



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Jonas Jankauskas

**Sinergetinis fotokatalizės poveikis naudojant neterminę plazmą vandens
valymo technologijoje**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Viktoras Račys

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJOS KATEDRA

**Sinergetinis fotokatalizės poveikis naudojant neterminę plazmą vandens
valymo technologijoje**

Baigiamasis magistro projektas
Studijų programos pavadinimas (kodas 621H17001)

Konsultantas

Dokt. Martynas Tichonovas

Vadovas

Doc. dr. Viktoras Račys

2015.06

Recenzentas

Doc. dr. Dalia Jankūnaitė

2015.06

Projektą atliko

Jonas Jankauskas

2015.06

KAUNAS, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Jonas Jankauskas

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Sinergetinis fotokatalizės poveikis naudojant neterminę plazmą vandens valymo technologijoje“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 15 m. birželio _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Jono Jankausko** baigiamasis projektas tema „Sinergetinis fotokatalizės poveikis naudojant neterminę plazmą vandens valymo technologijoje“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o 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)

Jankauskas, J. A synergistic effect of photocatalysis on the non-thermal plasma water treatment technology. *Master thesis / supervisor doc.* dr. Viktoras Račys; Kaunas University of Technology. Faculty of Chemical Technology. Environmental Technology Department.

Kaunas, 2015. 49 psl.

SUMMARY

Waste water contaminated with macromolecular organic pollutants and their treatment is one of the most concerning environmental problems. Various technologies are used for treatment such as biological treatment or precipitation, although these processes generate sludge which must be appropriately treated after or these methods are ineffective. This study used artificially manufactured synthetic wastewater - methylene blue solution. Methylene blue was chosen for several reasons - wide use, color and non-easy degradation. For these synthetic wastewater degradation research a pilot photo-catalyst and the DBD reactor system were designed. Selected TiO₂ catalysts were coated on the substrate - the glass tubes and stainless steel sheets. In this study the synthetic wastewater and treated wastewater were used. Wastewater treatment efficiency was measured using different configurations: O₃, O₃ / UV, O₃ / UV / TiO₂, UV / TiO₂. Decrease of methylene blue concentration and chemical oxygen consumption were chosen for efficiency determination. The DBD reactor ozone yield were from 1.87 to 3.99 mg/L at power range from 22.7 to 81.6 W. The maximum up to 70 % efficiency measured by UV/VIS spectrophotometry analysis for treated synthetic methylene blue waste water were achieved using glass based catalyst–ozone–UV system and 40 % by COD analysis while using only ozone treated synthetic waste water the 30 % efficiency by COD were achieved.

Based on this study results a higher DBD system efficiency were evident while using ozonizing together with photo-catalyst.

The work carried out under the project MIP-024/2014 "Synergistic DBD plasma modification technology for industrial wastewater treatment" „SINERGOPLAS“

Special thanks.

I would like to thank PhD student Martynas Tichonovas for direct help, pation and transfered experience.

Jankauskas, J. Sinergetinis fotokatalizės poveikis naudojant neterminę plazmą vandens valymo technologijoje. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Viktoras Račys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Aplinkosaugos technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 49 psl.

SANTRAUKA

Nuotekos užterštos stambiamolekuliniiais organiniais teršalais ir tinkamas jų apdorojimas yra viena iš didžiausių aplinkosauginių problemų. Jų valymui gali būti panaudotos įvairios technologijos, pvz. biologinis apdorojimas, nusodinimas, tačiau šių procesų metu susidaro dumblai kuriuos reikia vėl atitinkamai apdoroti arba šie procesai yra neefektyvūs. Šiame tyrime, kaip pavyzdinės nuotekos buvo naudotos specialiai pagamintos sintetinės nuotekos - t.y. metileno mėlio tirpalas. Metileno mėlis buvo pasirinktas dėl kelių priežasčių - plataus naudojimo, spalvotas, sunkiai skaidomas. Šioms sintetinėms nuotekoms apdoroti buvo sukonstruota pilotinė fotokatalizės ir DBI reaktorių sistema. Parinktas TiO_2 katalizatorius, parinkti substratai ant kurių bus padengiamas katalizatorius - tai stiklo vamzdeliai ir nerūdijančio plieno skardelės. Tyrimų metu naudotos neapdorotos ir apdorotos sintetinės nuotekos. Nuotekų valymo efektyvumas buvo nustatomas esant skirtingoms konfigūracijoms O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$, UV/TiO_2 . Atlikti tyrimai nustatant metileno mėlio koncentracijos sumažėjimą, cheminio deguonies suvartojimo sumažėjimą. Nustatyti DBI reaktoriaus parametrai esant galingumui (22,7 – 81,6 W), nustatyta ozono išeiga - 1,87 – 3,99 mg/L. Gautas maksimalus sistemos efektyvumas esant stiklo pagrindo katalizatoriaus - ozono - UV sistemai, kuris siekė 70 % pagal UV/VIS analizę valant apdorotas sintetines metileno mėlio nuotekas; ir 40 % pagal ChDS analizę, kuomet naudojant tik ozoną apdorotoms sintetinėms nuotekoms valyti buvo pasiektas 30 % efektyvumas (pagal ChDS). Tyrimo metu pastebėta, kad veikiant ozonavimui ir fotokatalizei kartu gaunamas didesnis sistemos darbo efektyvumas.

