomai buvo pridėti 4 medikamentai (karbamazepinas, sulfametoksazolas, kofeinas ir triklozanas), kurie dažnai aptinkami paviršiniuose vandenyse, gana didelėmis koncentracijomis. Baigiamojo projekto metu buvo atlikti parengiamieji tyrimai, kuriuose buvo nustatomos aktyvintos anglies ir reikalingos ištirpusio ozono vandenyje koncentracijos. Taip pat buvo atlikti tyrimai nustatant įvairių metodų kombinacijų efektyvumas šalinant ištirpusią bendrąją organinę anglį. Sekančiame tyrimų etape buvo vykdyta susidariusios bioplevelės aklimatizacija. Įvertinta pH įtaką aktyviojo dumblo koncentracija ir žinoma BOA šalinimui. Nustatyta optimali sulaikymo trukmė, per kurią pašalinami farmaciniai junginiai iš sistemos.

POBAA technologija yra potenciali priemonė pašalinti visus svarbiausius teršalus esančius užterštame vandenyje. Tačiau vien atliktais tyrimais negalime padaryti vienareikšmiškos išvados, kadangi dar reiktų atlikti daug tyrimų, keičiant reaktoriaus veikimo sąlygas ir naudojant dar platesnį farmacinių junginių spektrą. Tai dar labiau leistų įvertinti didesnę medikamentų grupę ir jų poveikį aplinkai bei žmonių organizmu.

Misevičius, Simonas. Investigation of Combined Advanced Oxidation and Biological Activated Sorbents System to Treat Water Polluted with Hardly Degradable Pharmaceuticals / supervisor Lekt. Inga Radžiūnienė; Faculty of chemistry, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental engineering, engineering science.

Keywords: Advanced oxidation, ozonation, activated carbon, active sludge

Kaunas, 2020. 58 p.

Summary

As the consumption of pharmaceutical substances increases, the amount of compounds entering the wastewater increases. With the use of various medicinal products, a significant part of the pharmaceutical compounds is eliminated from the human body if metabolism of the drugs is not fully completed, and they directly enter the centralized municipal wastewater treatment plants. Sewage treatment plants typically using activated sludge systems that are not capable of treating most of pharmaceutical compounds from wastewaters and; therefore, are discharged into surface and groundwater waters bodies. Pharmaceutical substances from surface water bodies can enter groundwater which is used as drinking water and consequently will be harmful for human body. Medicinal compounds also cause extreme damages to the aquatic ecosystem.

However, Many Methods and techniques can successfully remove pharmaceutical compounds from the systems of advanced oxidation, adsorption, but many different resources are used for efficient disposal. Combined systems are often used to reduce energy consumption of wastewater treatment process. One of the most effective combination is an advanced oxidation and biologically activated carbon method. During ozonation, macromolecular organic compounds decompose into easier degradable compounds that are removed by microorganisms, much easier. The combination of activated carbon and activated sludge after ozonation process eliminates pharmaceutical compounds even more efficiently, as a result very low pharmaceuticals concentrations in wastewater effluent. The study attempts to determine the optimal conditions for a POBAA reactor for efficient disposal of pharmaceutical compounds. In order to perform the research under the most realistic conditions, biologically treated water was used from Kaunas City Wastewater Treatment Plant. Also, in order to facilitate the detection of pharmaceutical substances with the help of instrumental analysis, 4 additional drugs (carbamazepine, sulfamethoxazole, caffeine and triclosan) were added to the treated water, which are often detected in surface waters, in relatively high concentrations. During the final project, preparatory studies were carried out to determine the concentrations of activated carbon and the required concentrations of dissolved ozone in water. Studies have also been conducted to determine the effectiveness of various combinations of methods in removing dissolved total organic carbon. In the next stage of the research, the acclimatization of the formed biofilm was performed. The influence of pH on activated sludge concentration was evaluated and the removal of TOC is known. The optimal retention time for removing pharmaceutical compounds from the system was determined.

POBAA technology is a potential tool to remove all critical contaminants in contaminated water. However, we cannot draw an unequivocal conclusion from the studies carried out alone, many tests are still required: to change the operating conditions of the reactor and to use even wider range of

pharmaceutical compounds. This would further assess the larger group of drugs and their effects on the environment and human bodies.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Farmacinės medžiagos aplinkoje ir jų poveikis ekosistemoms.....	14
1.1.1. Farmacinių medžiagų patekimas į gamtinę aplinką	14
1.1.2. Farmacinės medžiagos gruntiniuose ir paviršiniuose vandenyse.....	15
1.1.3. Poveikis vartotojams ir ekosistemoms	16
1.1.4. Buitinių nuotekų valyklos ir antrinės nuotekos	17
1.1.5. Analizuojamų farmacinių medžiagų savybės.....	17
1.2. Šiuo metu egzistuojančios technologijos, skirtos valyti farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį	18
1.2.1. Aktyvaus dumblo sistemos.....	18
1.2.2. Pažangiosios oksidacijos sistemos	19
1.2.3. Adsorbicija įvairaus tipo adsorbentais.....	21
1.2.4. Kombinuotos sistemos.....	22
1.2.5. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas technologijas.....	23
1.3. Kombinuota O ₃ + BAC sistema.....	24
1.3.1. POBAA kombinacijos veikimo mechanizmas	24
1.3.2. Bioplevelės susidarymas BAA reaktoriuje ir aklimatizacija.....	25
1.3.3. Veiksniai įtakoiantys valymo POBAA procesą	26
1.3.4. Biologiškai aktyvuotos anglies reaktorių tipai	27
1.3.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	28
2. Tyrimų metodika	30
2.1. Tyrimų planas	30
2.2. Pilotinis POBAA reaktoriaus technologinė schema.....	31
2.3. Tyrimams naudotas užterštas vanduo.....	32
2.4. Analitiniai metodai	32
2.4.1. Biomasės koncentracijos reaktoriuje nustatymas	32
2.4.2. Fosfatų ir nitratų koncentracijos vandenyje nustatymas	32
2.4.3. Ištirpusios bendrosios organinės anglies (BOA) koncentracijos vandenyje nustatymas	32
2.4.4. Vandenyje ištirpusios ozono koncentracijos nustatymas	33
2.4.5. Aktyvintosios anglies porėtumo ir paviršiaus ploto nustatymas	33
2.4.6. Biologiškai aktyvios anglies paviršiaus ir susidariusios bioplevelės morfologijos tyrimas..	34
2.4.7. Vaistinių medžiagų koncentracijos vandenyje nustatymas	34
3. Tyrimų rezultatai.....	36
3.1. Parengiamieji tyrimai	36
3.1.1. Vandenyje ištirpusio ozono koncentracijos matavimai ir ozono tirpinimo efektyvumo tyrimas.....	36
3.1.2. Vandenyje ištirpusio ozono koncentracijos įtaka šalinant bendrąją organinę anglį iš užteršto vandens	37
3.1.3. Aktyvintosios anglies adsorbicijos kinetikos tyrimas	38

3.1.4. Biologiškai aktyvios anglies taikymo valyti ozonuotą ir neozonuotą nuotekų valyklos vandenį, parengiamasis tyrimas.....	39
3.2. POBAA reaktoriaus tyrimai	42
3.2.1. pH įtaka BAA reaktoriaus valymo efektyvumui	42
3.2.2. Bendrosios organinės anglies šalinimo efektyvumas kombinuotoje O ₃ ir BAA sistemoje...	43
3.2.3. Tyrimas, siekiant nustatyti optimalią teršalų išbuvimo trukmę kombinuotoje POBAA sistemoje	45
3.2.4. BOA šalinimo efektyvumas POBAA naudojant ozonavimui deguonies srautą	46
3.2.5. Farmacinių medžiagų koncentracijų nustatymo tyrimas	47
3.2.6. Fosfatų ir nitratų išvalymo efektyvumo tyrimai	48
3.2.7. Aktyvaus dumblo koncentracijos kitimas BAA reaktoriuje.....	48
3.2.8. Aktyviosios anglies porėtumo ir paviršiaus ploto nustatymas	49
3.2.9. Morfolginiai aktyvintosios anglies paviršiaus tyrimai	50
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Farmacinių medžiagų koncentracijos prieš biologinį valymą ir po valymo	17
2 lentelė. Koncentracijų gradientinaudojami nustatant farmacinius junginius vandenyje.....	19
3 lentelė. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas vandens valymo sistemas	17
4 lentelė. Farmacinių medžiagų koncentracijos prieš biologinį valymą ir po valymo	17
5 lentelė. Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens parametrai.....	31
6 lentelė. Pagrindinės prietaiso charakteristikos	32
7 lentelė. Koncentracijų gradientai naudojami nustatant farmacinius junginius vandenyje ių medžiagų koncentracijos prieš biologinį valymą ir po valymo.....	35

Paveikslų sąrašas

1 pav. Vaistinių preparatų patekimo į paviršiaus ir gruntinius vandenis schema ..	17
2 pav. Pažangiosios oksidacijos metodų klasifikavimas..	21
3 pav. Paracetamolio mineralizacija naudojant ozonavimą ..	22
4 pav. Paracetamolio šalinimo mechanizmas naudojant fotokatalizę ..	22
5 pav. Pirazinamido mineralizacija naudojant elekto-fentono oksidacijos metodą ..	23
6 pav. Aktyvintos anglies farmacinių junginių šalinimo mechanizmas ..	24
7 pav. Aktyvintos anglies farmacinių junginių šalinimo BAA reaktoriuje mechanizmas..	27
8 pav. SBR technologijos veikimo mechanizmas ..	29
9 pav. BAA reaktoriaus veikimo mechanizmas.....	30
10 pav. Tyrimų planas ..	32
11 pav. Tyrimams naudota kombinuota ozonavimo O ₃ ir biologiškai aktyvuotos anglies BAA pilotinė sistema ..	34
12 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje priklausomybė nuo į ozono generatorių tiekiamo skirtingų oro srauto debito oras ..	37
13 pav. BOA skaidymo dinamikos priklausomybė nuo ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje ..	38
14 pav. Pašalinamos BOA per laiką greitį naudojant skirtingas ozono koncentracijas ..	39
15 pav. Aktyvintosios anglies sorbcijos efektyvumas adsorbuojant organinius teršalus iš ozonuoto ir neozonuoto nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens.....	40
16 pav. Aktyviojo dumblo efektyvumas šalinant organinius junginius su pirminiu apdorėjimu ozonuojant ir be ozonavimo. ..	42
17 pav. Biologiškai aktyviosios anglies efektyvumas šalinant organinius junginius su pirminiu apdorėjimu ozonuojant ir be ozonavimo.....	42
18 pav. Aktyviojo dumblo ir aktyviojo dumblo kartu su aktyvinta anglimi BOA pašalinimo efektyvumas per laiką greitis ..	43
19 pav. POBAA reaktoriaus maketas ..	44
20 pav. Bendrosios organinės anglies koncentracijos kitimas valytame vandenyje, kuomet sistemoje buvo per aukštas pH ..	45
21 pav. BOA šalinimo kinetika POBAA sistemoje, kuomet ozonavimo trukmė 10 min, ištirpusi O ₃ koncentracija 0,48 g/L ..	46
22 pav. BOA šalinimo kinetika POBAA sistemoje, kai ozonavimo trukmė 30 min.	46
23 pav. BOA šalinimo kinetika BAA kombinuotoje sistemoje per 24 valandų esantį ciklą ..	47
24 pav. BOA šalinimo kinetika O ₃ + BAA kombinuotoje sistemoje per 8 valandų esantį ciklą. ...	48
25 pav. BOA šalinimo kinetika naudojant ozonavimą deguonimi per 8 valandų valymo ciklą ..	48
26 pav. Farmacinių junginių kofeino, karbamazepino ir sulfametoksazolio šalinimo efektyvumas POBAA reaktoriuje ..	49
27 pav. Fosfatų koncentracijos kitimas iš BAA reaktoriaus ištekančiame valytame vandenyje..	50
28 pav. Nitratų koncentracijos kitimas iš BAA reaktoriaus ištekančiame valytame vandenyje ..	50
29 pav. Nitratų koncentracijos kitimas iš BAA reaktoriaus ištekančiame valytame vandenyje ..	18
30 pav. Aktyvaus dumblo koncentracijos kitimas BAA reaktoriuje ..	18
31 pav. Porų tūrio pasiskirstymas pagal diametrą nenaudotoje ir BAA reaktoriuje naudotoje aktyvintoje anglyje ..	18
32 pav. Atliktos SEM analizės nuotraukos: A, B BAA reaktoriuje esanti anglis. C, D nenaudota aktyvinta anglis.....	18

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

Lekt. - Lektorius

POBAA – pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvios anglies

BAA- Biologiškai aktyvi anglis

O³ – Ozonas

Doc. – docentas;

Įvadas

Vanduo yra būtinas gyvybei palaikyti ir visiems turi būti prieinamas, kaip kokybiškas išteklius, kuris atitiktų visus reikalavimus ir nesukeltų pašalinių padarinių žmogaus sveikatai. Visuomenė skiria vis daugiau dėmesio besaikiam vaistų vartojimui, todėl vis didesni farmacinių medžiagų kiekiai patenka į gamtinę aplinką kartu su centralizuotų miestų nuotekų valyklų išvalytu vandenimi. Tai ypač svarbu vietovėse, kur vanduo yra pakartotinai naudojamas, kaip geriamojo vandens šaltinis iš tekančių upių ar kitų paviršinio vandens šaltinių, kurie galimai yra susieti su iš nuotekų valyklų ištekančiu vandeniu. Dabartiniai vandens valymo įrenginiai nėra specialiai suprojektuoti šalinti sunkiai skylančius organinius junginius. Daugelis farmacinių medžiagų gali likti nepaveikti valymo dėl savo patvarumo biologiniams procesams, todėl daugelis iš šių junginių gali patekti į aplinką ir kelti pavojų laukinei gamtai, pramonės šakoms, bei žinoma žmonėms. Vandenyje galima aptikti pačių įvairiausių farmacinių junginių: vaistai, asmens priežiūros priemonės, steroidinius hormonus, pramonines chemines medžiagas, pesticidus ir daugelį kitų junginių. Visų šių medikamentų koncentracijos nėra itin didelės ir pagal atliktus įvairius tyrimus, žymios įtakos žmogaus organizmui neturi, tačiau nėra atliktų ilgalaikio poveikio tyrimų, kurie užtikrintų šias hipotezes.

Šiuo metu, yra sukurta labai daug technologijų, kurios efektyviai gali pašalinti farmacinius junginius iš vandens, tačiau kol kas tai nėra diegiama į centralizuotas miestų komunalinių nuotekų valyklas. Farmacinių junginių koncentracija ištekančiame vandenyje, nėra reglamentuota, ir tai neįtakoja diegti naujas sistemas. Vieni iš efektyviausių metodų pašalinti farmacinius junginius iš vandens yra pažangiosios oksidacijos. Naudojant šį metodą, galima efektyviai mineralizuoti farmacines medžiagas iš vandens. Tačiau norint visiškai pašalinti visus organinius junginius iš vandens, reikalinga didelės energijos sąnaudos. Kitas efektyvus pašalinimo metodas yra naudojant įvairius adsorbentus. Efektyviausiai šį procesą atlieka aktyvinta anglis, tačiau tuomet susiduriama su sorbcinės gebos išsiejimo. Regeneruoti aktyvinta anglis yra brangus procesas, taip pat dalis adsorbento yra sugadinama, todėl turi būti pašalinama iš sistemos ir pakeičiama nauja. Optimalius energijos sąnaudas ir efektyvų farmacinių junginių šalinimą galima pasiekti naudojant POBAA sistemą. Ozonavimas per trumpą laiką suskaido stambiamolekulinius organinius junginius ir paruošia vandenį tolimesniam apdorojimui. Sekančiame reaktoriuje, kuriame yra aktyvusis dumblas ir aktyvinta anglis farmacinių junginių šalinimas tampa ženkliai paprastesnis. Aktyvinta anglis pritraukia farmacinius junginius, o prie jos prisikabinę mikroorganizmai pašalina ją nuo anglies, taip atlikdami regeneraciją.

Remiantis atlinkta mokslinė literatūra analizę apie pažangios oksidacijos, adsorbcijos ir biodegradacijos procesus, sudarytas tyrimų planas siekiant sukurti optimalias sąlygas POBAA reaktoriaus veikimui. Pirmoje dalyje atlikti ozonavimo, adsorbcijos tyrimai. Kombinuotų metodų tyrimai parodė, kokią įtaką BOA šalinimui turi ištirpusi ozono, aktyvintos anglies koncentracija, bei žinoma efektyvumas naudojant visus metodus kartu. Antroji tyrimų dalis susidėjo iš POBAA reaktoriaus konstravimo bei optimalaus jo veikimo nustatymo šalinant farmacinius junginius iš Kauno miesto centralizuotos nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens. Baigiamojo projekto metu buvo nustatinėjamas BOA ir farmacinių junginių šalinimo efektyvumas naudojant skirtingas sulaikymo trukmes. Taip pat, buvo apžvelgiama pH įtaka reaktoriaus veikimui ir aktyviojo dumblo koncentracijos pokyčius sistemoje. Efektyvesniam organinių junginių pašalinimui ozonavimas oro srautu buvo pakeistas į ozonavimą naudojant gryną deguonį. Tyrimų metu taip pat bandėme labiau išanalizuoti aktyvintos anglies savybės, kuri buvo naudojama reaktoriuje sudarant bioplevelę.

Darbo objektas – kombinuota pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvios anglies sistema, skirta apdoroti/valyti buitinių nuotekų valyklos išleidžiamą vandenį, užterštą sunkiai bioskaidžiu farmacinių medžiagų likučiais.

Darbo tikslas – sukurti ir išbandyti laboratorinį, kombinuotos pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvios anglies technologijos laboratorinį maketą, skirtą valyti sunkiai bioskaidžiomis farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį.

Hipotezė – kartu sinergetiškai veikiantys pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvios anglies procesai veikia efektyviau nei veiktų atskirai

Darbo uždaviniai:

Atlikti mokslinę literatūros analizę apie pažangiosios oksidacijos, adsorbcijos ir biodegradacijos metodus ir jų kombinacijas siekiant išvalyti farmacinius junginius

Atlikti tyrimus, siekiant nustatyti optimalias aktyvintos anglies bei ištirpusio vandenyje ozono koncentracijas POBAA reaktoriaus veikimui.

Sukonstruoti POBAA reaktoriaus maketą.

Ištirti POBAA reaktoriaus efektyvumą valant vandenyje ištirpusias farmacines medžiagas, keičiant sulaikymo trukmę, bei ištirpusio ozono koncentraciją.

Atlikti aktyvintosios anglies morfologinius ir porėtumo tyrimus, siekiant palyginti naudotą ir nenaudotą adsorbentą.

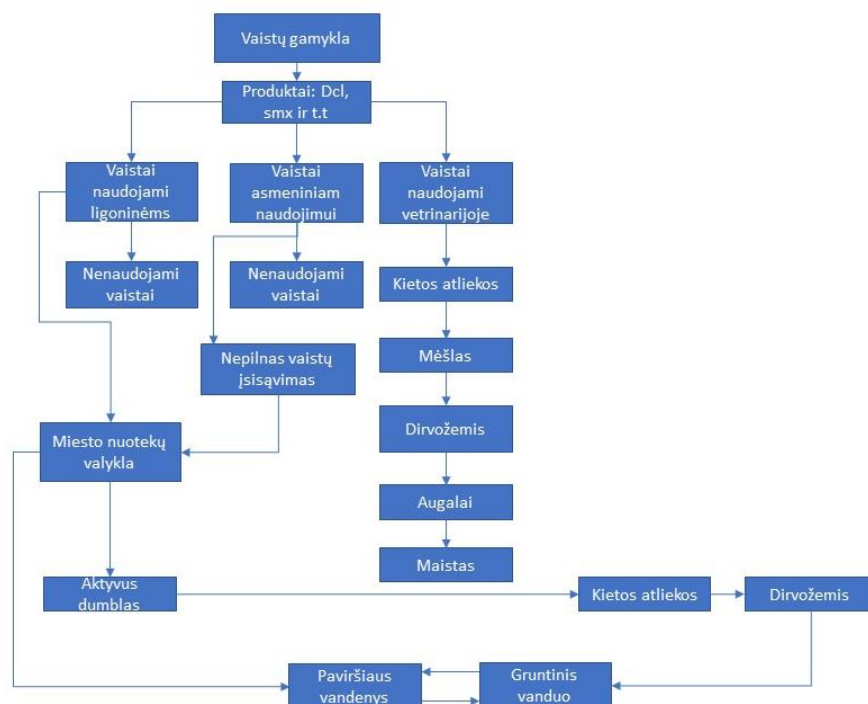
1. Literatūros apžvalga

1.1. Farmacinės medžiagos aplinkoje ir jų poveikis ekosistemoms

Visuomenės vartojimo intensyvumas sukelia vis didesnę nerimą dėl gamtos išteklių. Prognozės skelbia, jog iki 2050 metų vandens, energijos ir maisto poreikis padidės atitinkamai 55%, 80% ir 70%, lyginant su dabartimi. Žinoma, vis labiau yra teršiami gėlo vandens telkiniai, kadangi nėra pakankamai gerai išvalomos pramoninės bei buitinės nuotekos. Kiekvieną kartą po nuotekų valymo įrenginių išmetami sunkiai skaidomi organiniai junginiai kaupiasi vandens telkiniuose/upėse, o tai kelia dar didesnę problemą, kuomet iš vandens telkinių vanduo pakartotinai naudojamas įvairiems cheminiams procesams, žemės ūkio pramonei, ar kaip geriamasis vanduo. Kiekvienais metais augant žmonių populiacijai ir ilgėjant vidutiniam žmogaus amžiui, didėja ir vaistinių preparatų suvartojimo kiekis. Dažniausiai farmacinės medžiagos į vandens telkinius ar gruntinius vandenis patenka iš miestų nuotekų valyklų. Pagrindinis farmacinių medžiagų atsiradimas vandenyje yra didelis suvartojimas kiekis, kuomet žmogaus organizmas nespėja pasisavinti visų veikliųjų medžiagų, o nesureagavę medžiagos pasišalinam kartu su šlapimu ir išmatomis [1]. Kita priežastis, jog baigiantis vaistų galiojimo laikui ar tiesiog nepanaudojus vaisto, jie dažnai yra nuleidžiami tualetuose, iš kurių patenka į centralizuotas komunalinių nuotekų valyklas. Metų sezoniskumas taip pat lemia patenkančių farmacinių junginių į aplinką kiekį: vasarą ženkliai padidėja herbicidų ir pesticidų kiekis paviršiaus ir gruntiniuose vandenyse, kadangi yra suaktyvėjusi žemės ūkio veikla. Žiemą dažniausiai padidėja farmacinių junginių, kurie skirti gydyti peršalimo ligas. Nors koncentracijos svyruoja nuo nano iki mikro gramų, tačiau padarinius galima pastebėti jau dabar, ypač laukinėje gamtoje ir aplinkoje. Žmonių organizmams vandenyje ištirpusių farmacinių junginių įtaka ilgalaikėmis perspektyvomis dar nėra ištirta. Daugiausiai kreipiama dėmesio į vartojamųjų vaistų blokavimą kitais farmaciniais junginiais, kuriuos galime gauti gerdami vandenį[2]. Todėl labai svarbu tobulinti vandens valymo technologijas, jog ateityje išvengti dar didesnių problemų, kuriuos gali sukelti farmaciniai junginiai.