Magistro tiriamojo darbo metu buvo dirbama projekto MIP-024/2014 "Sinergetinis DBI plazmos technologijos modifikavimas pramoninių nuotekų valymui" „SINERGOPLAS“ rėmuose.

Padėka.

Atskirai noriu padėkoju doktorantui Martynui Tichonovui už tiesioginę pagalbą, kantrybę ir perduotą patirtį.

Turinys

ĮVADAS.....	10
1 LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1 Sintetinių tekstilės dažų naudojimas.....	12
1.1.1 Dažančios medžiagos	12
1.1.2 Tekstilės pramonės nuotekų pavojingumas.....	13
1.1.3 Tekstilės pramonės nuotekų nukenksminimas	13
1.2 Fotokatalizė	15
1.2.1 Fotokatalizinis ozonavimas	15
1.2.2 Fotokatalizatoriai.....	16
1.2.3 Katalizatoriaus padengimas ant skirtingų paviršių.....	17
1.2.4 Katalizatoriaus padengimo būdai	17
1.2.5 Šviesos šaltiniai katalizei	18
1.2.6 Katalizės reaktoriai.....	19
1.2.7 Fotokatalizę įtakojantys faktoriai	20
1.3 Literatūrinės dalies apibendrinimas.....	21
2 METODINĖ DALIS	23
2.1 Darbo metodologija	23
2.2 Pilotinė nuotekų valymo įranga.....	23
2.3 Pilotinių tyrimų metodika.....	24
2.4 Sintetinių nuotekų modelis	25
2.5 Ozono nustatymas dujinėje fazėje	26
2.6 Sintetinių dažų koncentracijos nustatymas UV/VIS metodu	28
2.7 Cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) nustatymas:.....	29
2.8 Katalizatorių su stiklo pagrindu paruošimas	30
2.9 Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu paruošimas	30

2.10	Elektrinių parametų matavimas Lissajous metodu.....	31
3	EKSPERIMENTINĖ DALIS	33
3.1	DBI reaktoriaus galios matavimai	33
3.2	Ozono koncentracijos nustatymas	34
3.3	Pagamintų katalizatorių efektyvumo nustatymas naudojant sintetines dažų nuotekas.	35
3.3.1	Šviesos absorbcijos maksimumo radimas	35
3.3.2	Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo nustatymas	35
3.3.3	Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo nustatymas	36
3.3.4	Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo nustatymas naudojant apskaidytas sintetines nuotekas	38
3.3.5	Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo nustatymas naudojant apskaidytas sintetines nuotekas.....	39
3.3.6Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo tyrimas esant skirtingoms konfigūracijoms `	40
3.3.7	Sintetinių nuotekų skaidumo kinetinis tyrimas įvertinant ChDS.	41
3.3.8	Iš dalies apdorotų sintetinių nuotekų skaidumo kinetinis tyrimas įvertinant ChDS.	42
3.3.9	Energetinių sąnaudų skaičiavimas	44
	IŠVADOS.....	45
	LITERATŪRA.....	47

LENTELĖS

1 lentelė. Įvairių metodų privalumai ir trūkumai [5].....	14
2 lentelė. Sintetinio vandens ruošimui naudotos medžiagos.....	25
3 lentelė. Ozono susidarymo parametrai	35

PAVEIKSLAI

1 pav. Šviesos adsorbcija [21].....	19
2 pav. Reaktorių tipai [22].....	20
3 pav. DBI įrenginio schema.....	24
4 pav. Metileno mėlio struktūrinė formulė.....	26
5 pav. ChDS mėginių kiuvetės	29
6 pav. Katalizatorių baterijos	30
7 pav. Elektroforezės nusodinimo principas	31
8 pav. DBI galios priklausomybė nuo valdiklio galios	33
9 pav. Aukštos įtampos generavimo efektyvumas priklausomai nuo DBI galios.....	34
10 pav. Ozono susidarymo parametrai	35
11 pav. Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo įvertinimas	36
12 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas	37
13 pav. Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo įvertinimas naudojant sintetines apskaidytas nuotekas	38
14 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas naudojant sintetines apskaidytas nuotekas.....	39
15 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas priklausomai nuo konfigūracijos	41
16 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas skaidant neapdorotas nuotekas.....	42
17 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas skaidant apdorotas nuotekas	43

IVADAS

Kasdien į mus supančią aplinką yra išmetami milžiniški kiekiai atliekų. Išmetamos atliekos gali būti skirtingų būsenų - skysčiai, kietos atliekos arba dujinės medžiagos. Prie šios taršos prisideda kiekvienas gamybos sektorius. Ne išimtis yra ir tekstilės pramonė. Per metus yra pagaminama apie 450000 tonų įvairių dažų ir 11 procentų nuo šio kiekio yra prarandama nuotekų pavidalu. Šios tekstilės pramonės nuotekos turi aukštus užterštumo rodiklius, tokius kaip bendras organinės anglies kiekis (TOC), biocheminis deguonies suvartojimas (BDS), cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), skendinčios medžiagos, druskingumas, spalva, platus pH (5-12) diapazonas. BDS/ChDS santykis svyruoja nuo 0,2 iki 0,5 ir rodo, kad šios nuotekos turi didelę dalį mikroorganizmų neskaidomos organinės medžiagos [2].

Šių nuotekų apdorojimui gali būti panaudojama įvairūs būdai:

- Cheminis apdorojimas
- Oksidaciniai procesai
- Ozonavimas
- Fotokatalizė
- Elektro - koaguliacija
- Biologinis apdorojimas
- Membraninė filtracija
- Adsorbicija

Tačiau panaudojant vieną ar kitą procesą galima rasti tiek privalumų, tiek ir trūkumų. Pavyzdžiui, naudojant biologinį apdorojimą susidaro papildomas dumblo prieaugis ir ne visas nuotekas užterštas organiniais junginiais pavyksta efektyviai išvalyti. Ozonavimas nėra efektyvus nes dalis teršalų yra suskaidoma iki tarpinių produktų tokių kaip karboksirūgštys, kurių tolimesnėse reakcijose nebeskaido. Naudojant fotokatalizę galima apdoroti nuotekas kuriose yra platus spektras organinių teršalų, tačiau šis metodas nėra efektyvus dėl ilgo tokių nuotekų apdorojimo ir dėl to išaugančios apdorojimo kainos, todėl apjungus kelias technologijas galima gauti efektyvius nuotekų valymo metodus.

Didžioji dalis šiuo metu atliekamų tyrimų yra vykdoma su milteliniais katalizatoriais, kurių rezultatų praktinis panaudojimas komplikotas. Mūsų darbe sukonstruotas paviršius, kurio kombinacijos gali būti keičiamos (kiekis, atstumas iki šviesos šaltinio).

Hipotezė: DBI nuotekų pilotinis valymo įrenginio veikimas gali būti optimizuotas, panaudojant UV spinduliuotę ir katalizines dangas.

Darbo tikslas: iširti fotokatalizės (UV spinduliuotės ir katalizatoriaus) įtaką DBI tekstilės nuotekų valymo įrenginio efektyvumui.

Darbo objektas: nuotekos užterštos sunkiai skaidžiais organiniais junginiais.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę, parinkti tinkamiausią katalizatorių fotokatalizės procesui, jo gamybos technologiją ir jį pagaminti;
2. Įvertinti katalizatoriaus efektyvumą priklausomai nuo paviršių ant kurių jis padengtas, tai pat dengiamo paviršiaus ploto, atstumo iki šviesos šaltinio;
3. Įvertinti fotokatalizės efektyvumą bendrai pažangiosios oksidacijos sistemai;
4. Palyginti energijos sąnaudas naudojant skirtingas teršalų šalinimo technologijas: naudojant tik DBI sistemą arba naudojant DBI ir fotokatalizę sistemą.