1.1.1. Farmacinių medžiagų patekimas į gamtinę aplinką

Farmacinės medžiagos po jų panaudojimo į gamtinę aplinką gali patekti skirtingais keliais. Daugiausiai prie to prisideda liginės, vaistų vartotojai ir žemės ūkio srities atstovai. Paveiksle nr.1 pavaizduoti pagrindiniai farmacinių medžiagų patekimo keliai į paviršiaus bei gruntinius vandenis.



1 pav. Vaistinių preparatų patekimo į paviršiaus ir gruntinius vandenis schema [3]

Ligoninės: Iš ligoninių ištekančios nuotekos dažniausiai yra apdorojamos centrinėse miestų vandens valyklose. Užteršto vandens koncentracija farmaciniais junginiais yra didesnė nei komunalinių nuotekų, tačiau dažniausiai prasiskiedžia su komunalinėmis nuotekomis daugiau nei 100 kartų.

Gyventojai: Vartojant vaistus, organizmas dažnai nepasisavina visos veikliosios medžiagos, todėl dalis vaistinio junginio yra pašalinami kartu su išmatomis ir šlapimu. Kita nuotekų sudedamoji dalis yra vaistai, kurių galiojimo laikas yra pasibaigęs arba vaistas yra tiesiog nebenaudojamas, tuomet dalis vaistų yra grąžinami į vaistinę, išmetami į komunalinių šiukšlių kontenerius arba nuleidžiami į kanalizaciją.

Sąvartynai: Didžioji dalis nepanaudotų farmacinių produktų yra išmetami į komunalinių šiukšlių konteinerį, kuriame patekus į filtratą vaistiniai junginiai gali pasiekti gruntinius arba paviršiaus vandenį.

Miestų nuotekų valyklos, aktyvųjų dumblą gali panaudoti kaip trąšas dirvožemiui, jeigu jame nėra sunkiųjų metalų, kurie gali likti aktyviajame dumble. Tačiau apie likusias farmacines medžiagas, kurios yra likusios nėra apgalvojama, todėl jos gali laikui bėgant patekti į gruntinius vandenį. Jei sunkiųjų metalų yra aktyviajame dumble, tuomet viskas yra transportuojama į sąvartynus [4].

1.1.2. Farmacinės medžiagos gruntiniuose ir paviršiniuose vandenyse

Pagrindiniai būdai farmacinėms medžiagoms patekti į požeminius vandenį yra per paviršinius vandens telkinius ir per dirvožemį. Dažnai nuotekų valyklose nėra pilnai pašalinami atitekantys organiniai teršalai, todėl jie yra išleidžiami į vandens telkinius ir dalis patenka į gėlo vandens

šaltinius, kurie naudojami kaip geriamasis vanduo. Kitas būdas teršalams patekti į gruntinius vandenius yra per dirvožemį. Sąvartynai ir žemės ūkio veikla yra pagrindiniai teršalus sudarantys gruntiniuose vandenyse sudarančios veiklos. Didesnė farmacinių medžiagų koncentracija randama gruntiniuose vandenyse, negu paviršiniuose vandenyse iš kurių yra drėkinami laukai. Koncentracijos esančios gruntiniuose vandenyse nėra didelės ir nelaikomos, jog darytų įtakos žmogaus organizmui, tačiau pastebimą, kad bėgant laikui galimai padidėjusi koncentracija gali sukelti riziką[5]. Jeigu vanduo yra naudojamas pakartotinai šiltnamių ūkiuose ar kituose pastovaus drėkinimo reikalaujančiuose procesuose, maisto produktai gali pasisavinti vandenyje ištirpusias farmacines medžiagas[6]. Daug pasaulyje esančių šalių neturi didelių gruntinio vandens išteklių. Dažniausiai jos naudoja panaudotą vandenį pakartotinai net keletą kartų, todėl farmacinių medžiagų įvairovė ir koncentracijos yra ženkliai didesnės, todėl būtina paruošti vandenį tinkamai naudojamą žmonėms. Didžiausia koncentracija gruntiniuose vandenyse randama karbamazepino (10,4 ng/L) , oksazepamo (14,1 ng/L), salicilio rūgšties (6,5 ng/L). Paviršiniuose vandenyse randama didesnis kiekis farmacinių junginių: Oksazepamo (25,1 ng/L), karbamazepino (13,9 ng/L) metformino (100,6 ng/L). Taip pat dažnai buvo aptinkamas antibiotikas sulfametoksazolas, tačiau jo koncentracijos nebuvo didelios (1,9 ng/L) ir daugiau buvo randamas gruntiniuose vandenyse nei paviršiniuose [7].

1.1.3. Poveikis vartotojams ir ekosistemoms

Europos sąjungoje geriamojo vandens direktyva reglamentuoja žmonėms vartoti skirtą vandens kokybės parametrus, tačiau iš daugelio parametru ar chemikalų, kuriuos ši direktyva reglamentuoja, nei vienas nėra susijęs su vaistais. Nustatyti ar teršalų lygis yra priimtinas ir ar nekelia reikšmingo pavojaus žmonių sveikatai, neįmanoma. Dėl didėjančio susidomėjimo dėl galimo aplinkoje esančių vaistų poveikio sveikatai laikui bėgant daugėja publikacijų, susijusių su rizikos vertinimu [8].

Vieną iš didžiausia rizikos grupė yra gamtos aplinkai. Didelę pastebimą žuvų ir bakterijų įtaką galima išvelgti jau dabar. Straipsniuose minima, jog vandens telkiniuose, kuriuose yra didesnė koncentracija farmacinių junginių žuvų populiacija yra mažesnė. Pastebima ir tai jog vyriškosios lyties žuvis gali įgyti moteriškos lyties žuvų savybių. Esant didelei koncentracijai antidepresantų žuvų koncentracija sumažėja, tai gali įtakoti žuvų išlikimą. Taip pat ūdrosė bei žuvyse buvo rasta skausmą malšinančio vaisto diklofenako[9]. Sausumoje gyvenantiems gyvūnams tai taip pat turi įtakos. Azijoje sumažėjo grifų populiacija, kuri vaistinių junginių gaudavo iš gydytų galvijų lavonų, kadangi tai pagrindinis jų maistas[10].

Apie rizikas žmogaus organizmui kalbama taip pat vis daugiau. Šiltnamių ūkiuose, kuriuose naudojamas drėkinimas iš paviršinių vandenų, gali turėti įtakos galutinio produkto kokybei. Ištirpę farmaciniai junginiai gali kauptis lapuose, šaknyse ir žinoma, pačiose daržovėse, tokiose kaip pomidoruose. Taip pat farmaciniai junginiai, gali prailginti daržovių augimo laiką iki 8 dienų, lyginant su vandeniu, kuriame nebuvo ištirpę organinių junginių. Atlikus tyrimus, kuriuose naudojamas biologiškai apdorotas vanduo ir vanduo, kuriame farmacinės medžiagos yra išvalytos matomas ryškus koncentracijos skirtumas. Taip pat įtakos turi ir laikas, kiek ilgai buvo šiltnamių dirvožemis drėkinamas[11].

Pasaulyje yra daug šalių, kurios tiekia vartotojams vandenį, kuris bent vieną kartą yra perėjęs per žmogaus organizmą. Jog iš vandens yra pašalinti visi farmaciniai junginiai yra labai abejotina. Nors ir dar nėra atlikta tyrimų, apie ištirpusių vandenyje farmacinių junginių įtaką žmogaus organizmui, tačiau hipotezių yra ne viena. Labai daug kalbama apie gaunamą pastovią koncentraciją įvairių vaistų, kartu su geriamuoju vandeniu. Manoma, jog tai gali įtakoti vartojamų vaistų veikimui organizme. Diklofenakas gali blokuoti širdies spaudimą reguliuojančius vaistus, tačiau nežinoma, ar gaunama pastovi koncentracija pakankama sutrikdyti kitų vaistų veikimą. Žmogus pastovias farmacinių medžiagų koncentracijas gali gauti vartojant vandenį, valgydamas daržovės ar žuvis, kurios turi potencialą pasisavinti net ir mažą kiekį farmacinių medžiagų.[12]

1.1.4. Buitinių nuotekų valyklos ir antrinės nuotekos

Centralizuotos miestų buitinių nuotekų valyklos apjungia tiek miesto gyventojų, tiek kai kurių pramonės šakų nuotekų valymą. Dėl didelio nuotekų kiekio ir didelio užterštumo naudojamos pigios eksploatacijos ir ganėtinai seno dizaino įrenginiai, todėl tai neužtikrina kokybiško užteršto vandens išvalymo efektyvumo. Tokio tipo nuotekų valyklose dažnai lieka sunkiai biodegraduojančių metalobolitinių liekanų kurios gali turėti įtakos vandens augalijai bei žuvisms. Lentelėje nr.1 pavaizduotos įvairios farmacinės medžiagos esančios atitekančiose nuotekose ir koncentracijos po įprasto biologinio valymo[13].

1 lentelė. Farmacinių medžiagų koncentracijos prieš biologinį valymą ir po valymo[14]

farmacinė medžiaga	Klasė	Vidutinė koncentracija prieš valymą ng/L	Vidutinė koncentracija po valymo ng/L
Sulfametoksazolas	antibiotikas	0.003-0.98	0.003-1.15
Diklofenakas	analgetikas	0.001–94.2	0.001–0.69
Karbamazepinas	analgetikas	0.04–3.78	0.005–4.60
Kofeinas	stimuliantas	0.22–209	0–43.50
Triklozanas	antiseptikas	0.03–23.9	0.01–6.88
Ibuprofenas	analgetikas	0.004–603	0-55
Atrazinas	herbicidas	0.02–28	0.004–0.73
Metoprololas	receptorių blokatorius	0.002–1.52	0.003–0.25

Sunkiausiai biologiškai apdorojama farmacinė medžiaga yra karbamazepinas ir sulfametoksazolas, todėl ištekantiame vandenyje po valymo, kartu išteka ir didžioji dalis šių medžiagų[15]. Didžiausia koncentracija buvo aptikta kofeino, tačiau biologinis valymas skaido šį farmacinę medžiaga daug efektyviau, todėl ištekanti koncentracija yra maža.

1.1.5. Analizuojamų farmacinių medžiagų savybės

Karbamazepinas – Prieštraukulinis vaistas, naudojamas gydant epilepsiją arba įvairius nervų sistemos sutrikimus. Paviršiniuose vandens telkiniuose ir iš nuotekų valyklų išleidžiamame vandenyje paprastai aptinkamas nuo 102 µg/L iki 610 µg/L koncentracijų ribose[16].

Triklozanas – Antibakterinis ir priešgrybelinis vaistas. Taip pat dažnai naudojamas dantų pastoje, muiluose bei plovikliuose. Paviršiniuose vandens telkiniuose ir iš nuotekų valyklų išleidžiamame vandenyje paprastai aptinkamas nuo 23 µg/L iki 434 µg/L koncentracijų ribose[17].

Kofeinas – Psichoanaleptikas ir stimuliantas aktyvinantis medžiagų apykaitą, kvėpavimą, kraujotaką. Paviršiniuose vandens telkiniuose ir iš nuotekų valyklų išleidžiamame vandenyje paprastai aptinkamas (241 µg/L iki 870 µg/L) koncentracijų ribose[18].

Sulfametoksazolis – Antibiotikas, naudojamas įvairioms bakterinėms ligoms gydyti. Paviršiniuose vandens telkiniuose ir iš nuotekų valyklų išleidžiamame vandenyje paprastai aptinkamas (nuo 6 µg/L iki 113 µg/L) koncentracijų ribose[19]

2 lentelė. Tyrimams naudojamų farmacinių medžiagų pagrindinės savybės

Vaistinis preparatas	Cheminė formulė	logKOW	Tirpumas vandenyje	pKa	CAS nr.
Karbamazepinas	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	2,45	17.7 mg/L	13.9	298-46-4
Triklozanas	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	4,76	10 mg/L	7.9	3380-34-5
Kofeinas	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	-0,15	21600 mg/L	10.4	58-08-2
Sulfametoksazolis	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	0,89	610 mg/L	1.6	723-46-6

1.2. Šiuo metu egzistuojančios technologijos, skirtos valyti farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį

1.2.1. Aktyvaus dumblo sistemos

Biologinio apdorojimo metu reikalingas labai nedidelis energijos kiekis, kuris gan efektyviai yra panaudojamas šalinti visus teršalus iš vandens ir taip pat farmacines medžiagas. Tačiau esant sudėtingos struktūros organinėms medžiagoms vandenyje jos yra sunkiai suskaidomos mikroorganizmų, kadangi dažnai būna naudojamas per trumpa kontakto trukmė valant teršalus. Diklofenakas gali būti veiksmingai išvalomas ir veikliojo dumblo pagalba, tačiau vandens sulaikymo trukmė turi būti didesnė nei 8 dienos. Taip pat didelę įtaką mikroorganizmams turi vaistinių medžiagų koncentracija, kuri dažniausiai būna per maža, todėl tai dar vienas faktorius, kuris mažina vaistinių medžiagų pašalinimą iš vandens. Mikroorganizmai, taip pat gali lengvai žūti susidariusiems po ozonavimo toksiškiems tarpiniams junginiams, todėl dažniausiai prieš biologines sistemas būtina įdiegti adsorbcijos įrenginį, kuris sumažintų šių junginių galimą įtaką mikroorganizmams. Aktyvaus dumblo sistemose vaistiniai preparatai šalinami 3 skirtingais mechanizmais:

1. Medžiaga tiesiogiai mineralizuojama į anglies dioksidą ir vandenį.
2. Medžiaga sorbuojama aktyviuoju dumbliu, kadangi yra lipofilinė ir nėra lengvai skaidoma, todėl dalis vaistinio junginio lieka aktyviajame dumble.
3. Vaistinė medžiaga nėra suskaidoma ir ištekęs kartu su „išvalytu vandeniu“[20]

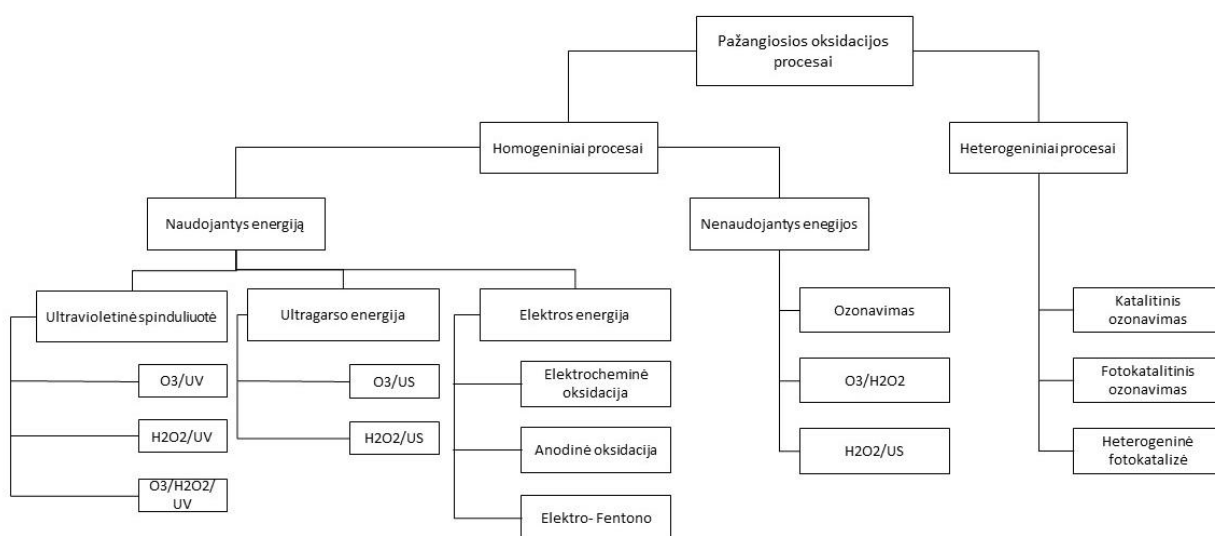
Valomo vandens išlaikymo trukmė turi įtakos farmacinių junginių šalinimui. Kuo ilgesnis užteršto vandens ir mikroorganizmų kontakto laikas, tuo efektyviau gali pašalinti biodegraduojančios farmacinės medžiagos. Aktyvus dumblas, kurio amžius didesnis ir yra prisitaikiusi prie junginių, kaip diklofenakas, triklozanas ir t.t ir esant mažesnei dumblo apkrovai, gali išauginti didesnes populiacijas mikroorganizmų, kurios skaido organinius junginius. Susidariusi bioplevelė geriau skaido kai kuriuos organinius junginius (diklofenakas, ketoprofenas), nei aktyvusis dumblas[21]

1.2.2. Pažangiosios oksidacijos sistemos

Pažangiosios oksidacijos procesai yra plačiai naudojami siekiant pašalinti ištirpusius organinius junginius esančius vandenyje. Pagrindinis pažangiosios oksidacijos principas yra sudaryti laisvuosius HO• radikalus. Hidroksilo radikalai aktyviai reaguoja su vandenyje ištirpusiais farmaciniais junginiais, todėl užtikrinamas efektyvus jų skilimas į smulkesnius junginius arba visišką mineralizaciją[22]. Daugumoje atvejų yra atsižvelgiama į pageidautiną galutinio produkto kokybę, paprastai pakanka dalinės oksidacijos siekiant sumažinti konkrečių junginių toksiškumą, arba padaryti juos lengviau skaidomus biologiniam valymui. Pažangiosios oksidacijos metu pagal skilimo laipsnį, galimi 3 variantai, kaip bus suskaidytos organiniai teršalai:

1. Pirminis skilimas- Šio skilimo metu vyksta organinio junginio struktūriniai pokyčiai, kurie gali efektyviai prisidėti tolimesniam biologiniam šalinimui.
2. Mineralizacija- Organiniai junginiai yra mineralizuojami galutinai iki anglies dioksido ir vandens.
3. Nepriimtinas skilimas- Šalinimo metu, vykstant organinių junginių struktūriniais pokyčiams, susidaro šalutiniai junginiai, kurie yra toksiški ir gali pakenkti[23].

Pažangioji oksidacija apjungia daug įvairių metodų, kurie skirtingai veikia organinius junginius. Norint efektyviau juos šalinti dažnai naudojami kelių sistemų kombinacijos. Jų klasifikavimas apžvelgiamas *Paveiksle nr.2*



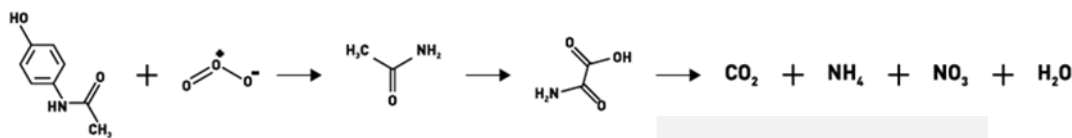
2 pav. Pažangiosios oksidacijos metodų klasifikavimas [24]

Toliau bus apžvelgiama pagrindinių pažangiosios oksidacijos metodų principai, privalumai ir trūkumai bei mechanizmai.

Ozonavimas

Ozonas yra vienas iš stipriausių oksidatorių, kuris naikina virusus, bakterijas ir sporas. Ozonas gaunamas iš atmosferos oro, veikiant elektros išlydžiu. Gaminant ozoną, susidaro mišinys, kuriame yra 4-5% ozono ir oras. Dvigubai padidinti ozono koncentraciją mišinyje galima naudojant gryną

deguonį. Ozonavimo metu labai vyksta efektyvi oksidacija elektrofilinių junginių, kurie turi dvigubus ryšius, aromatinės struktūras ar aminių grupes, kurios labai dažnai būna cheminėje vaistų struktūroje. Ozonuojant vandenį susidaro trumpesnės grandinės, kurios yra jautresnės biologiniam šalinimui. Ozonavimas yra labai paplitęs geriamojo vandens paruošimo metodas, dėl savo oksidacinių savybių ir dezinfekavimo galimybių. Be to, jis gali pašalinti vandenyje esančias spalvas, kvapus bei vandens skonį ir taip lyginant su chlorinimu, efektyviau oksiduodavo ir dezinfekuodavo vandenį. Pagrindiniai šios sistemos trūkumai, jog suvartojamos energijos kaštai yra ženkliai didesni, nei įprasti valymo įrenginiai. Taip pat ozonavimo metu šalinant įvairias organines medžiagas, gali susidaryti kancerogeniški ir toksiški junginiai.[25]

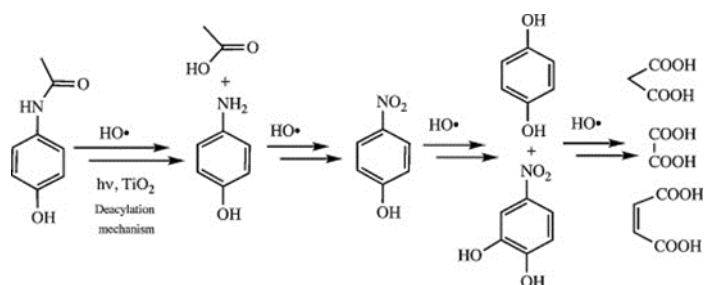


3 pav. Paracetamolio mineralizacija naudojant ozonavimą[26]

3 paveikslė pavaizduota farmacinio junginio paracetamolio mineralizacija naudojant ozonavimą. Paracetamolis reaguodamas su ozonu sudaro acedamidą, kuris yra smulkesnės molekulinės masės. Sekančiame reakcijos etape susidaro oksamo rūgštis, kuri vėliau lengvai mineralizuojasi.

Fotokatalizė

Fotokatalizė yra vienas iš metodų, kuris skirtas pašalinti ištirpusias organines medžiagas vandenyje. Fotokatalizė susideda iš ultravioletinės spinduliuotės ir katalizatoriaus. Didelė dalis metalų puslaidininkių oksidų turi savybių reikalingų vykdant fotokatalizę: TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, CdS, SnO₂, GaP ir t.t [27]. Tačiau, TiO₂ yra tinkamiausias, nes yra draugiškiausias aplinkai, biologiškai ir chemiškai inertiškas, fotostabilus, nebrangus, atsparus cheminei korozijai ir gali veikti esant aplinkos temperatūros ir slėgio pokyčiams, nepridedant jokių cheminių priedų [28]. Kai titano dioksido katalizatorius yra apšvitinamas pakankamos energijos šviesa, vyksta tarpfazinės redokso reakcijos ir tai efektyvina farmacinių junginių šalinimą iš vandens. Įprastai TiO₂ fotokatalizei pakanka nuo 300nm iki 400nm, kurias teikia dirbtinės ultravioletinės spinduliuotės lempos [29].

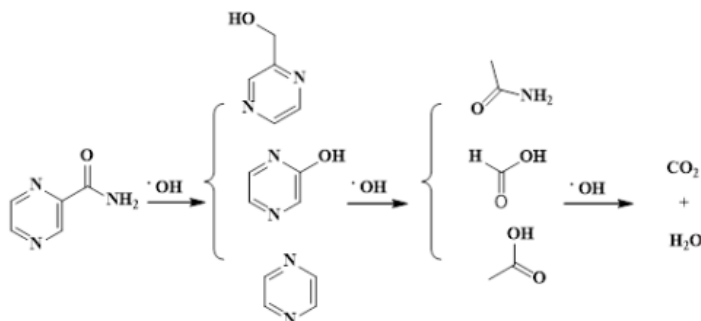


4 pav. Paracetamolio šalinimo mechanizmas naudojant fotokatalizę[30]

Elektro- Fentono oksidacija

Elektro- Fentono procesas yra elektrocheminis pažangiosios oksidacijos procesas, pasižymintis efektyviu išvalymu ištirpusių vandenyje farmacinių medžiagų. Fentono oksidacija pasižymi, kaip veiksmingas metodas, kurio metu susidaro hidroksido radikalai reaguojant tarp geležies druskų ir

vandenilio peroksido. Šio proceso pagrindiniai privalumai, paprastas veikimo principas, trumpas reakcijos laikas, mažesnės energijos sąnaudos nei ozonavimo metu. Taip pat Fentono procesas gali būti naudojamas, siekiant pagerinti nuotekų teršalų biologinį skaidomumą[31].



5 pav. Pirazinamido mineralizacija naudojant elektro-fentono oksidacijos metodą[32]

1.2.3. Adsorbcija įvairaus tipo adsorbentais

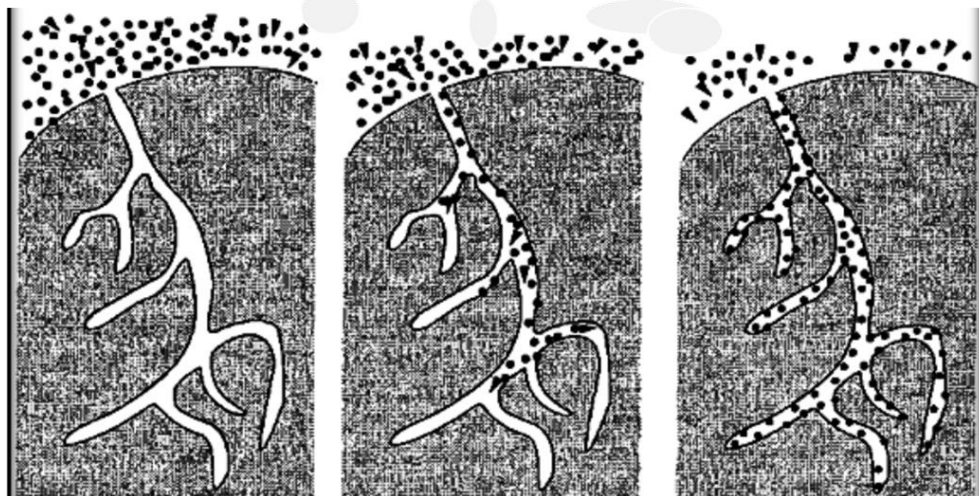
Vaistinių medžiagų pašalinimas adsorbcijos būdu yra vienas iš perspektyviausių metodų, dėl patogumo juos pritaikyti dabartiniuose vandens valymo įrenginiuose. Svarbiausi parametrai renkantis adsorbentą sistemai tai paviršiau bei porų tūris. Nuo to priklauso kaip efektyviai bus šalinami farmaciniai junginiai iš sistemos.[33]

Adsorbentai pagal adsorbento porėtumą skirstoma į tris grupes:

- Mikroporos (mažesnės nei 2nm)
- Mesoporos (diapazonas nuo 2 iki 50 nm)
- Makroporos (didesnės negu 50nm)

Mikroporų dydis lemia adsorbuojančių molekulių prieinamumą vidiniam adsorbento paviršiui. Nuo aktyvumo priklauso adsorbcinė sugerties jėga. Toliau apžvelgsime dažniausiai naudojamus adsorbentus farmacinių junginių valymui[34]

Dažniausiai kaip adsorbentas yra naudojamas **aktyvintos anglies** užpildas, kadangi gali adsorbuoti net ir labai toksiškus junginius. Tačiau nors ir aktyvioji anglis turi aukštą adsorbcijos pajėgumą, tačiau bėgant laikui, gana greitai yra išnaudojamas adsorbcinis pajėgumas ir vandens valymas tampa nebeefektyviu. Jog išlaikyti ilgesnį efektyvumą yra privaloma atlikti anglies regeneraciją. Atlikti regeneraciją galima įvairiais metodais: Hidroterminiais, cheminiais arba ultragarsiniais. Tačiau regeneracija dažniausiai sumažina aktyvuotos anglies adsorbcinį pajėgumą ir reikalauja didelių energijos sąnaudų.[35]



6 pav. Aktyvintos anglies farmacinių junginių šalinimo mechanizmas[36]

Pirmajame etape aktyvinta anglis pritraukia farmacinius junginius prie išorinio sluoksnio (1). Per išoriniame sluoksnyje esančias poras farmacinės medžiagos patenka į aktyvintos anglies vidaus porų plyšius (2) ir yra kaupiamos aktyvintos anglies viduje iki tol kol poros užsipildo farmacinėmis medžiagomis, tuomet būtina aktyvintą anglį būtina regeneruoti arba pakeisti nauja.

Be aktyvuotos anglies dar dažnai naudojami aktyvuotas *aliuminio oksidas*. Šis adsorbentas taip pat gerai adsorbuoja organinius junginius, taip pat puikiai adsorbuoja sunkiųjų metalų teršalus esančius vandenyje. Tačiau, kaip adsorbentas aliuminio oksidas yra brangesnis ir silpniau nei aktyvuota anglis šalina adsorbuoja organinius teršalus.

Ceolitai yra grupė natūralių arba sintetinių hidratuotų aliumosilikatinių mineralų, kuriuose yra šarminių ir žemių šarminių metalų. Pagrindiniai privalumai naudojant šio tipo adsorbentus yra gamybos sąnaudos ir regeneracija, kuri yra ženkliai mažesnė. Žinoma, adsorbentinės savybės yra ženkliai mažesnė nei aktyviosios anglies.[37]

Durpės yra geltonos arba tamsiai rudos spalvos liekanos susidaranti per pirmąjį anglių formavimo etapą. Jį sudaro iš dalies karbonizuojanti medžiaga, tokios kaip nudžiūvę medžiai. Pagrindinės durpių sudedamosios dalys yra ligninas, humidinės rūgštys ir celiuliozė. Durpių paviršiaus funkcinės grupės sudaro aldehidai, karboksirūgštys, ketonai, alkoholiai, eteriai ir fenolio hidroksidai, kurie visi susiję su organinių teršalų adsorbicija [38].

1.2.4. Kombinuotos sistemos

Dažniausiai pasitaikantys biologiniai nuotekų valymo procesai ne visada yra pakankamai veiksmingi šalinant vaistinius preparatus iš vandens dėl per mažo jų biologinio skaidumo. Naudojant pažangiosios oksidacijos metodus ir adsorbicijos metodus reikalinga didesnė priežiūra ir vandens išvalymo kaina tampa didesnė. Vienas iš būdų procesą padaryti efektyvesniu - naudoti įvairiais kombinuotas sistemas.

Ozonavimas ir Ultravioletinė spinduliuotė (O₃ + UV) Naudojant šią kombinuotą sistemą žymiai padidėja HO• koncentracija vandeniniame tirpale, kuri lemia padidėjusią organinių teršalų išvalymo

efektyvumą. Nors šios sistemos energijos sąnaudos yra ganėtinai didelės, tačiau veikiant valomą vandenį galima pasiekti visišką organinių junginių mineralizaciją ir išvengiama toksiškų junginių po valymo.[38]

(O3/UVA/TiO2) Ši technologija susideda iš ozonavimo, ultravioletinės spinduliuotės ir katalizatoriaus. Ozonavimas pasižymi labai aukštu pradinių teršalų pašalinimo greitį, tačiau galutinai mineralizuoja tik apie 50% teršalų. Naudojant šią technologiją dar susidaro dar didesnis oksidacijos greitis ir organiniai teršalai pašalinami dar efektyviau dėl katalizatoriaus laidumo juostoje susidarančių ozono jonų radikalų. [39]

(O3+AA) Aktyvioji anglis šioje sistemoje veikia ne vien kaip adsorbentas, bet ir kaip katalizatorius palaikantis ozono oksidaciją. Ozonas greitai reaguoja su organinėmis medžiagomis, o aktyvioji anglis padidina oksidacijos procesą sudarydama hidroksilo radikalus, galinčius mineralizuoti teršalus. OH⁰ radikalų kiekis sistemoje didėja esant didesniai aktyviosios anglies kiekiui ir pH vertei.

(AD+AA) Aktyviojo dumblo ir aktyviosios anglies sistema. Įprastį biologiniai įrenginiai nėra pritaikyti valyti organinėmis medžiagomis užterštą vandenį, kadangi daug junginių sunkiai yra sunkiai arba visai neskaidomi mikroorganizmų. Aktyvioji anglis, kaip priedas padeda efektyviau išvalyti organinius teršalus iš vandens kartu sudarydami bioplevelę. Granuluota aktyvioji anglis turi didelį paviršiumi plotą, kuri gali padėti prisitvirtinti mikroorganizmams, taip sukurdamą efektyvią bioblevelę. Taip pat tai padeda esant labai užterštam toksiškam vandeniui, kuris gali turėti įtaką mikroorganizmams, taip neleisdama jiems mirti. Aktyvus dumblas taip pat svariai prisideda ir prie aktyviosios anglies regeneracijos. Aktyvioji anglis taip greitai nepraranda savo sorbcinių savybių ir nereikia jos taip dažnai keisti sistemoje [40].

1.2.5. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas technologijas

Renkantis technologiją, skirtą pašalinti specifinius organinius junginius būtina atsižvelgti į metodo efektyvumą bei sunaudojamus energijos kiekius. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas išvalymo sistemas pavaizduotas 3 lentelėje. Atliktoje literatūros analizėje sunku rasti informacijos apie suvartojamą energijos kiekį, sunaudotą valant farmacinius junginius, taip pat ir sąlygos šalinant teršalus buvo skirtingos. Efektyviausias iš paminėtų sistemų yra ozonavimo, kurios efektyviai šalina visus farmacinius junginius. Šiek tiek mažesnis pašalinimas yra ibuprofeno ir kofeino. Šalinant šiuos junginius ozonavimu buvo naudojama 5 g/L ištirpusio ozono koncentracija. [41]. Pats efektyviausias farmacinių junginių pašalinimo metodas POBAA, kuris didžiąją dalį farmacinių junginių visiškai mineralizuoja iki vandens ir anglies dioksido [42]. Taip pat straipsnio autorius mini mažesnes energijos sąnaudas, nei vien naudojant pažangiosios oksidacijos sistemas. Mažiausiai efektyvios aktyviojo dumblo sistemos, kurios efektyviai šalina tik kofeina ir ibuprofeną [43].

3 lentelė. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas vandens valymo sistemas [41,42,43]

Farmacinis junginys	AD	O3	UV+TiO2	POBAA	AD+UV/TiO2	BAA	O3/UV/TiO2
Sulfametoksazolas	58 ± 22 %	98 %	92%	>99 (±0.0) %	100 %	<85 %	94 %
Diklofenakas	36 ± 18 %	97 %	85%	>99 %	72 %	<73 %	99 %

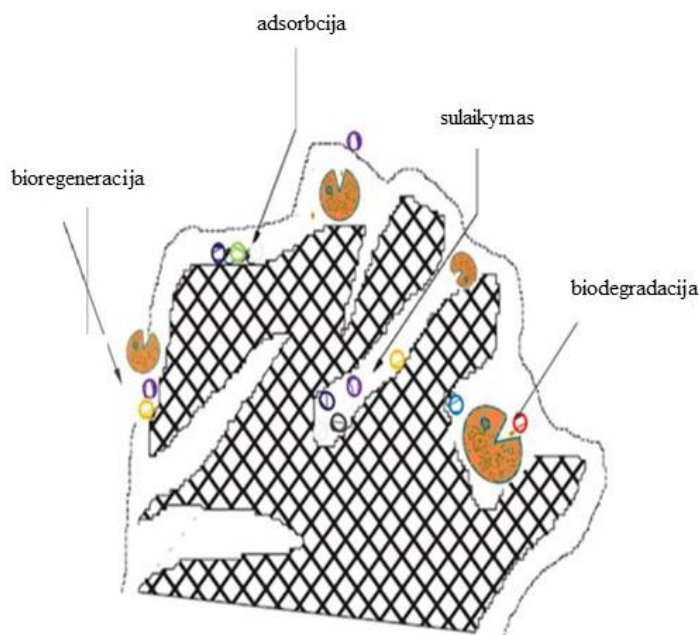
Karbamazepinas	10-19 %	99 %	78 %	>99 (±0.0) %	98 %	<69 %	95 %
Kofeinas	99 %	<80 %	83%	>74 (±19) %	100 %	<96 %	98 %
Triklozanas	43±21.5 %	92 %	96%	>99 (±0.2) %	81 %	<75 %	93 %
Ibuprofenas	91.4 ± 8.1 %	<80 %	75%	>92 %	100 %	100 %	90 %
Atrazinas	53±16.1 %	89 %	91%	>92 (±2) %	85 %	<85 %	99 %
Metoprololas	37.6 ± 26.4 %	97 %	86%	92± 0.5 %	98 %	<78 %	100%
Ketoprofenas	39 ± 22 %	<80 %	<85%	>91 (±2) %	89 %	<72 %	86%
Tetraciklinas	73± 25 %	100 %	98%	<99%	92%	<98 %	99%

1.3. Kombinuota O3 + BAC sistema

1.3.1. POBAA kombinacijos veikimo mechanizmas

Tradiciniai užteršto vandens valymo būdai (biologiniai, fiziko-cheminiai) yra arba neefektyvūs arba ekonomiškai nenaudingi. Todėl pastaruoju metu stengiamasi sukurti efektyvią ir paprastą technologiją, kuri būtų pajėgi susidoroti su iškylančiomis problemomis. Atsižvelgiant į tai, kad geras išvalymo efektyvumas gali būti pasiekiamas naudojant pažangiosios oksidacijos ir biologinius procesus, bus nagrinėja ozonavimo ir biologiškai aktyvios anglies (POBAA) technologija. Ši technologija vyksta dviem etapais:

1. Ozonavimas yra puikus pasirinkimas, kadangi jo efektyvumas yra panašus į UV/H₂O₂ sistemą, tačiau jo energijos ir cheminių medžiagų poreikis yra daug mažesnis [44]. Ozonas generuodamas hidroksilo radikalus reaguoja su aminais, fenoliais, aromatiniais ir kitais junginiais. Per gana trumpą laiką juos suskaido iki smulkiamolekulinių organinių junginių, kurie daug lengviau valomi biologiniame reaktoriuje. Žinoma, vykdant ozonavimą gali susidaryti toksiški junginiai, kurie gali pakenkti reaktoriuje esantiems mikroorganizmams, tačiau aktyvioji anglis padeda to išvengti [45].



7 pav. Aktyvintos anglies farmacinių junginių šalinimo BAA reaktoriuje mechanizmas [46]

- Po ozonavimo, kuomet užterštas vanduo yra perpumpuojamas į biologiškai aktyvios anglies reaktorių. Pirmiausiai aktyvioji anglis adsorbuoja farmacinius junginius ir sumažina vandenyje esančių toksiškų junginių koncentracija. Viena aktyvioji anglis greitai prarastų savo adsorbcinės savybės ir prarastų efektyvų šalinimą.[47] Tačiau reaktoriuje aktyviojo dumblo mikroorganizmai greitai prisitvirtina prie aktyviosios anglies sudarydami bioplevelę. Aktyviosios anglies poros yra palanki vieta mikroorganizmams maitintis ir augti. Vykstant šiam procesui yra išvengiama dažna aktyviosios anglies regeneracija, todėl nereikia taip dažnai jos keisti reaktoriuje. Augant aktyviojo dumblo amžiui efektyvumas taip pat didėja, kadangi mikroorganizmai vystėsi. Jog pasiekti didžiausią susidariusios bioplevelės efektyvumą, gali prireikti net iki kelerių metų.[48]

Tokio tipo sistemoje galima efektyviai šalinti polinius ir nepolinius organinius junginius ir biogenines medžiagas (fosforas, azotas). Be to, šio tipo technologija nenaudoja agresyvių ir nuodingų cheminių medžiagų valymo metu – užteršto vandens valymas vyksta biotechnologinių procesų pagalba. Aktyviosios anglies poros yra palanki vietą kolonizuotis mikrobams (bakterijoms) ir sudaryti bioplevelę, kuri aktyviai šalins organinius teršalus ir atliks regeneraciją.[49]

Šis metodas puikiai tinkamas dezinfekuoti bei paruošti vandenį pakartotiniam panaudojimas. Vandens dezinfekavimui dažniausiai naudojamas chloras, tai nėra pats geriausias pasirinkimas, kadangi jeigu valomam vandenyje yra organinių junginių chloras gali sureaguoti ir sudaryti šalutinius junginius. Vartojant tokį vandenį galimas šalutinis poveikis žmonių sveikatai (padidėja šlapimo pūslės ir storosios žarnos vėžio galimybė).[50]

1.3.2. Bioplevelės susidarymas BAA reaktoriuje ir aklimatizacija

BAA reaktoriuje vyksta adsorbcijos ir biodegradacijos procesai, todėl sistema susideda iš aktyviojo dumblo ir aktyvintos anglies. Jog BAA reaktoriūs efektyviai šalintų farmacinius junginius iš vandens, būtina sudaryti palankias sąlygas bioplevelės susidarymui. Pagrindinis sistemos

privalumas, jog aktyvintos anglies regeneracija atlieka mikroorganizmai esantys aktyviajame dumble. Todėl adsorbentas gali veikti ilgą laikotarpį taip neprarasdamas savo sorbcinės gebos. Taip yra sutaupoma pinigų, kadangi anglies regeneracija atlikti reikalauja didelių pinigų, taip pat apie 15% aktyvuotos anglies regeneruojant yra sugadinama, ir nebegalima jos panaudoti dar kartą. Biologiškai aktyvios anglies proceso mechanizmas pagrįstas biologinio skaidymo ir aktyvuotos anglies adsorbicija. Susidariusioje bioplevelėje aktyvinta anglis veikia kaip nešiklis, kuris vienu metu gali atlikti adsorbicijos ir biologinio skaidymo funkcijas. [51] Nauja BAA sistema iš pradžių gali nešalinti kai kurių farmacinių medžiagų efektyviai, todėl būtina atlikti aktyviojo dumblo aklimatizacija BAC sistemoje. Aklimatizacija gali vykti iki 2 mėnesių pastovaus reaktoriaus veikimo, priklausomai nuo nuotekų tipo, kurios atiteka į reaktorių valymui. Mokslinėje literatūroje minima, jog įvykus dumblo aklimatizacijai bendrasis organinės anglies pašalinimo efektyvumas padidėja apie 20%. Taip pat stipriai padidėja kai kurių farmacinių junginių pašalinimo efektyvumas. Diklofenako efektyvumas padidėja apie 40%, ibuprofeno apie 25%. Pasibaigus aklimatizacijai sistema pasirengusi efektyviai šalinti ne tik ištirpusius organinius junginius, tačiau bei fosforą su azotą. Atliktuose tyrimuose aklimatizacijos pradžioje bendrojo azoto pašalinimo efektyvumas buvo 77,4% po dviejų mėnesių efektyvumas siekė 94,2 % .[52]

1.3.3. Veiksniai įtakojantys valymo POBAA procesą

Norint pasiekti optimalų POBAA reaktoriaus veikimą, būtina kruopščiai įvertinti visus įtaką darančius parametrus, kurie įtakoja vandens valymo procesą. Žemiau pateiktoje lentelėje nr. 4 įvertintas įvairių parametrų vertės, kurios turėtų būti pritaikytos BAA reaktoriaus veikimui.