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Sintetinių tekstilės dažų naudojimas

1.1.1 Dažančios medžiagos

Dažai, kurie yra naudojami tekstilės pramonėje dažniausiai yra sintetiniai. Pagrindiniai šaltiniai iš kurių gaunami šie sintetiniai dažai yra bitumo ir naftos pagrindu pagrįsti tarpiniai produktai. Šie dažai būna įvairių formų: milteliai, granulės, pasta ar skystis. Kaip ir visose pramonės šakose taip ir tekstilėje yra kuriami ir tyrinėjami nauji dažai, kurie pasižymėtų atsparumu aplinkos poveikiui, išblukimui, tai pat pasižymėtų spalvingumu ir platesnėmis spalvinėmis gamomis. Gali būti kelios tekstilės organinių dažų klasifikavimo sistemos. Organiniai dažai gali būti klasifikuojami pagal cheminę struktūrą, spalvą ir taikymo metodą [1].

Pagal cheminę struktūrą dažai gali būti klasifikuojami:

- Akridino;
- Nitro;
- Chinono;
- Arilmetano;
- Diazo;
- Indolo;
- Tiazolo;
- Ksanteno ir kt.

Tai pat gali būti dažų industrinis klasifikavimas (naudojami dažai priklauso nuo dažomosios medžiagos):

- Rūgštiniai;
- Azoiniai;
- Baziniai;
- Tiesioginiai;
- Dispersiniai;
- Chemiškai aktyvūs;
- Sieros;
- Oksidaciniai;
- Ėsdiklio tipo dažai;
- Optinis/Fluorescenciniai dažai;

- Tirpinantys;
- Kūbiniai dažai.

1.1.2 Tekstilės pramonės nuotekų pavojingumas

Pagrindiniai dažai pasižymi intensyvia spalva tai pat esant ir mažoms koncentracijoms jie aiškiai matomi. Sudėtingi dažai savo sudėtyje gali turėti įvairių priedų tokių kaip chromas, kuris yra kancerogenas. Azo dažams skylant susidaro įvairūs junginiai tokie kaip aminai, kurie yra pavojingi. Reaguojantys dažai – tirpūs vandenyje ir 5–10 % nuo viso jų kiekio, kuris patenka į dažymo vonią, yra pašalinama kaip nuotekos, kurios pasižymi intensyvia spalva ir sukelia rimtas problemas aplinkoje. Papildomai reaguojantys dažai, būdami chemiškai stabilūs ir turintys mažą biodegradacijos laipsnį, tikėtina nebus sulaikyti naudojant tradicinius valymo įrenginius, tokiu būdu jų pašalinimas yra labai svarbus ir tuo pačiu komplikotas. Dažai yra naudojami įvairiose pramonės šakose tekstilės, popieriaus, plastikų, kosmetinių priemonių. Tekstilės pramonė yra vienas iš sektorių kuriame susidaro didžiausių skystų nutekamųjų vandenų kiekiai, kurie turi savyje dažus ir kurie nebūna užfiksuoti dažomoje medžiagoje. Nuotekos iš tekstilės pramonės šakų paprastai turi platų pH verčių diapazoną, taip pat pasižymi aukštu biocheminio ir cheminio deguonies suvartojimo rodikliu, bei spalvų ivairove. Šios nuotekos sukelia paviršinių vandenų nudažymą, dėl šios priežasties vandens telkiniai atkreipia visuomenės dėmesį, sumažina šviesos pralaidumą dėl ko sulėtėja fotosintezės procesai [2].

1.1.3 Tekstilės pramonės nuotekų nukenksminimas

Gali būti naudojami skirtingi tekstilės nuotekų apdorojimo – nukenksminimo būdai:

- Biologinis, paremtas panašiu procesu, kuris vyksta gamtoje. Šiuo metodu yra naudojami mikroorganizmai, kurie organines medžiagas naudoja kaip maisto, energijos šaltinį. Biologinis apdorojimas gali vykti esant skirtingoms sąlygoms ir yra skirstomas į aerobinį ir anaerobinį. Pagrindinis šių dviejų procesų skirtumas tas, kad skiriasi deguonies koncentracija: aerobinio proceso metu reikia palaikyti >2 g/L, o anaerobinio proceso metu $<0,5$ g/L [3] [4].
 - Koguliacija ir flokuliacija – naudojama pašalinti organines medžiagas. Šis būdas paremtas nusodinimu ir yra plačiai naudojamas dėl savo paprastumo ir nesudėtingumo. Šio proceso metu nuotekos sumaišomos su koaguliantu ir paliekamos tam tikrą laiką sureaguoti. Dažų molekulės sukimba į stambesnes grupes ir gali nusėsti, o nuskaidrėjęs vanduo yra išleidžiamas [3].
 - Adsorbicija ant granuliuotos aktyviosios anglies. Kadangi jau senai žinoma kad anglis – geras adsorbentas, nanaudojamas įvairių nuotekų valymui, todėl gali būti panaudojamas valant ir tekstilės nuotekas. Prieš naudojant šį būdą privalu nuotekas prafiltruoti arba iš dalies teršalus išsėdinti, nes jų neapdorojus stambios teršalių dalelės gali užkimšti adsorbicines kolonėles [3] [4].