4 lentelė. Farmacinių junginių išvalymo efektyvumas naudojant skirtingas vandens valymo sistemas

Parametras	Vertė
Aktyvintosios anglies koncentracija	10-30 g/L
pH lygis ozonavimo reaktoriuje	5-8
pH lygis BAA reaktoriuje	6-9
Aktyviojo dumblo amžius	30 dienų
Sulaikymo trukmė BAA reaktoriuje	8-12 valandos
Temperatūra BAA reaktoriuje	16- 27 C ⁰
Temperatūra Ozonavimo reaktoriuje	12-20 C ⁰
Aktyviojo dumblo koncentracija	3-4 g/L
Ištirpusio ozono koncentracija ozonavimo reaktoriuje	1 g/L
Ozonavimo trukmė	30 min

Ozonavimo laikas ir ištirpusi ozono koncentracija vandenyje: Naudojant ozonavimą, kaip pirminį nuotekų apdorojimą, optimaliausia ištirpusio ozono koncentraciją turėtų siekti 1 g/L ištirpusio ozono. Veikiant tokios ištirpusios koncentracijos vandenyje ozonu optimalus laikas 30 minučių. Ozonavimas pašalina per tą laiką apie 10% bendrosios ištirpusios organinės anglies taip pat pašalina vandenyje esančią spalvą ir kvapą.[53]

pH įtaka ozonavimo ir BAA reaktoriams: Biologiniame reaktoriuje esantiems mikroorganizmams taip pat svarbu tinkamas pH lygis sistemoje. Aktyvusis dumblas geriausiai atlieka savo funkcijas

taip pat nuo 6 iki 9 intervale. Tačiau esant per daug rūgštinėje arba šarminėje aplinkoje mikroorganizmai gali žūti ir tiesiog pasišalinti su kartu su vandeniu.[54]

Temperatūra: Vykstant ozonavimui svarbu palaikyti temperatūra ne didesnė kaip 20 C⁰, kadangi temperatūrai kylant ozono tirpumas vandenyje ženkliai sumažėja. BAA reaktoriuje temperatūra gali vyrauti nuo 16 iki 27 C⁰ [54]

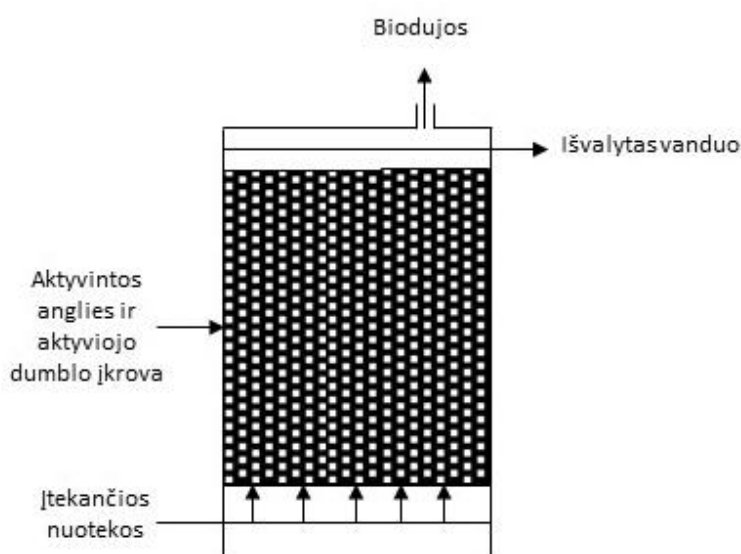
Aktyvintos anglies koncentracija BAA reaktoriuje: Aktyvinta anglis didžiausią efektyvumą pasiekia naudojant nuo 20 g/L iki 30 g/L koncentracija. Žinoma tai priklauso nuo atitekančių teršalų ir jų koncentracijos. Esant mažesnei koncentracijai pastebimas žemesnis specifinių farmacinių medžiagų šalinimo efektyvumas.[55]

Sulaikymo trukmė BAA reaktoriuje: Yra svarbus parametras siekiant pašalinti farmacinius junginius iš vandens. Literatūros šaltinyje ištirtos skirtingos sulaikymo trukmės ir išmatuotas pašalinimo efektyvumas skirtingų farmacinių junginių. Efektyviausiai farmaciniai junginiai šalinosi kai sulaikymo trukmė buvo kai sulaikymo trukmė buvo 8 – 12 valandų intervale. Naudojant ilgesnę sulaikymo trukmę ženkliai efektyvesnių rezultatų šalinant farmacinius junginius gauti nepavyko. Naudojant sulaikymo trukmę nuo 4-8 valandų, tokios medžiagos kaip diklofenakas ir inuprofenas pasišalinto tik apie 60 %.[56]

Aktyviojo dumblo koncentracija: Siekiant kuo efektyviau pašalinti farmacinius junginius didelę įtaką reaktoriaus veikimui turi aktyviojo dumblo koncentracija. Mokslinėje literatūroje nurodoma efektyviausia 3-4 g/L aktyviojo dumblo koncentracija. Naudojant didesnę koncentracija, ženkliai farmacinių junginių tuo pačiu nitratų ir fosfatų šalinimo efektyvumas nepadidėjo.[56]

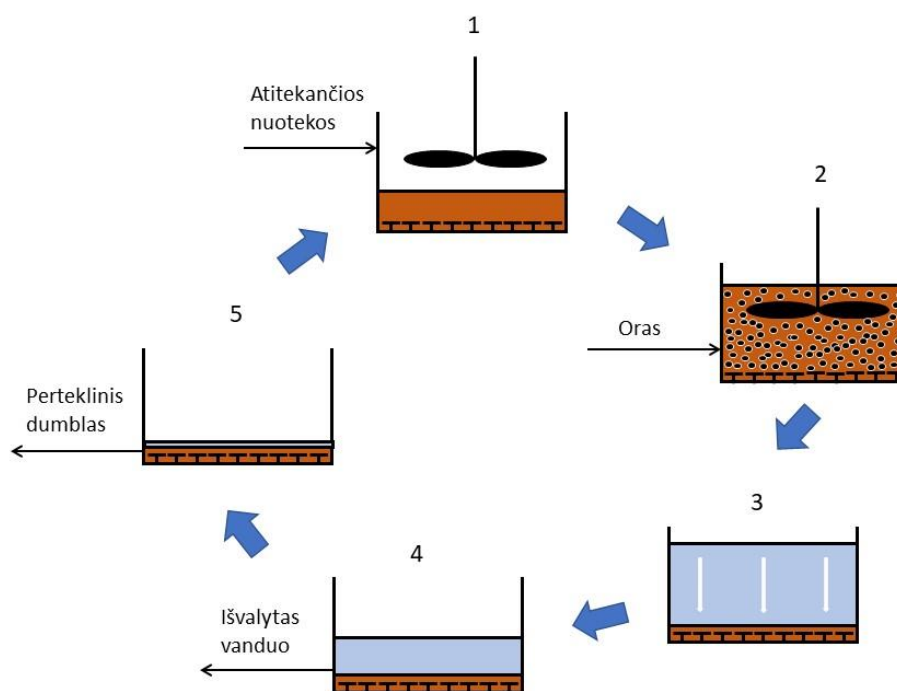
1.3.4. Biologiškai aktyvuotos anglies reaktorių tipai

Įprastiniai biologiniai valymo įrenginiai gali būti ganėtinai lengvai modifikuoti, jog sukurti efektyvesnę technologiją siekiant pašalinti efektyviau farmacinius junginius esančias nuotekose. Toliau apžvelgsime įprastinius biologinius įrenginių tipus.



8 pav. SBR technologijos veikimo mechanizmas[57]

SBR reaktoriuje taip pat gali būti naudojama aktyvinta anglis, jog pagerinti bioplevelės augimą ir farmacinių junginių šalinimo efektyvumą. Šiame reaktoriuje išvalyto vandens pašalinimas vyksta, kuomet nuo vandens nusėsta aktyvusis dumblas ir procesas vyksta periodiškai vėl jį pripildant nauju užterštu vandeniu. SBR reaktoriaus veikimo principas pavaizduotas paveiksle nr. 9 [58]



9 pav. BAA reaktoriaus veikimo mechanizmas

FBR reaktoriuje aktyvinta anglimi siekiama pagerinti farmacinių junginių šalinimo efektyvumą. Reaktoriaus talpa yra užpildyta granuluota aktyvinta anglimi ir yra naudojama kaip biomasės augimo terpė kartu sudaranti bioplevelę. FRB reaktoriuje vanduo įteka pro reaktoriaus talpos apačia ir teką aukštyn aktyvintos anglies ir bioplevelės substratą, kur skaidomi farmaciniai junginiai. Pagrindinis šios technologijos privalumas, jog aktyvinta anglis, prie kurios prisitvirtinę mikroorganizmai, per laiką sudaro bioplevelę, kuri per laiką prisitaiko prie atitekančių teršalų, todėl aktyviojo dumblo pašalinimas vyksta tų mikroorganizmų, kurių yra perteklius sistemoje [59].

1.3.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Didėjant farmacijos suvartojamo kiekiui, didėja iš farmacinių junginių patenkančių į centralizuotas miestų komunalinių nuotekų valyklas kiekis. Įprastiniai biologiniai įrenginiai nėra pakankamai pajėgus pašalinti visus farmacinius junginius vandenyje, todėl jie yra išleidžiami į paviršinius vandenis, kuriuose gali sukelti pavojų vandens ekosistemoms bei žmogaus organizmams, jeigu vanduo yra naudojamas pakartotinai, įvairiuose įmonių procesuose, šiltnamių ar laukų drėkinimui. Apie tiesioginę žalą vandens ekosistemai yra nemažai patvirtintų tyrimų, kuriuose buvo nustatyta reali žala žuvims ir grifams. Šiomis dienomis nėra dar nustatyta, kokios koncentracijos gali sukelti

įtaką žmogaus organizmui, tačiau manoma, jog ištirpę farmaciniai junginiai gali sukelti endokrininės sistemos sutrikimus, blokuoti vartojamų vaistų efektą ir t.t.

Sulfametoksazolas, karbamazepinas, triklozanas ir kofeinas yra vieni iš nedaugelio farmacinių junginių, kurių aptinkama gana nemažomis koncentracijomis paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse. Visiems šiems farmaciniams teršalams atsidūrus prioritetinių medžiagų sąrašė, ištekanciose nuotekose būtų privaloma stebėti jų koncentracija.ir išleisti iš nuotekų valyklos tik tinkamai išvalius farmacines medžiagas. Šiai dienai tai nėra prioritetiniai teršalai, todėl jų ištekama koncentracija nėra stebima.

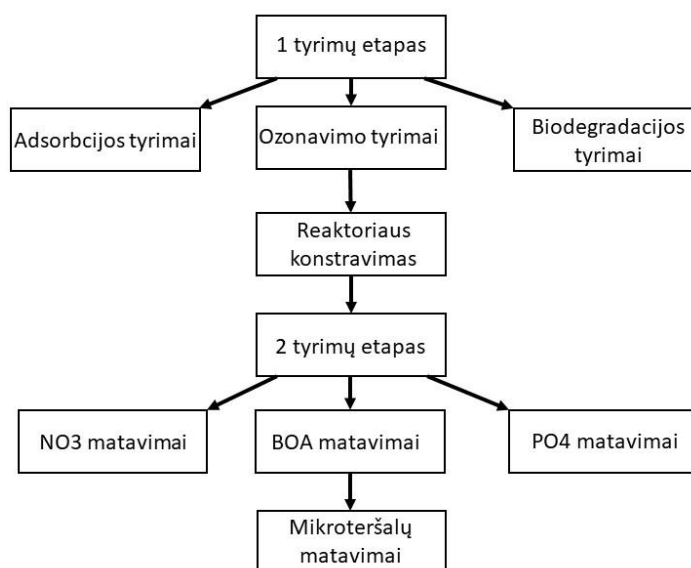
Šiai dienai, galime pasirinkti iš daugelio įvairių technologijų, siekiant pašalinti visus farmacinius junginius iš nuotekų, tačiau tai dažnai kainuoja daug investicijų ir naudojant vartoją didelį energijos kiekį, kas yra ir brangesnis vandens valymas. Pažangiosios oksidacijos sistemos pasižymi hidroksido radikalų sukūrimu, kurie yra stiprūs oksidatoriai, kurie šalina farmacinius junginius iš vandens. Taip pat galime rinktis iš absorbcinių procesų, kurie yra taip pat efektyvūs siekiant pašalinti farmacinius junginius iš vandens, tačiau tuomet reikalinga adsorbento regeneracija, kuri kainuoja didelius pinigus ir atliekant šį procesą dalis adsorbento yra sugadinama ir būtina pakeisti nauju. Taip pat galima rinktis iš didelio kiekio skirtingų kombinuotų sistemų, kurios ir buvo sukurtos šalinti farmacinius junginius iš vandens.

Viena iš jų pažangiosios oksidacijos metodo ozonavimo, aktyvintos anglies adsorbcijos ir biodegradacijos metodų kombinaciją (POBAA). Ozonavimo metu vyksta pirminis vandens apdorojimas- pašalinama vandens spalva, kvapas ir stambiamolekuliniai farmaciniai junginiai yra suskaidomi į lengviau biodegradacijos procesams palankius skaidyti junginius. Biologiškai aktyvintos anglies (BAA) reaktoriuje susidariusi bioplevelė efektyviai mineralizuoja po ozonavimo proceso atitekančias nuotekas. Aktyvinta anglis atlieka adsorbento ir nešiklio funkcijas- jos viduje esančios poros yra palanki terpė augti mikroorganizmų kultūroms, kurios atsakingos už specifinių teršalų pašalinimą. Mokslinės literatūros šaltiniuose minima labai daug parametrų, kaip sukurti sąlygas, kurios efektyviai šalintų farmacinius junginius iš užteršto vandens.

Pasiekus POBAA reaktoriaus optimalias veikimo sąlygas, galima pašalinti platų spektrą farmacinių junginių labai efektyviai, todėl technologijos pritaikomumas gali būti įvairus. Sistemą galima pritaikyti įvairaus tipo įmonių, komunalinių nuotekų valymui. Taip pat įdiegus tretinio valymo sistemą, vandenį būtų galima naudoti geriamojo vandens paruošimui.

2. Tyrimų metodika

2.1. Tyrimų planas



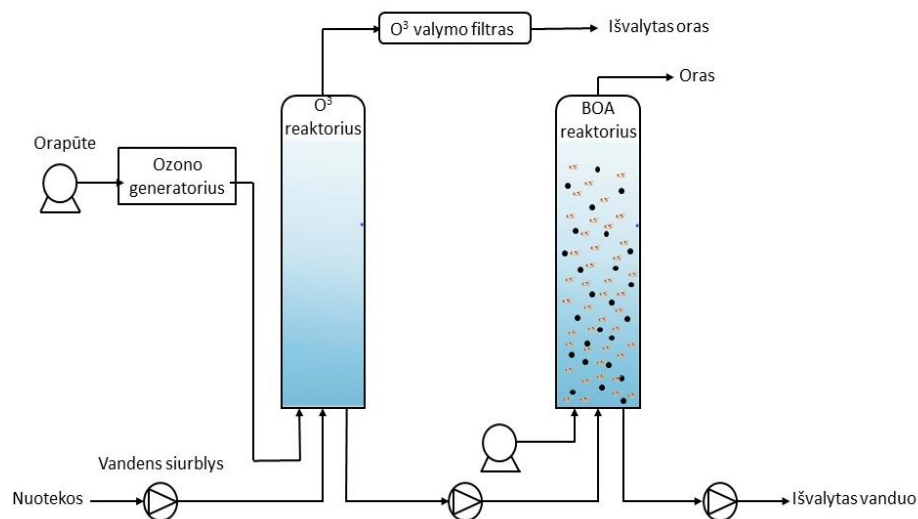
10 pav. Tyrimų planas

Atlikus literatūros analizę ir atrinkus reikiamas farmacines medžiagas bei tyrimo sąlygas, buvo sudarytas eksperimentinių tyrimų planas. Tyrimai buvo išskirti į 2 etapus: parengiamieji „Batch“ tipo ir BAA reaktoriaus maketo tyrimai. Pirmajame etape buvo atlikti ozonavimo, adsorbicijos ir kombinuotų procesų tyrimai.

1. **Ozonavimo tyrimo metu** matuota ištirpusio ozono koncentraciją vandenyje priklausomybė nuo oro srauto. Naudojome 1 L/min, 5 L/min ir 10 L/min oro srauto debitus. Bandymai atlikti su Kauno miesto centralizuotos nuotekų valyklos biologiškai apdorotu vandeniu. Taip pat atlikti bandymai matuojant BOA šalinimo efektyvumą nuo ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje.
2. **Adsorbicijos tyrimo metu** aktyvintos anglies koncentracijos įtaką BOA pašalinimui iš ozonuoto vandens ir neozonuoto. Bandymai atlikti su Kauno miesto centralizuotos nuotekų valyklos biologiškai apdorotu vandeniu, prieš tai atliekant pirminį valymą su ozonavimu ir tiekiant tik nuotekų valykloje apdorotą vandenį. Bandymams buvo naudota 1 g/L ir 20 g/L aktyvintos anglies koncentracija.
3. **Biodegradacijos tyrimo metu** buvo atlikti bandymai su anksčiau nustatyta aktyvintos anglies koncentracija, bei ištirta efektyviausia ištirpusio ozono koncentracija vandenyje. Bandymai atlikti su Kauno miesto centralizuotos nuotekų valyklos biologiškai apdorotu vandeniu, prieš tai atliekant pirminį valymą su ozonavimu ir tiekiant tik nuotekų valykloje apdorotą vandenį. Aktyvaus dumblo koncentracija atliekant tyrimus buvo 4 g/L.

4. **Reaktoriaus konstravimo** etape, buvo konstruojamas automatinio veikimo reaktorius, kuris periodiškai keistų vandenį ir neleistų aktyviajam dumbliui prarasti mikroorganizmų dėl maisto trūkumo per ilgą laiko tarpą.
5. **BOA ir farmacinių junginių šalinimo efektyvumo tyrimas** naudojant POBAA reaktorių buvo atliktas keliomis sulaikymo trukmėmis, jog pasiekti per trumpesnę laiką kuo didesnę efektyvumą. Tyrimai atlikti su 24 val. sulaikymo trukme ir su 8 val. pakeičiant 2 L vandens per ciklą. Taip pat vietoje ozonavimo oro srautu buvo atliekamas ozonavimas deguonimi 1 L/min srautu veikiant 8 val. valymo ciklui. Bandymai atlikti su Kauno miesto centralizuotos nuotekų valyklos biologiškai apdorotu vandeniu.
6. **Aktyvintos anglies porėtumo, paviršiaus ploto bei morfologiniai tyrimai** buvo atlikti siekiant įvertinti aktyvintos anglies veikimą BAC reaktoriuje. Palyginimui buvo naudojama nauja aktyvinta anglis, kuri nebuvo naudojama jokiame adsorbiniame tyrime.

2.2. Pilotinis POBAA reaktoriaus technologinė schema



11 pav. Tyrimams naudota kombinuota ozonavimo O₃ ir biologiškai aktyvuotos anglies BAA pilotinė sistema

8 paveiksle esančioje schemoje pavaizduotas laboratorinis O₃ + BAA reaktoriaus maketas, kuris buvo naudojamas tyrimams atlikti. Naudojant peristaltinį siurbly užterštas vanduo yra įsiurbiamas į O₃ reaktorių, kuriame tiekiant 10 L/min oro srauto debitu aplinkos orą ozono generatoriumi yra gaminamos ozono dujos. Užterštas vanduo ozonavimo reaktoriuje yra veikiamas ozono dujomis 1 valandą. Po ozonavimo peristaltiniu siurbliu vanduo yra tiekiamas į BAA reaktorių, kuriame vyksta organinių teršalų skaidymas naudojant aktyvaus dumblo ir aktyviosios anglies kombinaciją. Šiame reaktoriuje nustatyta 24 valandų užteršto vandens išbuvimo trukmė. Reaktoriuje siekiant atskirti išvalytą vandenį nuo aktyviojo dumblo ir aktyvintosios anglies, vyksta sedimentacijos procesas, kurio metu dumblas ir aktyvintoji anglis nusėda ant reaktoriaus dugno, o išvalytas vanduo yra nusiurbiamas iš reaktoriaus peristaltiniu siurbliu. Tyrimų metu reaktoriuje palaikoma 3 – 3.5 g/L aktyvaus dumblo koncentracija, tuo tarpu reaktorių užpildytas „NORIT 1410 PLUS“ markės 20 g/L aktyvintosios anglies kiekiu.

2.3. Tyrimams naudotas užterštas vanduo

Verta pabrėžti tai, kad 1-ojo ir 2-ojo etapo metu buvo naudotas ne modelinis, o realus Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos biologiškai apdorotas vanduo. Prieš atliekant tyrimus biologiškai apdorotas vanduo buvo analizuojamas nustatant parametrus kurie nurodyti *lentelėje nr.6*

5 lentelė. Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens parametrai

Parametras	Kiekis
Bendroji organinė anglis	20,02 ± 3,16 mg/L
Nitratai	6,1 ± 2,1 mg/L
Fosfatai	1,2 ± 0,5 mg/L
pH	7,3 ± 0,4

Į pradinį valomą vandenį buvo papildomai dedama po 0.1 mg/L karbamazepino, kofeino, sulfametoksazolio ir triklozano. Taip buvo daroma dėl to, kad būtų galima skysčių chromatografu efektyviai užfiksuoti pradines koncentracijas ir stebėti farmacinių medžiagų koncentracijų kitimą viso valymo proceso metu.

2.4. Analitiniai metodai

2.4.1. Biomasės koncentracijos reaktoriuje nustatymas

Biomasės koncentracijai vandenyje nustatyti buvo naudojamas HANNA 83399 analizatorius. Bandinio paruošimui naudojama centrifuga, siekiant atskirti skystį nuo pakibusios biomasės. Bandinys centrifuguojamas 10 minučių, tuomet atsargiai pašalinamas vanduo iš bandinio ir pripildoma tokiu pačiu kiekiu distiliuoto vandens. Biomasės valymas nuo reaktoriaus vandens kartojamas 3 kartus. Tuomet naudojant specialius reagentų rinkinius nustatinėjimas bendrasis azotas esantis biomasėje. Šiuo metodu galime nustatyti iki 250 mg/L bandinyje esančio bendrojo azoto koncentraciją. Pagal gautus bendrojo azoto rezultatus naudojantis universaliumi biomasės formuoe $C_{10}H_{20}O_6N_2$ yra apsiskaičiuoja reaktoriuje esančios pakibusios biomasės koncentracija g/L.

2.4.2. Fosfatų ir nitratų koncentracijos vandenyje nustatymas

Nustatant vandenyje nitratų bei fosfatų kiekį buvo naudojamas HANNA 83399 analizatorius. Atsirinkti metodai pagal esančias teršalų koncentracijas esančias vandenyje. Fosfatų nustatymui naudotas reagentų rinkinys HI93713-0, kurio analizuojamos ribos siekė 0-1,15 mg/l. Nitratų nustatymui naudotas reagentų rinkinys HI93728-0, kurio analizuojamos ribos siekė nuo 0-2.5 mg/l. Šie rinkiniai pasirinkti, nes valomame ir išvalytame vandenyje aptinkamos fosfatų ir nitratų koncentracijos nebuvo didelės. Jei koncentracija buvo didesnė, mėginys buvo atitinkamai skiedžiamas.

2.4.3. Ištirpusios bendrosios organinės anglies (BOA) koncentracijos vandenyje nustatymas

Ištirpusios bendrosios organinės anglies koncentracijos kitimo vandenyje matavimai buvo atliekami naudojant „Shimadzu TOC-L“ analizatorių. Naudojant šį įrenginį BOA galima matuoti plačiame intervale: nuo 4 µg/l iki 30g/l.. Bandinio paruošimas ir analizė vykdomi šia seka: iš stiklinės talpos tirpalas perleidžiamas į cilindrą, kuriame priklausomai nuo tiriamo vandeninio tirpalo, gali

papildomai būti prileista vandens (esant skiedimui) ar papildomos rūgšties (siekiant pašalinti karbonatų įtaką). Veikiant analizatoriui, vandens mėginys yra sudeginamas 600 laipsnių temperatūroje esant katalizatoriui. Šioje stadijoje organinės medžiagos sudega, o jų sudėtyje esanti anglis prisijungia deguonį, susidarant CO². Iš šios kameros dujos nukreipiamos į CO² detektorius, kuriame fiksuojama bendra CO² koncentracija, kuri vėliau naudojantis specialiu algoritmu yra perskaičiuojama į BOA. Mėginyje esant karbonatų, prieš analizuojant jis būdavo tinkamai paruošiamas siekiant pašalinti mineralinę anglį. Tam į mėginį buvo lašinama sieros rūgštis ir mėgintuvėlis buvo kaitinamas kol užverda. Tuomet mėginys buvo lėtai aeruojamas stiklinės pipetės pagalba 2 minutes. Taip paruoštas ir atvėsintas mėginys buvo analizuojamas BOA analizatoriumi[60].