- Elektrocheminių procesų metu nuotekos cirkuliuoja elektrolitinėje celėje su geležies elektrodais. Veikiant elektros laukui dalis dažų dėl juos veikiančios elektroindukcinės sąveikos nusėda ant elektrodo ir taip gali būti pašalinami [4].

- Oksidacijai gali būti naudojami įvairūs oksidatoriai, tokie kaip Fentono reagentas, vandenilio peroksidas, ozonas. Šio metodo esmė yra ta, jog dažus veikiant stipriais oksidatoriais susidaro galutiniai produktai tokie kaip anglies dvideginis ir vanduo [3].

- Membraniniai procesai taip pat yra naudojami nuotekų filtravimui. Jų metu nuotekos yra leidžiamos per tam tikro dydžio membranas kurios turi standartizuotą akutės, tarpelio dydį ir taip dažai yra atskiriami nuo vandens. Priklausomai nuo membranų porų dydžio gali būti skirstoma į nanofiltraciją, ultrafiltraciją, mikrofiltraciją [3].

- Atvirkštinis osmoso procesui naudojamos atvirkštinio osmoso membranos [3] [4].

1 lentelė. Įvairių metodų privalumai ir trūkumai [5]

Metodas	Privalumai	Trūkumai
Cheminis apdorojimas	Efektyvus, paprastas	Reikalingos papildomos medžiagos
Oksidaciniai procesai	Paprastumas	Reikia papildomų aktyvatorių
Fentono reagentas	Patvarus	Susidaro dumblas
Ozonavimas	Ozonas yra dujinėje formoje ir nepadidina atliekų kiekio	Trumpas pusperiodis
Fotokatalizė	Nesusidaro dumblo ir veiksmingas	Susiformuoja šalutiniai produktai
Elektro koguliacija	Nėra išlaidų chemikalams ir nesusidaro dumblo	Didelis srautas sumažina efektyvumą
Biologinis apdorojimas	Paprastas, nebrangus	Neefektyvus, reikalingi dideli reaktoriai
Adsorbicija aktyvintąja anglimi	Geras pašalinimas įvairių dažų	Brangus
Membraninė filtracija	Pašalina visų tipų dažus	Susidaro koncentruotas dumblas
Jonų mainų	Regeneracija neprarandama adsorbento	Nėra efektyvus visiems dažams

Kaip matyti 1 lentelėje, kiekvienas iš metodų turi savo privalumų ir trūkumų. Pvz. naudojant biologinį apdorojimą gali būti nepasiektas reikalingas efektyvumas, naudojant ozoną tai pat ne visi junginiai suskaidomi, nusodinimo metu susidaro papildomas dumblas kurį tai pat reikia vienaip ar kitaip apdoroti. Galima išskirti pažangiosios oksidacijos metodus tokius kaip ozonavimas bei

fotokatalizė kurie yra vieni iš perspektyviausių organinių teršalų skaidymo būdų. Naudojant ozonavimo ir fotokatalizės kombinaciją galima pasiekti aukštą efektyvumą. Veikiant kartu jie skaido labai plačią gamą organinių teršalų, nesusidaro papildomo dumblo, kuriuo reiktų apdoroti.