2.4.4. Vandenyje ištirpusios ozono koncentracijos nustatymas

Ozono koncentracijai vandenyje nustatyti naudotas Indigo metodas. Metodo esmė: ozonuoiant vandeninį Indigo (C₁₆H₇K₃N₂O₁₁S₃) tirpalą jis blunka, Indigo dažui jungiantis su ištirpusiomis ozono molekulėmis. Ruošiant darbinį tirpalą, į 100 ml kolbą buvo pilama paruošto Indigo reagento (40 ml) ir paimto šviežio bandinio (60 ml). Sureagavus indigo dažų tirpalui su ozonuoto vandens bandiniu, dažai išblukdavo. Tuomet spektrometro pagalba, naudojant 5 cm ilgio kiuvetę ir nustatčius 600nm bangos ilgį buvo matuojamas absorbcijos intensyvumas. Ištirpusio ozono koncentracija vandenyje mg/L apskaičiuota pagal formulę:[60]

$$C_{O_3(H_2O)} = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V}$$

100 – naudojamas tirpalo tūris, mL

ΔA- adsorbcijos intensyvumų skirtumas

F – konstanta (0,42)

V – Bandinio tūris, ml

B – kiuvetės ilgis, cm

2.4.5. Aktyvintosios anglies porėtumo ir paviršiaus ploto nustatymas

Elektrodų anglies dangos savitajam paviršiaus plotui nustatyti buvo naudojamas Brunauer, Emmett, Teller (BET) metodas. Šis matavimo metodas skirtas matuoti įvairių kietų ir porėtų medžiagų savitąjį paviršiaus plotą ir porų pasiskirstymą jame. Metodo veikimas pagrįstas fizine dujų molekulių adsorbcija nuo kieto medžiagos paviršiaus. Darbe buvo naudojamas prietaisas Sorptometer KELVIN 1042.

6 lentelė. Pagrindinės prietaiso charakteristikos

Savitojo paviršiaus ploto matavimo ribos	0,01 m ² /g ir daugiau
Porų dydis	2 – 200 nm
Matuojamų bandinių kiekis	6
Degazacijos temperatūra	35 ⁰ – 350 ⁰ C
Aplinkos temperatūra	15 ⁰ – 35 ⁰ C
Savitojo ploto matavimo būdai	Singlepoint, multipoint
Darbinės dujos	Švarus azotas ir helis
Pneumatika	Oras arba azotas
Galingumas	400 W
Svoris	34 kg

Savitojo paviršiaus ploto nustatymui naudojama (1) formulė:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C - 1}{v_m * C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m * C} \quad (1)$$

Kur:

v – absorbuotas azoto svoris

P_0 – absorbuotas azoto garų slėgis

W_m – monosluoksniu absorbuotas svoris

C – BET konstanta

BET konstanta apskaičiuojama pagal (2)

$$C = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (2)$$

Mono sluoksniu absorbuotų dujų kiekis paskaičiuojamas pagal (3)

$$V_m = \frac{1}{A + 1} \quad (3)$$

$$C = 1 + \frac{A}{I} \quad (4)$$

Bendras paviršiaus plotas ir savitasis paviršiaus plotas paskaičiuojami iš (5) ir (6)

$$S_{BET\ total} = \frac{(V_m * N_s)}{V} \quad (5)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (6)$$

Visus matematinius skaičiavimus atlieka specializuota programinė įranga įdiegta kompiuteryje sujungtame su savitojo paviršiaus ploto matavimo prietaisu Sorptometer KELVIN 1042.

2.4.6. Biologiškai aktyvios anglies paviršiaus ir susidariusios bioplevelės morfologijos tyrimas

Biologiškai aktyvios anglies paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektronų mikroskopu. Analizei BAA bandinys buvo ruošiamas fiksuojant mikroorganizmus ant aktyvintosios anglies paviršiaus 3% gliutaraldehido tirpalu, kuris buvo ruošiamas skiedžiant 25% darbinį tirpalą fosfatiniu buferiu. BAA bandinys buvo 3 kartus plaunamas fosfatiniu buferiu po 5 minutes. Vėliau BAA bandinys pašalinus fosfatinio buferio likučius buvo džiovinamas ios skirtingų koncentracijų etanolio tirpalais, pradedant nuo žemiausios (30%), baigiant džiovinimą grynu 100% etanoliumi. Taip paruošti BAA bandiniai buvo galutinai išdžiovinami krosnyje palaikant 37 C⁰ temperatūrą 45 minutes. Paruošti BAA bandiniai buvo laikomi eksikatoriuje prieš analizuojant.

2.4.7. Vaistinių medžiagų koncentracijos vandenyje nustatymas

Bandinių tyrimas atliktas Waters UPLC H-class chromatografijos sistema, sujungta su Waters XEVO TQ-S masių spektrometru (Waters, Milford, JAV). UPLC sistema sudaryta iš keturių kanalų eliuentų siurblio ir automatinio bandinių įleidimo įrenginio. Junginiai skirstomi Waters

Aquity BEH C18 100 x 2,1 mm kolonėlėje (sorbento dalelių dydis 1.7 μm). Skirstymui naudoti eliuantai: A – 0,1% skruzdžių rūgštis vandenyje; B- 0,1% skruzdžių rūgštis acetonitrile. Gradientas:

7 lentelė. Koncentracijų gradientai naudojami nustatant farmacinius junginius vandenyje

Laikas	%A	%B
0	95	5
1,5	95	5
3	80	20
4	55	45
6	35	65
7	0	100
8	0	100
8,5	95	5
10	95	5

Iš chromatografo kolonėlės išėję junginiai patenka į masių spektrometrą, kur yra detektuojami pagal jiems būdingus molekulinį jonų fragmentus. Teigiamoje jonizacijoje: Kofeinas – 195,1 → 137,9 m/z (fragmentavimo energija 18 eV); Karbamazepinas - 237,1 → 178,9 m/z (fragmentavimo energija 30 eV); sulfametoksazolis - 253,9 → 155,9 m/z (fragmentavimo energija 16 eV). Ir neigiamoje jonizacijoje: Triklozanas 286,9 → 142,1 m/z (fragmentavimo energija 30 eV).

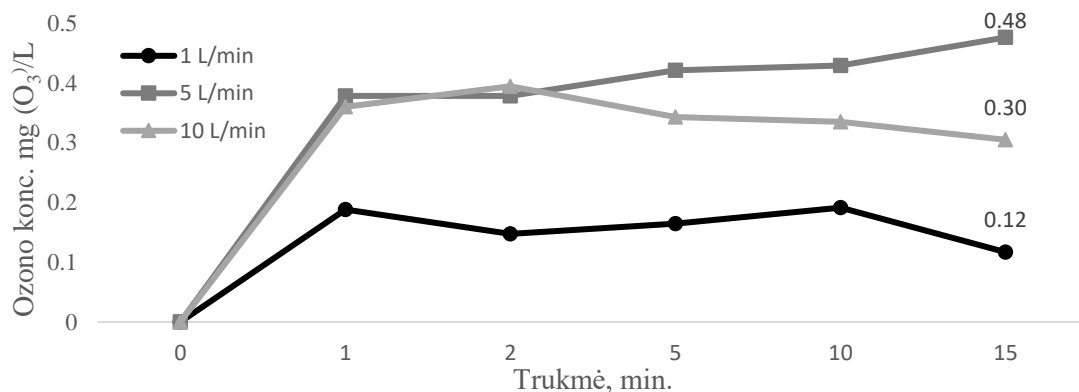
3. Tyrimų rezultatai

Šiais tyrimais buvo siekiama nustatyti optimalias POBAA sistemos veikimo sąlygas, valant sunkiai skaidžiomis farmacinėmis medžiagomis užterštą vandenį. Pirmajame tyrimų etape buvo nustatyta optimali ištirpusio ozono vandenyje koncentracija, kuri reikalinga paruošti valomą vandenį BAA reaktoriui. Taip pat, buvo nustatyta reikalinga aktyviosios anglies koncentracija BAA reaktoriuje. Paruošiamuosius tyrimus užbaigėme tyrimų, kuriame išbandėme efektyvumą aktyvintos anglies ir aktyviojo dumblo valant BOA iš vandens prieš tai ozonuojant ir naudojant vandenį, kuris nebuvo veikiamas ozonu. Siekiant kuo labiau įsigilinti į pažangiosios oksidacijos ir biologiškai aktyvintos anglies veikimą buvo sukonstruotas reaktoriaus maketas. Antrajame etape atlikome tyrimus POBAA reaktoriui, siekiant nustatyti BOA šalinimo efektyvumą esant 24 valandų sulaikymo trukmei buvo vykdyta dumblo aklimatizacija, jog pasiekti efektyviausius tyrimų rezultatus šalinant farmacinius junginius. Įvertinus pH pokyčius sistemoje į sistemą buvo įkonstruota druskos rūgštį dozuojanči sistema, kuri palaikė pastovų pH lygį sistemoje. Vėliau buvo atliekami tyrimai, trumpinant sulaikymo trukmę POBAA reaktoriuje iki 8 valandų. Jog dar labiau su efektyvinti BAA reaktoriaus efektyvumą šalinant BOA iš sistemos, ozonavimas oro srautu buvo pakeistas į deguonį. Baigiant tyrimų etapą, buvo paimti aktyvintos anglies bandiniai ir nustatyti paviršiaus plotas, porėtumas bei morfologinės savybės, jog pamatyti akivaizdžius pokyčius, kurie įvyko veikiant reaktoriui. Visi eksperimentai buvo atliekami POBAA sistemoje, kurios technologinė schema pavaizduota (žr. 11 pav.). Tyrimo metu, naudotas Kauno miesto nuotekų valyklos biologiškai apdorotas vanduo, jog testuoti sistemą kuo realesnėmis sąlygomis.

3.1. Parengiamieji tyrimai

3.1.1. Vandenyje ištirpusio ozono koncentracijos matavimai ir ozono tirpinimo efektyvumo tyrimas

Šalinant organinius teršalus iš vandens yra svarbu nustatyti optimalią ištirpusio ozono koncentraciją vandenyje, bei ozonavimo trukmę. Gaminant ozoną specialiuose įrenginiuose ozonatoriuose, į juos yra tiekiamas deguonis arba sausas aplinkos oras. Šio tyrimo metu buvo nustatomos priklausomybės tarp į ozonatorių tiekiamo aplinkos oro srauto ir vandenyje tirpinamos ozono koncentracijos. Buvo pasirinktos šios, į ozono generatorių tiekiamo oro srauto debito vertės: 1 L/min, 5 L/min ir 10 L/min.

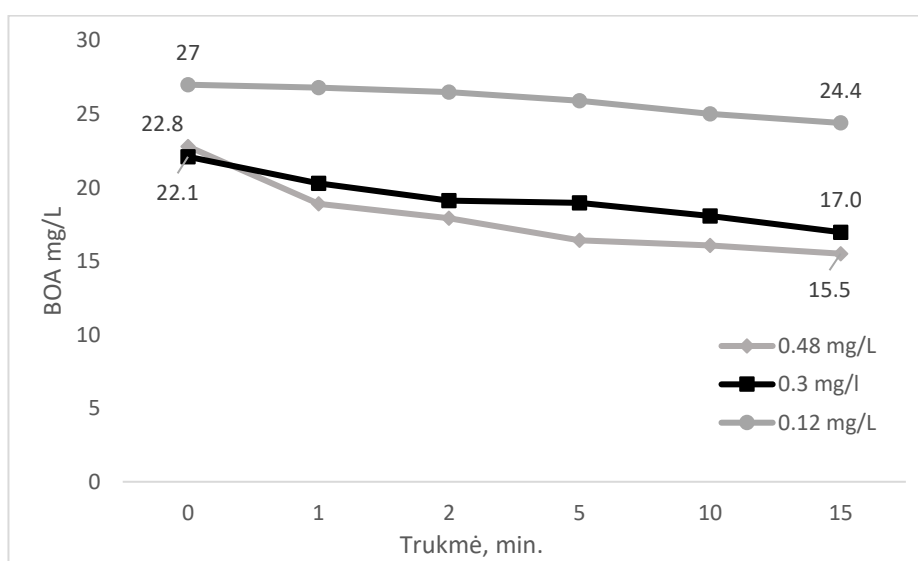


12 pav. Ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje priklausomybė nuo į ozono generatorių tiekiamo skirtingų oro srauto debitų

Grafike pavaizduotas ozono tirpumas vandenyje naudojant skirtingus oro srauto debitus. Tirpumas matuotas Indigo dažų metodu, todėl galimos tam tikros rezultatų paklaidos, dėl greitai skylančio ozono. Užfiksuota maksimali ištirpusio ozono koncentracija (0,48 mg/L) buvo pasiekta per 15 minučių, kuomet į ozonatorių buvo tiekiamas 10 L/min oro srautas. Naudojant mažą oro debitą ir mažo galingumo ozono generatorių, didelės ozono koncentracijos vandenyje pasiekti nepavyko.

3.1.2. Vandenyje ištirpusio ozono koncentracijos įtaka šalinant bendrąją organinę anglį iš užteršto vandens

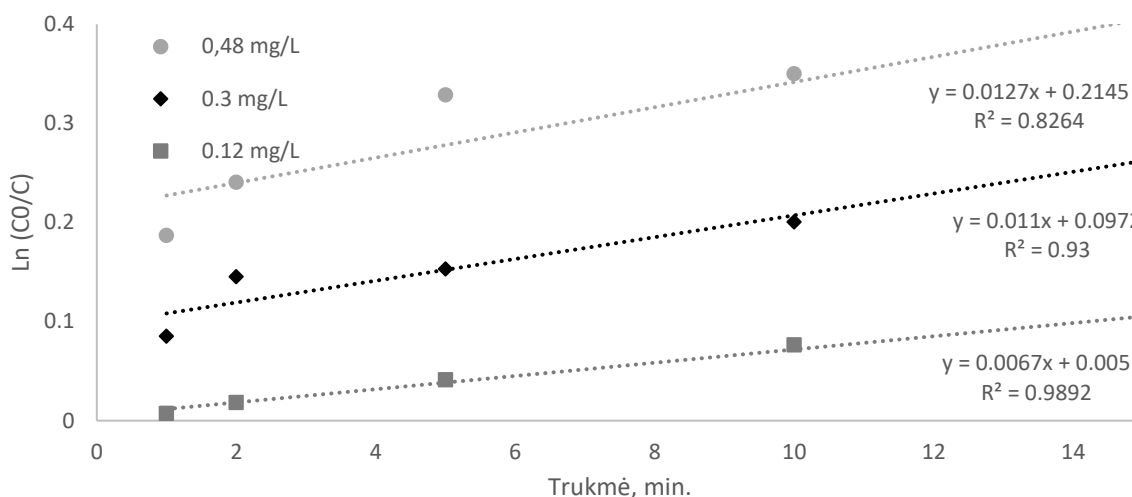
Remiantis pirmojo tyrimo rezultatais, kuomet nustatyta didžiausia ištirpusio ozono koncentracija vandenyje, buvo būtina atlikti tyrimus siekiant ištirti ištirpusio ozono koncentracijos įtaka, siekiant pašalinti BOA iš užteršto vandens. Tyrimui naudota biologiškai apdorotas vanduo iš Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos.



13 pav. BOA skaidymo dinamikos priklausomybė nuo ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje.

Grafike pavaizduotas bendrosios anglies šalinimo efektyvumas laike, naudojant skirtingas ištirpusio ozono koncentracijas vandenyje. Esant ištirpusio ozono koncentracijai vandenyje 0,48 mg/L per 15 minučių pašalino 33% BOA esančios vandenyje. Naudojant 0,3 mg/L ištirpusios ozono koncentracijos vandenyje, BOA šalinimo efektyvumas siekia 23%. Naudojant 0,12 mg/L koncentracija pašalino tik 10%. Kitų mokslininkų tyrime, buvo nustatytas reikalingas BOA pašalinimo kiekis, jog pirminis valymas būtų efektyvus BAA reaktoriaus veikimui. Nustatyta, jog BAA reaktoriaus efektyviausiai pašalino likusią BOA kiekį, kuomet pirminis nuotekų valymas buvo atliktas pasiekiant 15-25 % BOA išvalymo efektyvumą.

Atliktam tyrimui buvo sudarytos kinetinės lygtis nustatyti pašalinamos BOA per laiką, greitį.

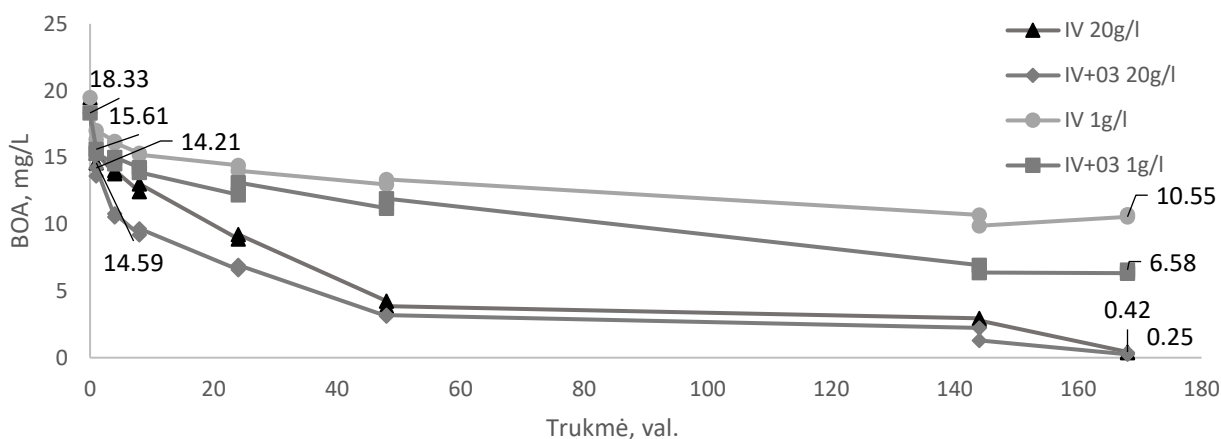


14 pav. Pašalinamos BOA per laiką greitį naudojant skirtingas ozono koncentracijas

Sudarant kinetines skilimo lygtis, buvo apskaičiuotos skilimo greičio konstantos, parodančios pašalinamos BOA per laiką, greitį. Greičiausiai BOA buvo šalinama, kai naudojama didesnė ištirpusio ozono koncentracija. Eksperimentų metu ištirpusio ozono koncentracija vandenyje buvo 0,48, 0,30 ir 0,12 mg/L, o BOA šalinimo greitis (k) gautas 0,0127, 0,11 ir 0,0067 atitinkamai. Iš gautų eksperimentinių rezultatų ir atliktų skaičiavimų matyti, kad BOA yra greičiausiai šalinama esant didžiausiai ištirpusio ozono koncentracijai.

3.1.3. Aktyviosios anglies adsorbcijos kinetikos tyrimas

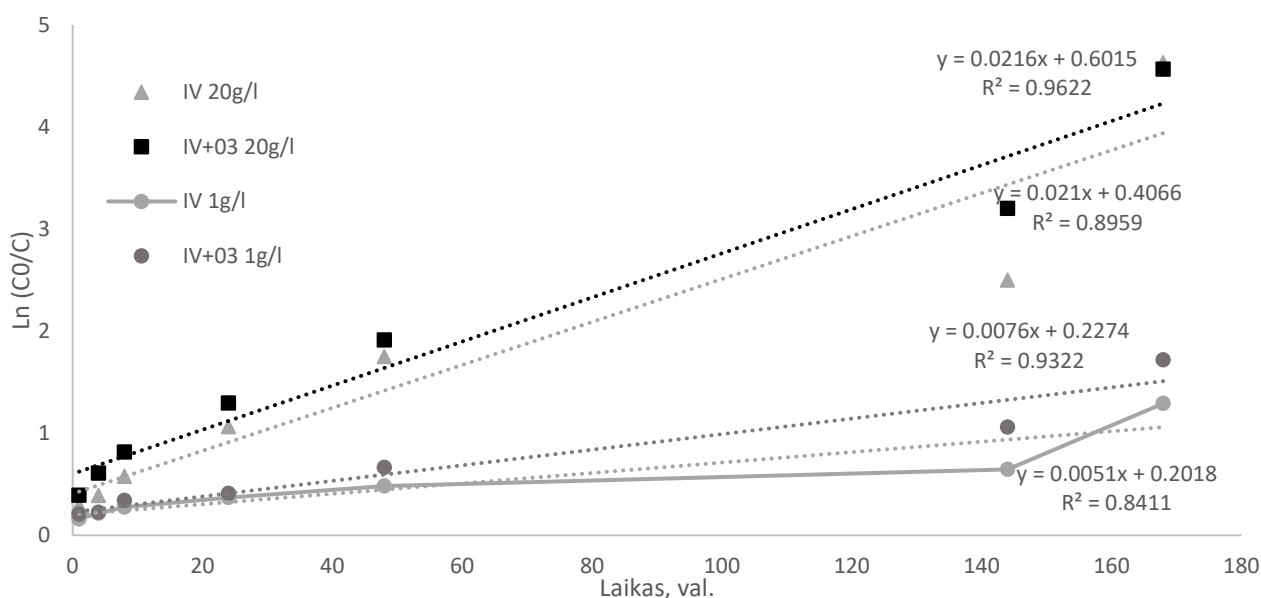
BAA reaktoriaus vienas iš komponentų yra aktyvintoji anglis, kurią naudojant, adsorbcijos metu iš vandens yra šalinamos organinės medžiagos ir biogenai. Šio tyrimo metu buvo naudojamos dvi skirtingos aktyviosios anglies koncentracijos – 1 g/L ir 20 g/L. Tyrimo metu buvo atliekami kinetikos tyrimai, kurių metu buvo matuojamas organinių medžiagų koncentracijos kitimas bėgant laikui. Atlikti 4 lygiagretūs tyrimai, kurių metu buvo naudojama „Norit 1240“ aktyvintoji anglis ir iš Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos atsivežtas, biologiškai apdorotas vanduo. Sorbcija buvo atliekama naudojant šį vandenį iškart po ozonavimo (30 min, 0,48 mg/L ištirpusio ozono koncentracijos vandenyje) ir palyginimui tas pats vanduo buvo naudotas be papildomo apdoravimo ozonu.



15 pav. Aktyviosios anglies sorbcijos efektyvumas adsorbuojant organinius teršalus iš ozonuoto ir neozonuoto nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens

Atlikus tyrimą pastebėta, kad ženkliai efektyvesnė sorbcija vyko, kuomet anglies koncentracija „batch“ serumo buteliukuose buvo 20 g/L. Pastebėta, kad per 24 valandas efektyviausiai buvo sorbuojama ištirpusi bendroji organinė anglis iš ozonuotų nuotekų valyklos vandens. Kai buvo naudojama aktyviosios anglies koncentracija 20 g/L, liekamoji BOA koncentracija buvo 9,16 mg/L tai yra 49,4 % efektyvumas per 24 valandas. Naudojant prieš tyrimą ozonuotą vandenį, kai aktyvintosios anglies koncentracija 20 g/L per 24 val. pašalino 60,4 % užterštame vandenyje esančios bendrosios organinės anglies. Kuomet buvo aktyvintosios anglies koncentracijos 1g/L, naudojant ozonuotą ir neozonuotą vandenį, išvalymo efektyvumas po 24 val. sieke atitinkamai 26,3 % ir 18,1 %. Tyrimas atliktas iki 168 valandų, todėl grafike atvaizduota, jog naudojant 20 g/L aktyvintosios anglies koncentraciją pasiektas 98,6% efektyvumas neozonuotame vandenyje ir 99,4 % vandenyje, kuris prieš tai buvo ozonuotas.

Taip pat buvo atlikti kinetiniai skaičiavimai nustatyti reakcijos greičiui vykdant BOA adsorbciją aktyvinta anglimi.



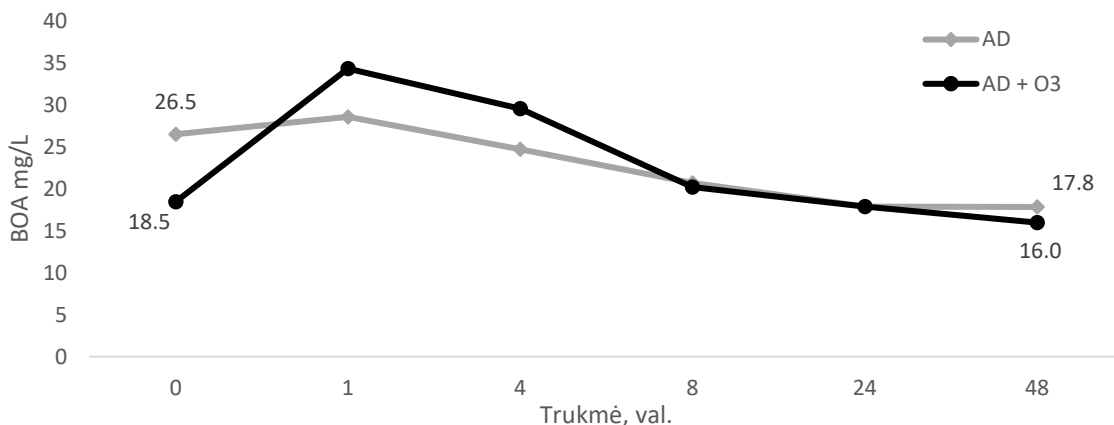
12 pav. Aktyvintosios anglies adsorbuojant organinius teršalus iš ozonuoto ir neozonuoto nuotekų valyklos biologiškai apdoroto vandens kinetinė lygtis

Gautuose rezultatuose pastebime, jog greičiausiai BOA pašalinimas vyko kuomet naudota 20 g/L aktyvintos anglies koncentracija ir naudojant prieš tai ozonuotą vandenį ($k=0,0216$). Naudojant tą pačią aktyvintos anglies koncentraciją, tačiau prieš tai neozonuojant vandens pašalinimo greitis siekia ($k=0,021$). Esant 1 g/L aktyvintos anglies koncentracijai ir naudojant ozonuotą ir neozonuotą vandenį gauti skilimo greičiai (k) atitinkamai 0,0076 ir 0,0051.

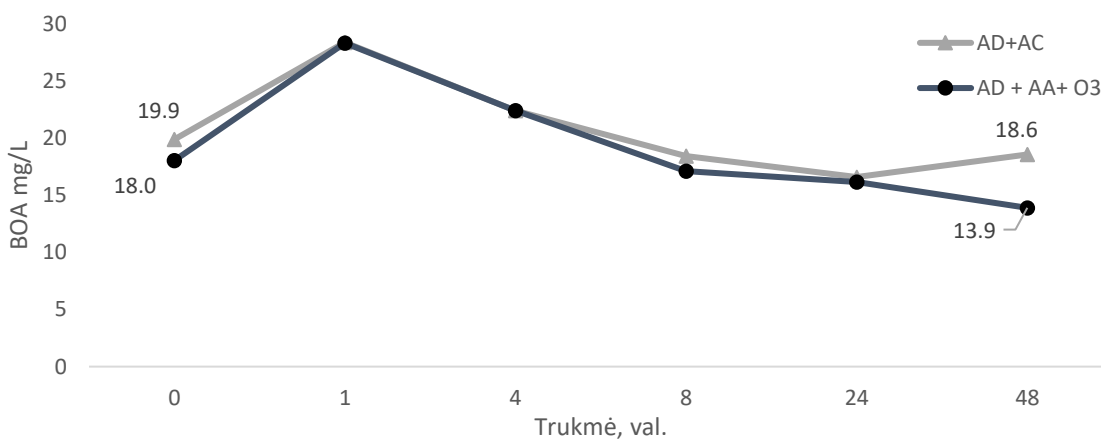
3.1.4. Biologiškai aktyvios anglies taikymo valyti ozonuotą ir neozonuotą nuotekų valyklos vandenį, parengiamasis tyrimas

Remiantis 3.1.1, 3.1.2 ir 3.1.3 poskyriuose pateiktų tyrimų rezultatais, šiam eksperimentui buvo pasirinktos optimalios trukmės vandeniui ozonuoti ir optimali ištirpusio O₃ koncentracija. Eksperimento metu buvo tiriamos aktyviojo dumblo ir biologiškai aktyvintos anglies sistemos,

naudojamos bendrosios organinės anglies šalinimui, efektyvumas, prieš tai ozonuoiant vandenį po biologinio apdorojimo iš Kauno miesto nuotekų valyklos. Kiekvieno eksperimento metu, ozonavimo trukmė buvo 30 min., aktyvintosios anglies koncentracija „batch“ tipo serumo butelyje buvo 20 g/L, aktyviojo dumblo koncentracija - 4 g/L.



16 pav. Aktyviojo dumblo efektyvumas šalinant organinius junginius su pirminiu apdorojimu ozonuoiant ir be ozonavimo.

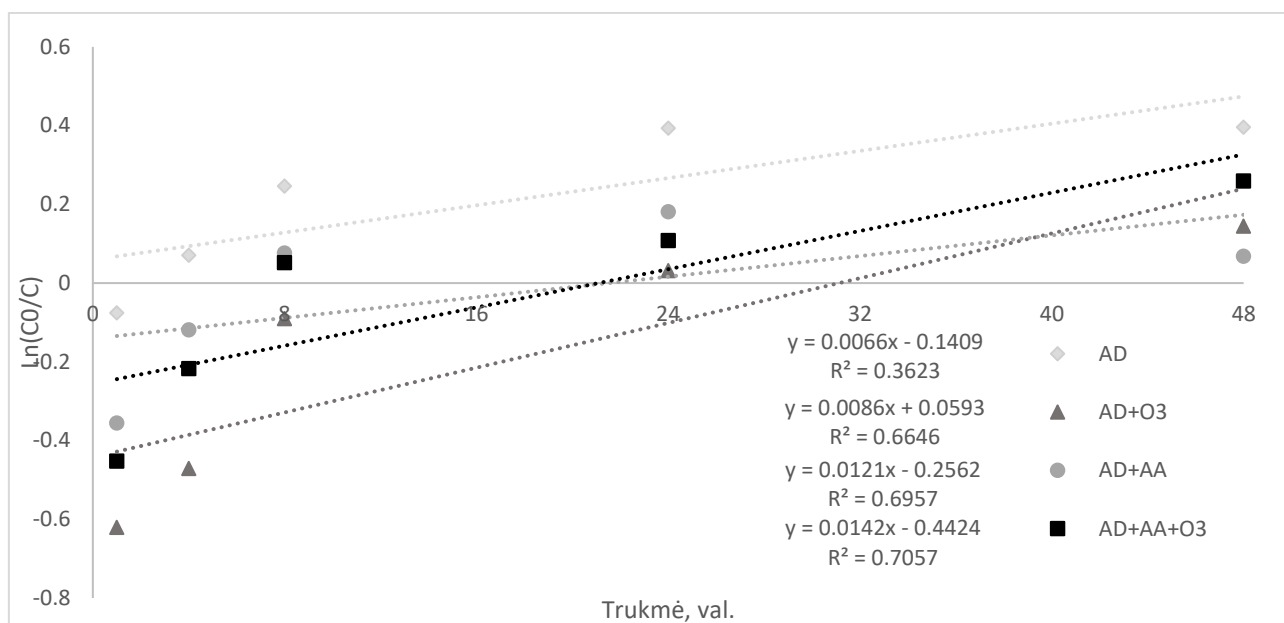


17 pav. Biologiškai aktyviosios anglies efektyvumas šalinant organinius junginius su pirminiu apdorojimu ozonuoiant ir be ozonavimo.

16 paveikslo grafike pateiktas BOA šalinimo efektyvumas, kaip aktyvųjį veiksnių naudojant aktyvųjį dumblą, ir apdorojant ozonuotą ir neozonuotą užterštą vandenį. Pradinėje tyrimo stadijoje matomas staigus BOA padidėjimas, kurį galėjo lemti pirmąją eksperimento valandą įvykęs tirpiosios organinės anglies susidarymas dėl aktyvaus dumblo savaiminio skaidymosi [62]. Tyrimo pabaigoje pastebimas ženklus skirtumas, kuomet naudojamos aktyviojo dumblo sistemos su papildomu naujo vandens ozonavimu ir be jo, kuomet likutinės BOA koncentracijos siekė 16 mg/L ir 17,8 mg/L atitinkamai. Iš gautų rezultatų galime teigti, jog pirminis vandens apdorojimas ozonuoiant padidina BOA pašalinimo efektyvumą naudojant aktyviojo dumblo sistemą.

13 paveikslo grafike pateiktas aktyviojo dumblo ir aktyvintos anglies kombinacijos efektyvumas, šalinant BOA su papildomu ozonavimu ir be ozonavimo veikiamą užterštą vandenį. Pradinėje tyrimo stadijoje matomas staigus BOA padidėjimas, kurį galėjo lemti pirmąją eksperimento valandą įvykęs tirpiosios organinės anglies susidarymas dėl aktyvaus dumblo savaiminio skaidymosi.

Tyrimo pabaigoje pastebimas aktyviojo dumblo ir aktyvintos anglies didesnis efektyvumas, kuomet naudojamas vanduo yra iš pradžių paveikiamas ozonu (13,9 mg/L) nei, kad naudojant užterštą vandenį, kuris prieš tai nebuvo ozonuojamas (18,6 mg/L). Rezultatai parodė, jog vandens pirminis apdorojimas naudojant ozonavimą padidina BOA šalinimo greitį naudojant aktyviojo dumblo ir aktyvintos anglies veiksmų kombinaciją.



18 pav. Aktyviojo dumblo ir aktyviojo dumblo kartu su aktyvinta anglimi BOA pašalinimo efektyvumas per laiką greitis

Gautuose rezultatuose pastebime, jog greičiausiai BOA šalinimas vyko, kuomet naudotas ozonuotas vanduo aktyviojo dumblo ir aktyvintos anglies sistemoje ($k=0,0142$). Atliekant tyrimą su neozonuotu užterštu vandeniu tomis pačiomis sąlygomis pasiekiamas tik ($k=0.0121$) pašalinimo greitis. Vertinant rezultatus, kuomet buvo naudojama vien aktyviojo dumblo sistema, BOA pašalinimo greičio konstanta naudojant neozonuotą vandenį siekė $k=0.0066$, o kuomet eksperimentas buvo atliekamas su ozonuotu vandenimi, BOA šalinimo greičio konstanta buvo didesnė ($k=0.0086$).

Pirmos tyrimų dalies apibendrinimas:

Atlikus paruošiamuosius tyrimus pastebėta stipri papildomo vandens ozonavimo įtaka vykdant adsorbcijos aktyvinta anglimi ir biodegradacijos tyrimus siekiant pašalinti BOA iš vandens. Literatūros šaltinyje aprašoma ozonavimo įtaka BAA veikimui, iš ten gautų rezultatų pastebėta, kad efektyviausias BAA veikimas vyksta kuomet pirminiame valyme buvo pašalinta apie 15-20 % bendrosios organinės anglies[63]. Baigiamojo darbo metu atliktuose tyrimuose šis efektyvumas buvo pasiektas.

3.2. POBAA reaktoriaus tyrimai



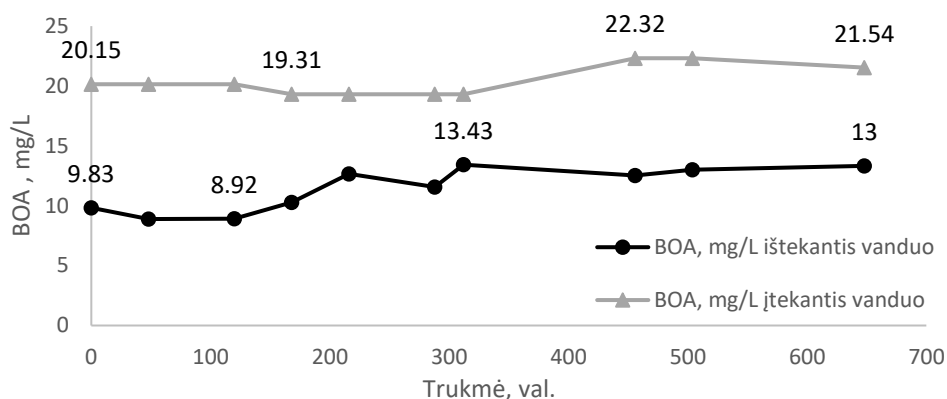
19 pav. POBAA reaktoriaus maketas

Atlikus parengiamuosius tyrimus, kurie buvo skirti nustatyti optimaliai ozono koncentracijai, ozonavimo trukmei, aktyvintosios anglies koncentracijai, buvo sukonstruotas automatizuotas POBAA reaktoriaus maketas, kuris buvo naudojamas sekančiuose tyrimuose. Reaktoriaus maketas automatiškai užsipildo užterštu vandeniu, atlieka visą valymo ciklą ir išleidžia išvalytą vandenį į specialią surinkimo talpą. Reaktoriaus 24 valandų ciklas susidaro iš ozonavimo, kuris trukdavo 30 minučių. Po ozonavimo vanduo tiekiamas į BAA reaktorių, kuriame vyksta aeracija palaikyti efektyvų aktyvaus dumblo kondicija. Taip pat, į sistemą buvo įdiegta automatinė pastovaus pH palaikymo sistema. Sulaikymo trukmė BAA reaktoriuje vyksta 10 val. 30 min., praėjus šiam laikui 1L vandens yra nutraukiama iš sistemos ir pakeičiamas nauju. Prieš nutraukiant vandenį, būtina išjungti aeracija, jog nusistovėtų aktyvūs dumblas ir nepašalintų iš sistemos.

BOA bandiniai buvo imti 3 kartus per savaitę. Aktyvaus dumblo koncentracijos nustatymui ir fosfatų bei nitratų koncentracijų matavimams bandiniai imti vieną kartą savaitėje.

3.2.1. pH įtaka BAA reaktoriaus valymo efektyvumui

Norint, jog BAA sistema veiktų efektyviai, būtina užtikrinti, kad sistemoje yra palaikomas pastovus pH lygis. Intervalas, kuris neveikia aktyvaus dumblo sistemos neigiamai yra pH 6 – 8 [63]. Pradėjus tyrimą buvo pastebėta, jog didėjant pH vertei BAA reaktoriuje vandens valymo efektyvumas sutrinka, kadangi nusodinimo metu dumblas nenusėdavo per vieną valandą ir dalinai pasišalindavo kartu su išvalytu vandeniu.

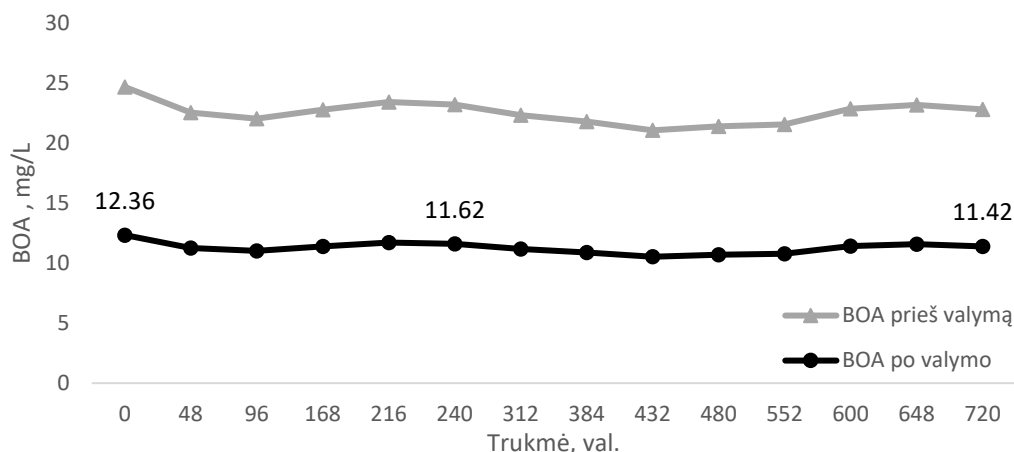


20 pav. Bendrosios organinės anglies koncentracijos kitimas valytame vandenyje, kuomet sistemoje buvo per aukštas pH

Kaip matyti 20 paveiksle, išvalymo efektyvumas nuolatos krisdavo, kadangi pH lygis vandenyje kartkartėmis pasiekdavo 9-10. Nitratų koncentracija taip pat ženkliai padidėjo, kuomet sistemoje pH būdavo per aukštas. Tyrimo pradžioje ištekančiame vandenyje buvo pastebėta apie 2-2,5 mg/L nitratų koncentracijos tačiau praėjus daugiau nei 100 valandų koncentracija pradėjo kilti. Po 192 valandų reaktoriaus veikimo išmatuota 25,2 mg/L nitratų koncentracija. Tai galima paaiškinti mikroorganizmų žuvimu sistemoje, ir jų masės patekimu į išvalytą vandenį. Tokiu atveju atliekant nitratų analizę, bandiniai yra kaitinami aukštoje temperatūroje, ir šie žuvę mikroorganizmai mineralizuojasi išskirdami nitratus [64]. Norint atstatyti sistemą į pusiausvyrą, projekto metu buvo papildomai sukonstruota automatinė 0.1 molio koncentracijos druskos rūgšties dozavimo sistema, kurios metu pH pakilus daugiau nei 7.5 automatiškai įsijungdavo siurblys ir į BAA reaktorių dozuodavo druskos rūgšties tirpalą, kol pH nukrenta iki 6,8 vertės. Per 24 valandų veikimo trukmę, paprastai į reaktorių buvo sudozuojama apie 1– 2 mL rūgšties tirpalo, todėl valomo vandens praskiedimo hipotezė gali būti atmetama. Atnaujinus dumblą sistemoje ir susinormalizavęs pH lygis sistemoje lėmė aktyvaus dumblo koncentracijos pastovumą BAA reaktoriuje.

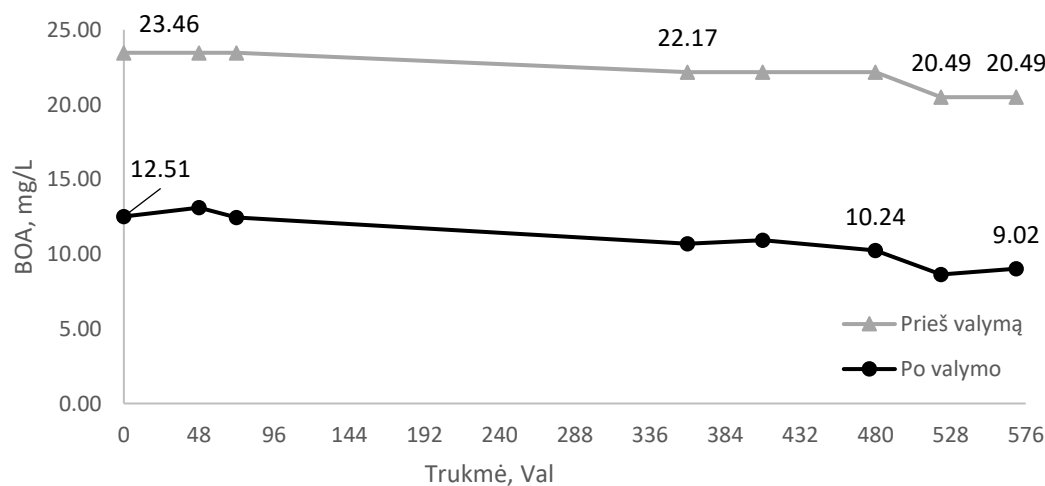
3.2.2. Bendrosios organinės anglies šalinimo efektyvumas kombinuotoje O₃ ir BAA sistemoje

Kai reaktoriuje pH lygis tapo normalus, buvo pradėti aktyviojo dumblo aklimatizavimo tyrimai. Tam kad sistema efektyviai veiktų būtinas ilgas laiko periodas, kol veikianti sistema pereina į dinaminę pusiausvyrą. Iš pradžių tyrimai buvo pradėti ozonavimo reaktoriuje, nustatant 15 minučių ozonavimo trukmę ir palaikant 0,48 mg/L ištirpusio O₃ koncentraciją. BAA reaktoriuje naudojama 4 g/L aktyvaus dumblo koncentracija, 20 g/L aktyvintos anglies ir 24 valandų kontakto trukmė su valomu vandeniu iš Kauno miesto buitinių nuotekų valyklos. Taip pat, papildomai į užterštame vandenyje buvo pridėta visų 4 organinių teršalų (karbamazepino, kofeino, sulfametoksazolio ir triklozano), kad sudaryti 100 ug/l koncentracija vandenyje, jog analizuojant vandenį, jie būtų lengviau aptinkami pagal sudarytą analizei kalibracinę kreivę.



21 pav. BOA šalinimo kinetika POBAA sistemoje, kuomet ozonavimo trukmė 10 min, ištirpusi O₃ koncentracija 0,48 g/L

Kiekvieną savaitę į reaktorių tiekiamas Kauno miesto nuotekų valyklos biologiškai apdorotas vanduo buvo pakeičiamas nauja porcija, siekiant imituoti realias sistemos veikimo sąlygas, todėl grafike matyti, jog prieš valymą bendrosios organinės anglies koncentracija į POBAA kombinuotą sistemą įtekančiame užterštame vandenyje nežymiai skiriasi. Vykstant aktyvaus dumblo aklimatizacijai BAA reaktoriuje sistemoje dominavo adsorbcijos procesai, tai galima pastebėti iš staigaus kreivės kritimo iki kol buvo pasiekta dinaminė pusiausvyra 96 val. Tuomet dominuojančiu tampa biodegradacijos procesas (240 val.). Remiantis atskirais šaltiniais, dumblo aklimatizacija gali vykti keletą savaičių arba keletą mėnesių, priklausomai nuo sistemos parametrų ir valomo vandens savybių [64]. Aktyvaus dumblo aklimatizacija įvyksta tuomet, kai išvalymo efektyvumas pagal BOA nustoja svyruoti plačiame intervale ir tampa pastovus. Pradėjus atlikti POBAA reaktoriaus tyrimus, kai papildomo vandens ozonavimo trukmė 10 min, pastebėta, jog efektyvumas yra mažesnis nei, kad galime pasiekti. efektyvumas sieke apie 45%. Tuomet sistemoje ozonavimo trukmė buvo prailginta iki 30 min.



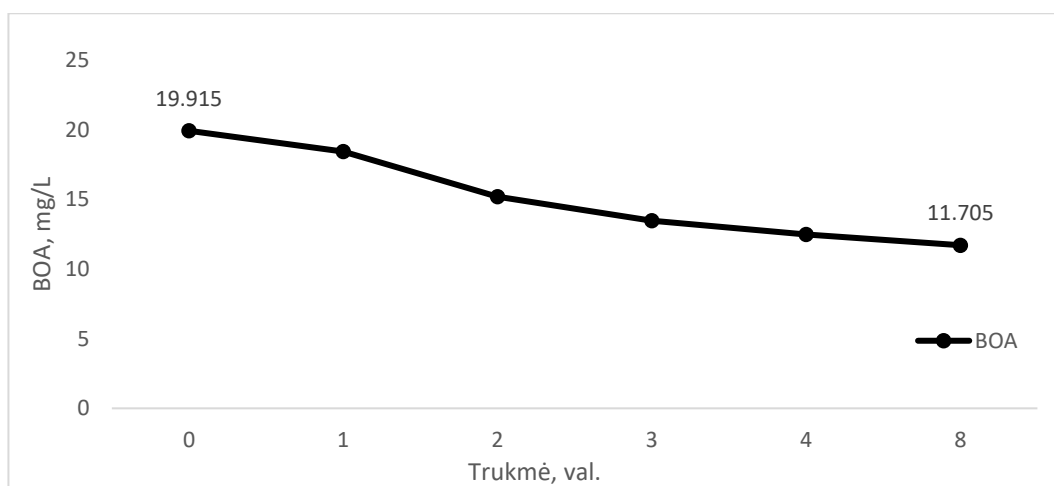
22 pav. BOA šalinimo kinetika POBAA sistemoje, kai ozonavimo trukmė 30 min.

Iš *paveikslu nr. 22* grafiko pastebime, jog BOA įverčiai ženkliai mažėjo ilgėjant dumblo aklimatizacijos laikui. Kuomet ozonavimo trukmė buvo nustatyta 10 min. BOA šalinimo

efektyvumas siekė 54%. Pakeitus sistemoje ozonavimo trukmę iki 30 min. BOA koncentracija mažėjo ir išvalymo efektyvumas valant organinius teršalus tyrimo pabaigoje siekė 57%, o ir pastebėta, kad būtent šio eksperimento metu atitekančiose nuotekose BOA kiekis buvo didesnis, todėl galima teigti, kad pasiektas santykinis efektyvumas yra dar didesnis. Rezultatai pagrindžia hipotezę, jog ilgesnis papildomo ozonavimo laikas padidina po to sekančių biologinio vandens valymo procesų efektyvumą, ir pasiekimas efektyvesnis organinių junginių (įskaitant ir farmacinius) skaidymas. Taip pat galime pastebėti, kad šiuo konkrečiu atveju, pilna dumblo aklimatizacija dar neįvyko, nors buvo praėjusios 24 dienos nuo reaktoriaus paleidimo. Tai galėjo įvykti dėl didesnės įvairovės skilusių organinių junginių.

3.2.3. Tyrimas, siekiant nustatyti optimalią teršalų išbuavimo trukmę kombinuotoje POBAA sistemoje

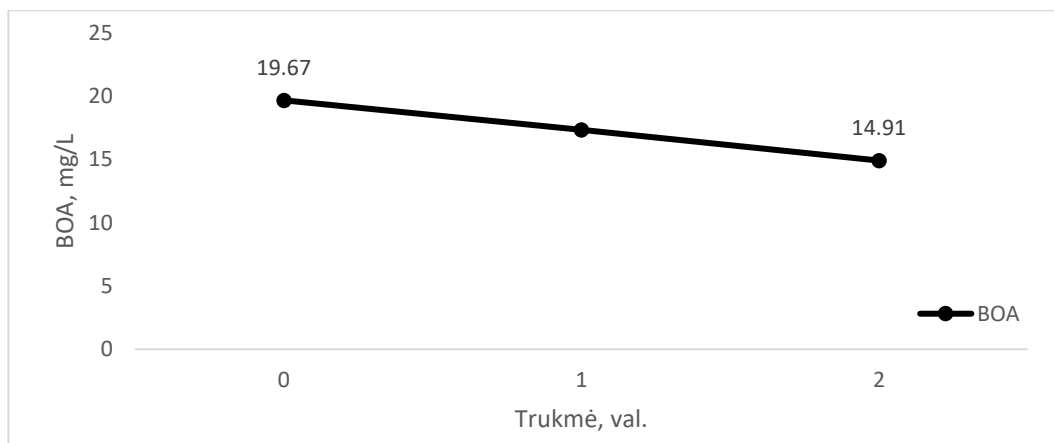
Šio tyrimo metu buvo atliekami periodinio veikimo eksperimentai, kuomet atitinkamais laiko momentais buvo imami bandiniai ir stebimas BOA ir farmacinių medžiagų koncentracijos kitimas (mažėjimas) BAA reaktoriuje bėgant laikui. Tyrimai buvo atlikti esant 24 ir 8 valandų ciklui.



23 pav. BOA šalinimo kinetika BAA kombinuotoje sistemoje per 24 valandų esantį ciklą

Pastebėta, jog ozonavimo metu yra mineralizuojama apie 10.1% bendrosios organinės anglies užterštame vandenyje. Prasidėjus vandens valymui BAA reaktoriuje prasidėjo greitas BOA mineralizacijos procesas, kuris ties 4 - 8 valandomis pradėjo tapti nebe toks efektyvus, t.y. toliau buvo pastebimas tik nedidelis koncentracijos sumažėjimas per laiko vienetą. Iš to galime daryti išvadą, jog BAA reaktorius spėja dalinai išvalyti visus ištirpusius organinius junginius per trumpesnę laiko tarpą, nei kad naudojome, ir didesnę organinių medžiagų dalis yra pašalinama pirmosiomis eksperimento valandomis. Po vandens valymo ciklo, BOA šalinimo efektyvumas siekė 50,6%.

Kadangi yra būtina nustatyti vandens valymo efektyvumą esant mažesnei sulaikymo trukmei BAA reaktoriuje, todėl pasirinkome trumpesnę vandens valymo ciklą. Atliekant 8 valandų užteršto vandens valymo ciklą, visos sąlygos yra vienodos kaip ir anksčiau vykdyto tyrimo.

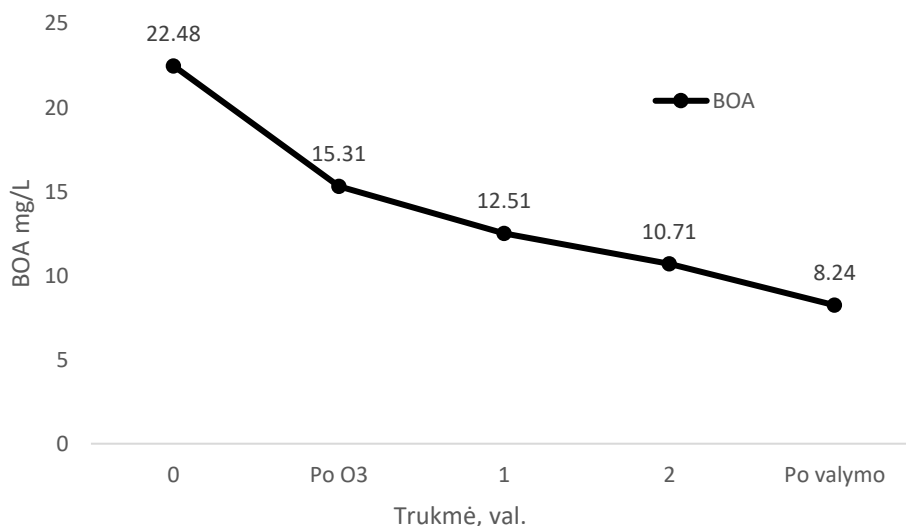


24 pav. BOA šalinimo kinetika O_3 + BAA kombinuotoje sistemoje per 8 valandų esantį ciklą.

Atlikus tyrimus, buvo pastebėta, jog valymas naudojant 24 valandų ciklą yra ženkliai per ilgas, kadangi sistema pasiekia 44 % BOA šalinimo efektyvumą jau po 4 valandų.

3.2.4. BOA šalinimo efektyvumas POBAA naudojant ozonavimui deguonies srautą

Norint POBAA sistemą padaryti dar labiau efektyvesne BOA šalinimo atžvilgiu, galima ženkliai padidinti ištirpusio ozono koncentraciją pirminio nuotekų apdorojimo ozonuoju metu. Tyrimui atlikti, vietoj oro srauto naudotas 1 L/min deguonies srautas. Ozonavimas vykdytas 10 minučių. Išmatuoti ištirpusio vandenyje ozono koncentracijos nepavyko, kadangi Indigo dažų metodas išmatuoja tik nedideles vertes.

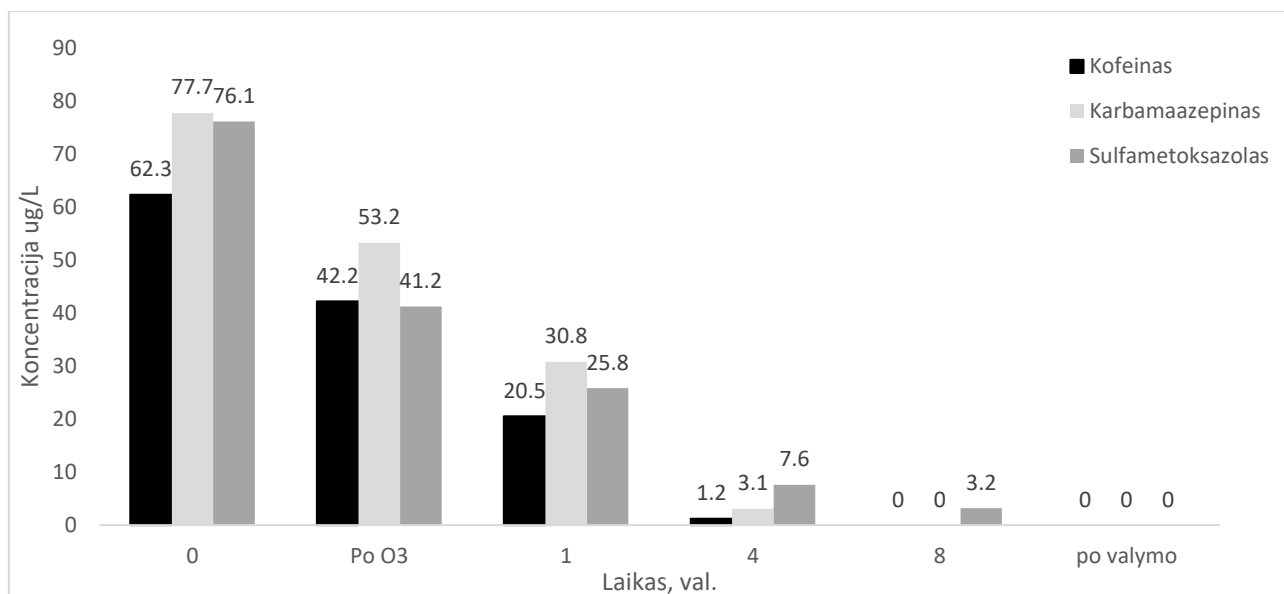


25 pav. BOA šalinimo kinetika naudojant ozonavimą deguonimi per 8 valandų valymo ciklą

Vertinant rezultatus matoma, jog jau po ozonavimo etapo buvo pasiektas 32% BOA šalinimo efektyvumas. BAA reaktoriuje BOA šalinimas taip pat vyko labai efektyviai, kadangi jau po 2 valandų gauti rezultatai buvo lygūs, kaip ankstesniuose atliktuose tyrimuose po 4 valandų trukmės biologinio apdorojimo proceso. Po valymo pasiektas 64% efektyvumas, tai reiškia, jog šiuo eksperimento metu mineralizavosi dar sunkiau skylantys organiniai junginiai.

3.2.5. Farmacinių medžiagų koncentracijų nustatymo tyrimas

Taip pat, kai POBAA sistemoje buvo naudojamas 24 valandų ciklas, buvo imami bandiniai matuoti ištirpusiems farmaciniams junginiams. Bandymo sąlygos yra tokios pačios, kaip ir matuojant BOA.



26 pav. Farmacinių junginių kofeino, karbamazepino ir sulfametoksazolio šalinimo efektyvumas POBAA reaktoriuje

Iš rezultatų matome, jog *karbamazepino* koncentracija po 4 valandų sumažėjo iki 3,1 ug/L, o tai yra 96,4 %. Po 8 valandų valymo, išvalytame vandenyje farmacinės medžiagos nebuvo aptikta Po ozonavimo, karbamazepino koncentracija sumažėjo 36%. Valymo ciklo pabaigoje buvo pasiektas 100% išvalymo efektyvumas.

Kofeinas yra lengvai biodeguojantis farmacinis junginys, todėl jis galėjo būti pašalinamas vien biodegradacijos pagalba. Kofeino atveju, buvo pasiektas 100% išvalymo efektyvumas vandens valymo cikle, ir po 8 valandų valymo, išvalytame vandenyje farmacinės medžiagos nebuvo aptikta. Tai reiškia, jog kofeinas visiškai mineralizavosi. Ozonavimas tik paspartino mineralizaciją, kadangi prieš BAA reaktorių buvo pasiektas 33,3 % kofeino pašalinimo efektyvumas.

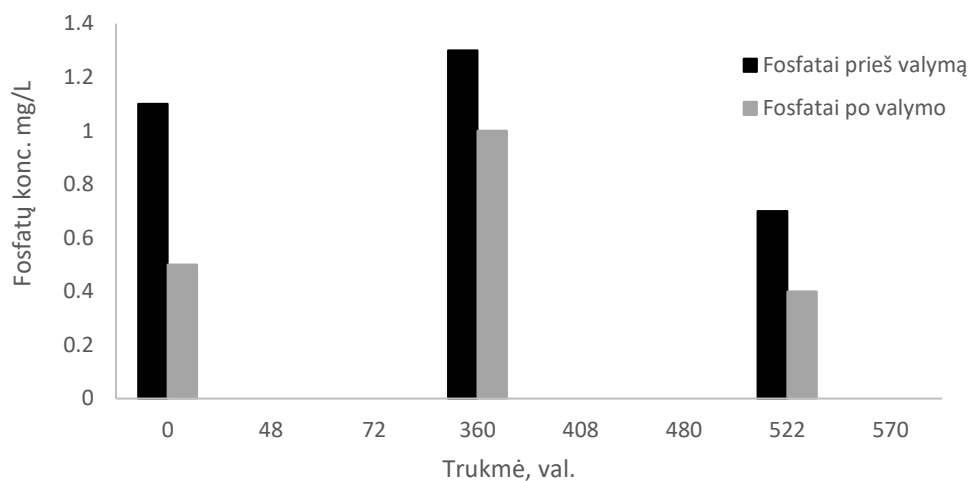
Antibiotikas *sulfametoksazolas*, taip pat visiškai mineralizavosi iš sistemos po vandens valymo ciklo, nors pastebėta, kad tai yra vienintelis farmacinis junginys, kuris buvo aptinkamas po 8 valandų valymo. Po ozonavimo, buvo pasiektas 46% valymo efektyvumas, kas reiškia, jog iš visų medikamentų labiausiai ozonavimas prisidėjo prie sulfametoksazolo pašalinimo iš sistemos.

Išmatuoti *triklozano* šalinimo efektyvumo nepavyko dėl analitinės aparatūros ir analizės metodo nesklaidumų, todėl rezultatų negalima pristatyti.

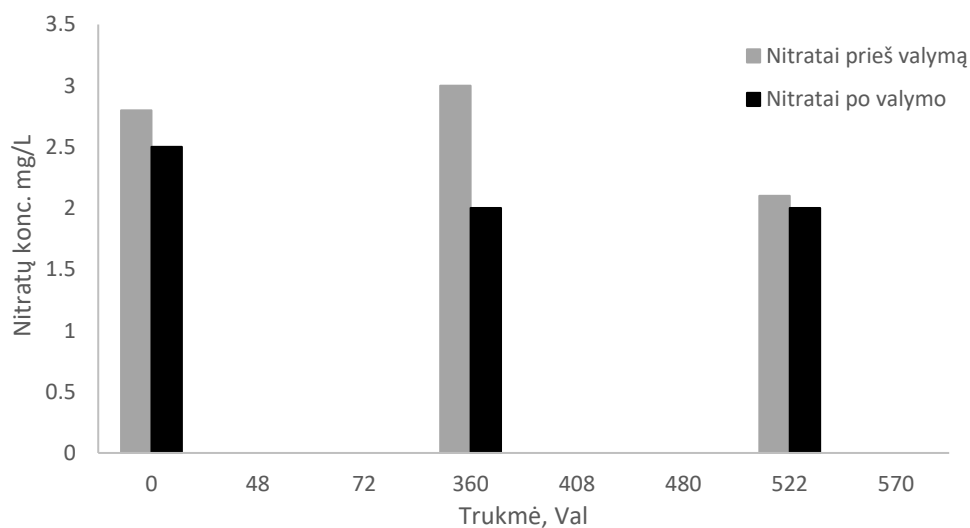
Atlikus šį tyrimą iš gautų rezultatų galime teigti, jog POBAA technologija yra tikrai efektyvi šalinant farmacinius junginius. Kadangi visi matuoti farmaciniai junginiai pasišalino per gana trumpą laiką.

3.2.6. Fosfatų ir nitratų išvalymo efektyvumo tyrimai

BAA reaktoriaus privalumas yra tas, jog kartu su organinėmis medžiagomis yra šalinamas ir fosforas bei azotas. Tyrimo metu buvo atliktos ir šių parametru analizės. Nustatytos nedidelės nitratų ir fosfatų koncentracijos išvalytame vandenyje: 2 - 2,5 ir 0,4 - 1,0 atitinkamai. Šie vandenyje esančio fosforo ir azoto kiekiai yra mažesni nei reikalaujama higienos normose. Efektyvesniam azoto šalinimui reikia užtikrinti anoksines sąlygas kuomet išjunginama aeracija, tuomet vyktų denitrifikacija.[66]



27 pav. Fosfatų koncentracijos kitimas iš BAA reaktoriaus ištekančiame valytame vandenyje

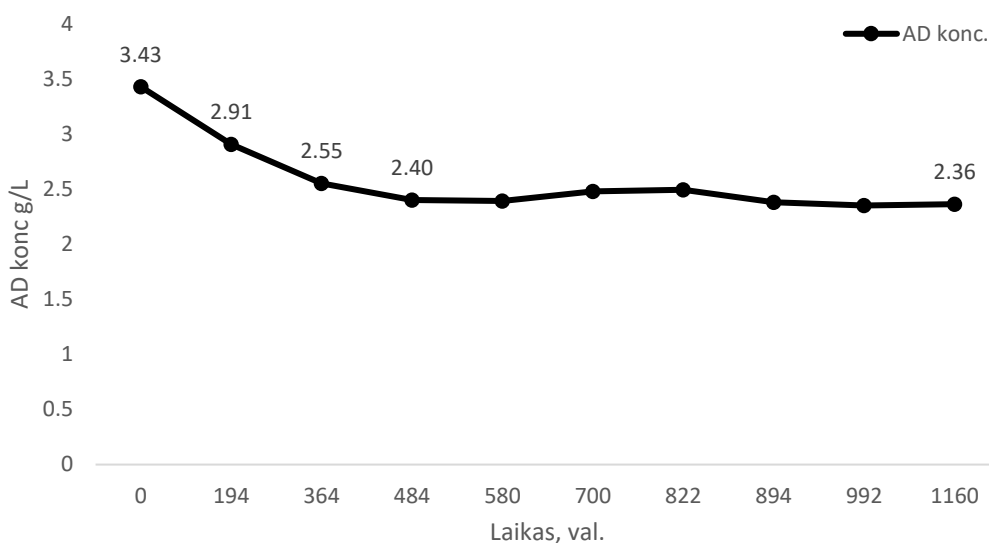


28 pav. Nitratų koncentracijos kitimas iš BAA reaktoriaus ištekančiame valytame vandenyje

3.2.7. Aktyvaus dumblo koncentracijos kitimas BAA reaktoriuje

Norint užtikrinti efektyvų POBAA sistemos veikimą, vienas iš pagrindinių rodiklių yra aktyviojo dumblo koncentracija esanti BAA reaktoriuje. Visų tyrimų metu buvo siekiama pradinę koncentraciją palaikyti 3-4 g/L ribose. Tokio lygio koncentracijos pilnai pakanka reaktoriaus veikimui ir bioplevelės su aktyvinta anglimi sudarymui. Kaip ir buvo minėta ankstesniuose

rezultatuose išlaikyti tokią koncentraciją yra labai sudėtinga, kadangi nuotekose yra labai mažas teršalų kiekis, todėl būtina mažinti nuotekų kontaktavimo laiką su BAA reaktoriumi.



29 pav. Aktyvaus dumblo koncentracijos kitimas BAA reaktoriuje

Iš grafiko matome, jog aktyvaus dumblo koncentracija tyrimo pradžioje buvo 3,43 g/l. Vykstant vandens valymo procesui ir sistemos adaptacijai, aktyvaus dumblo koncentracija sumažėjo nuo 3,43 g/l iki 2,364 g/l. Taip galėjo įvykti dėl sąlyginai mažos aktyvaus dumblo apkrovos organinėmis medžiagomis, todėl jis degradavo, taip buvo mažas dumblo prieaugis. Tokia pati tendencija buvo pastebėta kitų mokslininkų atlikto tyrimo metu, kuomet pastebėta, jog aktyviojo dumblo koncentracija ženkliai sumažėjo trūkstam maistinių medžiagų užterštame vandenyje [67]. Tačiau, net jei ir dumblo koncentracija yra maža, jame gali augti specialiam nuotekų tipui pritaikę mikroorganizmai, kurie aktyviai šalins pačius aktualiausius nuotekų teršalus.

3.2.8. Aktyviosios anglies porėtumo ir paviršiaus ploto nustatymas

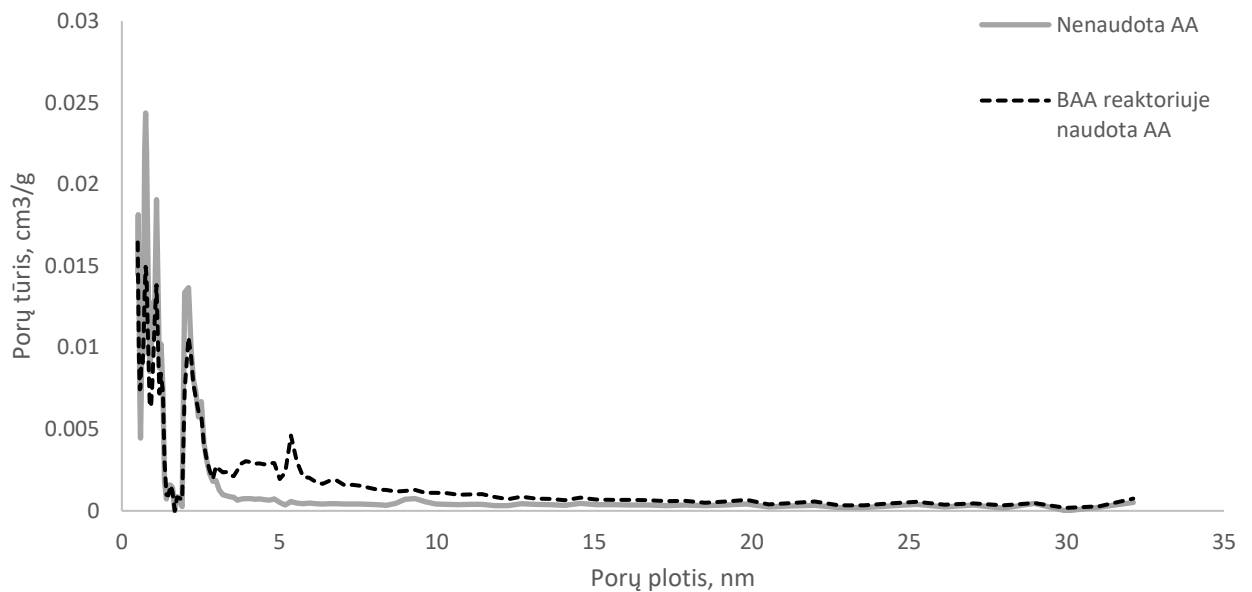
Vienas iš svarbiausių aktyvintos anglies parametrų yra savitasis paviršiaus plotas. Kuo jis didesnis, tuo didesnę koncentraciją galima adsorbuoti farmacinių junginių, taip pat atsiranda galimybė aktyviojo dumblo mikroorganizmams susikurti didesnes kolonijas, kadangi tai yra patogi vieta joms augti [68]. Paruoštiems aktyviosios anglies bandiniams buvo atlikta BET analizė buvo atlikta nenaudotai ir reaktoriuje esančiai aktyviajai angliai.

Nenaudota aktyvioji anglis: 1451.818 m²/g

POBAA reaktoriuje naudota aktyvioji anglis: 1123.843 m²/g

Gautuose rezultatuose matome, jog nenaudotoje aktyviojoje anglyje yra didesnis paviršiaus plotas. Tai galime pagrįsti mikroorganizmais, kurie yra prisitvirtinę adsorbento porose, jie užima dalį paviršiaus ploto esančio aktyvintoje anglyje. Literatūros šaltinyje minima, jog naudojant aktyvintą anglį BAA reaktoriuje, aktyvintos anglies paviršiaus plotas sumažėja apie 15-30 % [67]. BET analizės metu buvo nustatyta, jog porėtumas sumažėjo 14%

Aktyvintos anglies porėtumas yra svarbus, nes kuo didesnis mikroporų kiekis (>2nm) , tuo efektyvesnis yra organinių junginių (įskaitant ir farmacinius) šalinimo efektyvumas. Porų tūrio pasiskirstymas, pagal tūrį pavaizduota 30 paveikslė:

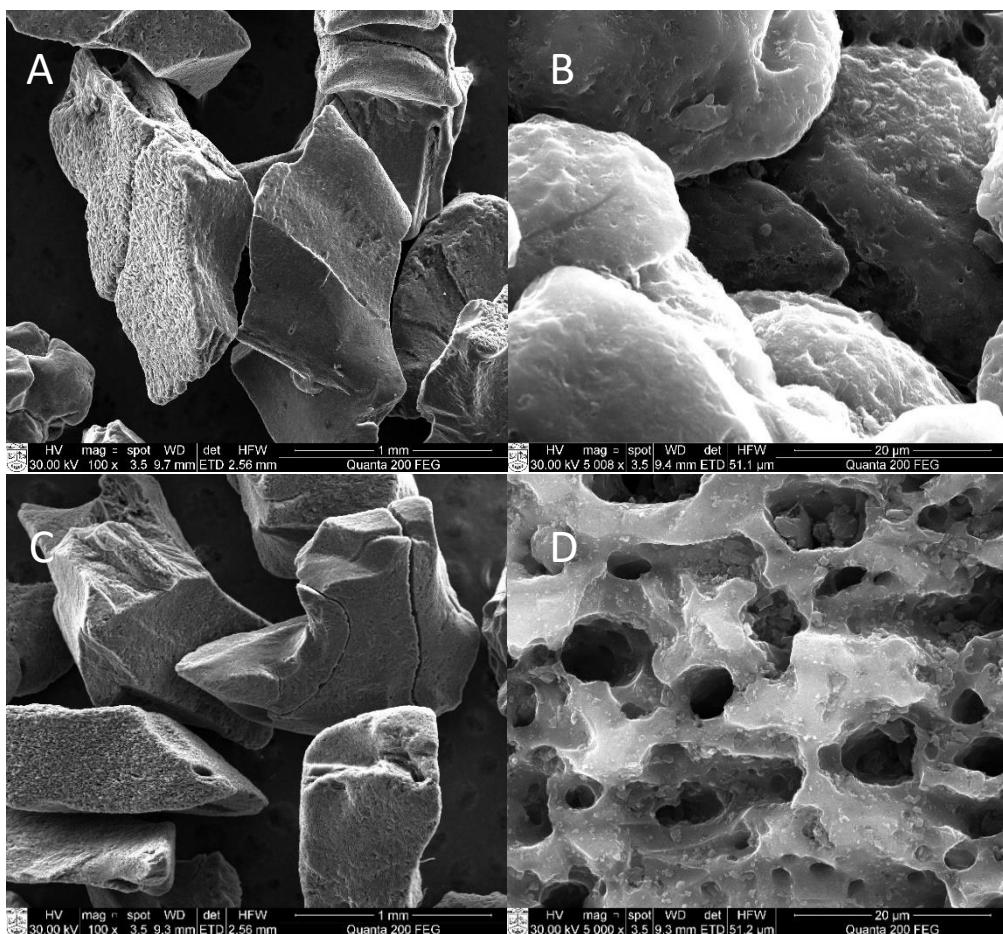


30 pav. Porų tūrio pasiskirstymas pagal diametrą nenaudotoje ir BAA reaktoriuje naudotoje aktyvintoje anglyje

Iš gautų rezultatų matome porų pločio pasiskirstymą, pagal porų turi. Visoje aktyvintoje anglyje didžiausią porų tūrį sudaro mikroporos, todėl šio tipo aktyvinta anglis, efektyviai šalina farmacinius junginius ir didina aktyviojo dumblo mikroorganizmų kolonijų kiekį. Iš gautų rezultatų pastebėta, jog didesnis porų tūris yra nenaudotoje aktyvintoje anglyje. Tai yra dėl to, jog aktyvintoje anglyje esančios porose yra prisikaupusių organinių junginių ir mikroorganizmų kolonijų, kurios skirtos šalinti specifiniams teršalams esančiuose užterštame vandenyje.

3.2.9. Morfolginiai aktyvintosios anglies paviršiaus tyrimai

Atlikus SEM analizę galime morfologiškai įvertinti aktyvintosios anglies paviršių. Labai gerai matoma, ar anglis yra naudota, ir ar ant aktyvintosios anglies paviršiaus formuojasi bioplėvelė, kuri atsakinga už porų bioregeneraciją.



Paveikslas Nr.31 Atliktos SEM analizės nuotraukos: A, B BAA reaktoriuje esanti anglis. C, D nenaudota aktyvinta anglis

Atlikus aktyvintos anglies kuri buvo naudota mūsų tyrimuose BAA reaktoriuje SEM analizę, iš karto matome didelius skirtumus. (žr. pav.16, A) nuotraukoje anglies paviršius padengtas plonu sluoksniu, kuris taip suaktyvina visą farmacinių junginių valymo procesą. Taip pat padidinus 5000 kartus, nebematome porų, jose yra, kuris auga, vykdo valymo procesą ir atlieka regeneracija, kuri neleidžia aktyvintajai angliai taip greitai prarasti sorbcinių savybių (Pav.16, B)

Taip pat buvo atlikta ir nenaudotos aktyvintos anglies analizė, iš nuotraukų labai aiškiai matosi porų struktūra ir tai, jog nėra prikibusios bioplevelės. Pirmoji nuotrauka (Pav.16, C) yra padidinta 100 kartų, todėl aiškiai matyti aktyvintos anglies struktūra. Antroje nuotraukoje (Pav.16, D) aktyvinta anglis padidinta 5000 kartų. Joje kuo puikiau matosi poros, kuriose gali prikibti ir augti.

Išvados

1. Atlikus mokslinę literatūros analizę nustatyta, jog pažangiosios oksidacijos, biodegradacijos ir adsorbcijos metodų kombinacija yra efektyvus metodas siekiant sunkiai bioskaidžioms farmacinėms medžiagoms šalinti.
2. Atlikti paruošiamieji tyrimai skirti POBAA reaktoriaus efektyvumo padidinimui. Nustatytos šios, optimalios POBAA reaktoriuje naudotinos sąlygos: ištirpusio ozono koncentracija 0,48 mg/L, aktyvintos anglies koncentracija 20 g/L, aktyviojo dumblo koncentracija 4 g/L.
3. Sukonstruotas automatizuotas POBAA reaktoriaus maketas, tinkantis atlikti visus numatytus pažangiosios oksidacijos, adsorbcijos ir biodegradacijos ir jų kombinacijų tyrimus.
4. Ištirtas POBAA sistemos efektyvumas, įvertinant organinių medžiagų, įskaitant farmacines, šalinimą iš vandens. BOA šalinimo efektyvumas esant 24 val. ciklui pasiekė 50,6 % efektyvumą, o naudojant 8 val. valymo ciklą pašalinimo efektyvumas pasiekė 44 %. Farmaciniai junginiai, kofeinas ir karbamazepinas buvo pašalinti iš sistemos nepraėjus 8 val. BAA reaktoriaus valymo ciklui. Po vandens valymo ciklo farmacinio junginio sulfametoksazolo taip pat sistemoje nebuvo aptikta.
5. Atlikti aktyvintos anglies porėtumo, porų pasiskirstymo ir morfologiniai tyrimai. Savitasis paviršiaus plotas nenaudojtoje aktyvintoje anglyje yra 1451,8 m²/g, POBAA reaktoriuje naudojtoje aktyvintoje anglyje savitasis paviršiaus plotas 1123,8 m²/g. Naudojamoje aktyvintoje anglyje porų tūris sumažėjo 14%. Morfologiniai tyrimai parodė jog POBAA reaktoriuje prie aktyvintos anglies yra prisijungusi bioplevelė.

Literatūros sąrašas

1. Azuma, T., Otomo, K., Kunitou, M., Shimizu, M., Hosomaru, K., Mikata, S., Mino, Y., & Hayashi, T. (2019). Removal of pharmaceuticals in water by introduction of ozonated microbubbles. *Separation and Purification Technology*, 212(September 2018), 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.059>
2. Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1225–1234. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>
3. Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
4. Zemann, M., Majewsky, M., & Wolf, L. (2016). Chemosphere Accumulation of pharmaceuticals in groundwater under arid climate conditions e Results from unsaturated column experiments. *Chemosphere*, 154, 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.136>
5. Mohan, B., Be, J., Scheringer, M., Bharat, G. K., Whitehead, P. G., Klánová, J., & Nizzetto, L. (2019). Science of the Total Environment Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals , personal care products , and arti fi cial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River. 646, 1459–1467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>
6. Bex, L. M., Toccalino, P. L., Belitz, K., Foreman, W. T., & Furlong, E. T. (2019). Hormones and Pharmaceuticals in Groundwater Used As a Source of Drinking Water Across the United States. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05592>
7. Vulliet, E., & Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159(10), 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
8. Martínez-Alcalá, I., Pellicer-Martínez, F., & Fernández-López, C. (2018). Pharmaceutical grey water footprint: Accounting, influence of wastewater treatment plants and implications of the reuse. *Water Research*, 135, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.033>
9. Brodin, T., Piovano, S., Fick, J., Klaminder, J., Heynen, M., & Jonsson, M. (2014). Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656). <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0580>
10. Semerjian, L., Shanableh, A., Semreen, M. H., & Samarai, M. (2018). Human health risk assessment of pharmaceuticals in treated wastewater reused for non-potable applications in Sharjah, United Arab Emirates. *Environment International*, 121(August), 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.08.048>
11. Christou, A., Karaolia, P., Hapeshi, E., Michael, C., & Fatta-kassinos, D. (2017). Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil , uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment. *Water Research*, 109, 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.033>

12. Deo, R. P. (2014). Pharmaceuticals in the Surface Water of the USA: A Review. *Current Environmental Health Reports*, 1(2), 113–122. <https://doi.org/10.1007/s40572-014-0015-y>
13. Publishing, I. W. A., & Science, W. (2017). Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP , Sweden Christian Baresel , Jonas Malmborg , Mats Ek and Robert Sehlén. 2017–2024. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.045>
14. Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *The Science of the Total Environment*, 586, 265—283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>
15. Drillia, P., Dokianakis, S. N., Fountoulakis, M. S., Kornaros, M., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (2005). On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.009>
16. Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
17. Ying, G. G., & Kookana, R. S. (2007). Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environment International*, 33(2), 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.008>
18. Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., & Fan, Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44(2), 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>
19. Larcher, S., & Yargeau, V. (2012). Biodegradation of sulfamethoxazole: Current knowledge and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96(2), 309–318. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4326-3>
20. Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., & Weemaes, M. (2018). Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. *Science of the Total Environment*, 636, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>
21. Mita, L., Grumiro, L., Rossi, S., Bianco, C., Defez, R., Gallo, P., Mita, D. G., & Diano, N. (2015). Bisphenol A removal by a *Pseudomonas aeruginosa* immobilized on granular activated carbon and operating in a fluidized bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 291, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.072>
22. Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J Environ Manage.* 2018;219:189-207. doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103
23. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
24. Azuma, T., Otomo, K., Kunitou, M., Shimizu, M., Hosomaru, K., Mikata, S., Mino, Y., & Hayashi, T. (2019). Removal of pharmaceuticals in water by introduction of ozonated microbubbles. *Separation and Purification Technology*, 212(September 2018), 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.059>

25. Publishing, I. W. A., & Science, W. (2017). Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP , Sweden Christian Baresel , Jonas Malmborg , Mats Ek and Robert Sehlén. 2017–2024. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.045>
26. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Radovnikovic, A. (2003). Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water: A kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 103(3), 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.001>
27. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Radovnikovic, A. (2003). Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water: A kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 103(3), 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.001>
28. Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemo, M. (2014). *Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment*. 27–47. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>
29. Fernández, R. L., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Le-Clech, P. (2014). Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). *Separation and Purification Technology*, 127, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.031>
30. Yang, L., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42(13), 3480–3488. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023>
31. Ganzenko, O., Oturan, N., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2015). Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. *Separation and Purification Technology*, 156, 987–995. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.055>
32. Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Bermond, A. (2015). Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15), 11513–11525. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4345-6>
33. Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., & Weemaes, M. (2018). Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. *Science of the Total Environment*, 636, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>
34. Jafarinejad S. (2017). Activated sludge combined with powdered activated carbon (PACT process) for the petroleum industry wastewater treatment: A review. *Chemistry International*, 3(4), 268–277. www.bosaljournals/chemint/editorci@bosajournals.com
35. Karamah, E. F., Leonita, S., & Bismo, S. (2018). Phenols removal using ozonation-adsorption with granular activated carbon (GAC) in rotating packed bed reactor. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299(1), 0–7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012094>
36. Ek, M., Baresel, C., Magnér, J., Bergström, R., & Harding, M. (2014). Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. *Water Science and Technology*, 69(11), 2372–2380. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.172>
37. Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., & Alberti, A. (2012). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 148(1), 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.009>

38. Zhou, Y., Chen, L., Lu, P., Tang, X., & Lu, J. (2011). Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent. *Separation and Purification Technology*, *81*(2), 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.026>
39. Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., & Gajda-Schrantz, K. (2014). Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. *Science of the Total Environment*, *472*, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.119>
40. Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *387*(4), 1225–1234. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>
41. Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *The Science of the Total Environment*, *586*, 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>
42. Reungoat, J., Escher, B. I., Macova, M., Argaud, F. X., Gernjak, W., & Keller, J. (2012). Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, *46*(3), 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>
43. Ibn Abdul Hamid, K., Sanciolo, P., Gray, S., Duke, M., & Muthukumar, S. (2017). Impact of ozonation and biological activated carbon filtration on ceramic membrane fouling. *Water Research*, *126*, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.012>
44. Li, G., Ben, W., Ye, H., Zhang, D., & Qiang, Z. (2018). Performance of ozonation and biological activated carbon in eliminating sulfonamides and sulfonamide-resistant bacteria: A pilot-scale study. *Chemical Engineering Journal*, *341*(February), 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.035>
45. Reungoat, J., Escher, B. I., Macova, M., Argaud, F. X., Gernjak, W., & Keller, J. (2012). Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, *46*(3), 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>
46. Mita, L., Grumiro, L., Rossi, S., Bianco, C., Defez, R., Gallo, P., Mita, D. G., & Diano, N. (2015). Bisphenol A removal by a *Pseudomonas aeruginosa* immobilized on granular activated carbon and operating in a fluidized bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *291*, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.072>
47. Pramanik, B. K., Kajol, A., Suja, F., & Md Zain, S. (2017). Effect of biological and coagulation pre-treatments to control organic and biofouling potential components of ultrafiltration membrane in the treatment of lake water. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *38*(5), 579–587. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1202330>
48. Im, D., Nakada, N., Fukuma, Y., & Tanaka, H. (2019). Effects of the inclusion of biological activated carbon on membrane fouling in combined process of ozonation, coagulation and ceramic membrane filtration for water reclamation. *Chemosphere*, *220*, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.071>
49. Im, D., Nakada, N., Fukuma, Y., & Tanaka, H. (2019). Effects of the inclusion of biological activated carbon on membrane fouling in combined process of ozonation, coagulation and ceramic membrane filtration for water reclamation. *Chemosphere*, *220*, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.071>
50. Ghernaout, D., & Elboughdiri, N. (2019). Water Reuse: Emerging Contaminants Elimination—Progress and Trends. *OALib*, *06*(12), 1–9. <https://doi.org/10.4236/oalib.1105981>

51. Mita, L., Grumiro, L., Rossi, S., Bianco, C., Defez, R., Gallo, P., Mita, D. G., & Diano, N. (2015). Bisphenol A removal by a *Pseudomonas aeruginosa* immobilized on granular activated carbon and operating in a fluidized bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *291*, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.072>
 52. Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., & Weemaes, M. (2018). Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. *Science of the Total Environment*, *636*, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>
 53. Kosaka, K., Iwatani, A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K., & Akiba, M. (2018). Removal of haloacetamides and their precursors at water purification plants applying ozone/biological activated carbon treatment. *Chemosphere*, *198*, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.093>
 54. Elovitz, M. S., Von Gunten, U., & Kaiser, H. P. (2000). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. *Ozone: Science and Engineering*, *22*(2), 123–150. <https://doi.org/10.1080/01919510008547216>
 55. Pooi, C. K., Loka, V., & Ng, H. Y. (2019). Treatment and hybrid modeling of domestic reverse osmosis concentrate using biological activated carbon. *Desalination*, *468*(July), 114047. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.06.013>
 56. He, K., Asada, Y., Echigo, S., & Itoh, S. (2020). Biodegradation of pharmaceuticals and personal care products in the sequential combination of activated sludge treatment and soil aquifer treatment. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *41*(3), 378–388. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1499810>
 57. Mohan, S. V., Rao, N. C., Prasad, K. K., & Sarma, P. N. (2005). Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. *Process Biochemistry*, *40*(8), 2849–2857. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.027>
 58. de Matos, L. P., Costa, P. F., Moreira, M., Gomes, P. C. S., de Queiroz Silva, S., Gurgel, L. V. A., & Teixeira, M. C. (2018). Simultaneous removal of sulfate and arsenic using immobilized non-traditional SRB mixed culture and alternative low-cost carbon sources. *Chemical Engineering Journal*, *334*(November 2017), 1630–1641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.035>
 59. Seib, M. D., Berg, K. J., & Zitomer, D. H. (2016). Low energy anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, *514*, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.007>
 60. Ahmad, M. F., & Yaacob, N. S. (2020). A Research Paper: Royal Belum Soils Dissolved Organic Matters and Bacterial Community Profiling Via Shotgun Metagenomics Approach. Postgraduate Research Symposium - January 2020, 1(1). Retrieved from <http://ojs.journals.unisel.edu.my/index.php/prsj20/article/view/91>
 61. Seib, M. D., Berg, K. J., & Zitomer, D. H. (2016). Low energy anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, *514*, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.007>
-

62. Maqbool, T., Cho, J., & Hur, J. (2018). Changes in spectroscopic signatures in soluble microbial products of activated sludge under different osmotic stress conditions. *Bioresource Technology*, 255(January), 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.113>
63. Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y., & Sudo, R. (1998). Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 19(2), 213–221. <https://doi.org/10.1080/09593331908616673>
64. Jamali, N. S., Dzul Rashidi, N. F., Jahim, J. M., O-Thong, S., Jehlee, A., & Engliman, N. S. (2019). Thermophilic biohydrogen production from palm oil mill effluent: Effect of immobilized cells on granular activated carbon in fluidized bed reactor. *Food and Bioprocess Technology*, 117, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.07.012>
65. Seib, M. D., Berg, K. J., & Zitomer, D. H. (2016). Low energy anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 514, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.007>
66. Komorowska-Kaufman, M., Majcherek, H., & Klaczyński, E. (2006). Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. *Process Biochemistry*, 41(5), 1015–1021. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.11.001>
67. Hamza, R. A., Sheng, Z., Iorhemen, O. T., Zaghoul, M. S., & Tay, J. H. (2018). Impact of food-to-microorganisms ratio on the stability of aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater. *Water Research*, 147, 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.061>
68. Al-Qodah, Z., & Shawabkeh, R. (2009). Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1), 127–136. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000100012>