1.2 Fotokatalizė

Dėl galimybės generuoti OH· radikalus, kurie pasižymi stipriomis oksidacinėmis savybėmis fotokatalizė gali būti priskirta prie pažangiosios oksidacijos metodų. Tačiau šis procesas gali vykti, o OH· radikalai gali būti generuojami tik tada, kai sistemoje yra oksidatorių arba katalizatorių. Fotokatalizė gali būti skirstoma į homogeninę arba heterogeninę. Heterogeninės fotokatalizės atveju katalizatoriai būna sumaišyti su tirpalu, jie jame būna laisvi miltelių pavidalu (suspensija). Homogeninės fotokatalizės atveju yra dvifazės sistemos (H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV). Fotokatalizinė reakcija prasideda, kuomet katalizatorius yra apšviečiamas tam tikro bangos ilgio šviesa ir gauna tam tikrą energijos kiekį (kvantą). Tokiu atveju absorbuota šviesa turi didesnę energiją negu katalizatoriaus tarp sluoksninė energija ir elektronai iš valentinio sluoksnio migruoja į laidumo sluoksnį, šio proceso metu formuojasi teigiamai įkrautos skylės valentiniame sluoksnyje. Skylės valentiniame sluoksnyje gali reaguoti su absorbuotu vandeniu suformuojant hidroksilo radikalus, elektronai laidumo sluoksnyje gali redukuoti absorbuotą deguonį suformuojant peroksido radikalo anijonus kurie tolesnėse reakcijose suformuoja OH· radikalus [6 - 10] .

Tačiau fotokatalizė, nors ir skaido labai plačią gamą teršalų, visišką jų suskaidymas yra ilgas procesas ir dėl to nėra ekonomiškąs. Dėl minėtų priežasčių gali būti naudojami keli pažangiosios oksidacijos procesai apjungti į vieną. Vienas iš metodų kuris galėtų turėti teigiamą efektą fotokatalizei yra ozonavimas. Nors ozonas yra gan efektyvus, teršalų gama kuriuos jis visiškai suskaido yra siauresnė, ir naudojant vient tik jį, tam tikrais atvejais pakankamas išvalymo efektyvumas gali būti nepasiektas. Todėl apjungiant šias dvi technologijas teršalų skaidymo efektyvumas didesnis.

1.2.1 Fotokatalizinis ozonavimas

Fotokatalizinis oksidavimas ir ozonavimas yra perspektyviausia apdorojimo technologija iš pažangiųjų oksidacijos metodų. Pažangiosios oksidacijos principas yra tas, jog jos metu generuojami reakingi laisvieji radikalai. Aišku, kad dviejų ar daugiau pažangiųjų oksidacijų kombinacija padidina teršalų skaidymo efektyvumą. Naudojant katalizatorius ozonas gali generuoti OH· radikalus formuojantis ozonido radikalui (O₃⁻) absorbciniame sluoksnyje.



Susiformavę O_3^- radikalai reaguoja su H^+ esančiais tirpale susiformuoja HO_3 radikalai kurie skyla į O_2 ir $HO\cdot$:



Neesant ozono, ištirpęs O_2 gali pasiimti laidumo sluoksnio elektronus taip generuodamas O_2^- radikalus, kuris gali suformuoti $HO_2\cdot$ radikalus.



Tačiau lyginant su HO_3 radikalais šis negali suformuoti $HO\cdot$ radikalų sekančioje reakcijoje, reakcijos vyksta taip:

(7)



Matyti kad šiam mechanizmui reikalingi trys elektronai norint gauti $HO\cdot$ radikalą, o esant O_3 , reikalingas tik vienas elektronas norint pasiekti tą patį rezultatą. Dėl šios priežasties naudojant ozoną gaunamas didesnis fotokatalizės efektyvumas nei naudojant deguonį [11 - 15].

1.2.2 Fotokatalizatoriai

Fotokatalizatoriai, tai medžiagos kurios gavę tam tikrą energijos kiekį jas apšviečiant, gali inicijuoti chemines reakcijas jose nedalyvaujant. Idealus katalizatorius turi būti:

1. Optiškai stabilus.
2. Chemiškai ir biologiškai inertiškas.
3. Prieinamas ir nebrangus.
4. Reaktingas po to kai yra sužadinamas šviesos spinduliuotės.

Labiausiai paplitę katalizatoriai – TiO_2 , ZrO_2 , CdS , Fe_2O_3 . Vis dėlto, dažniausiai tyrimuose naudojamas TiO_2 . Šis katalizatorius yra toks populiarus nes nėra brangus, pasižymi dideliu efektyvumu, nėra toksiškas, inertiškas. Titanas – ketvirtas pagal paplitimą metalas pasaulyje (dažniau randami aliuminis, geležis ir magnis) ir devintas elementas pagal paplitimą (apie 0,63 procento žemės plutoje) jis buvo atrastas 1791 metais Anglijoje. Vienas iš jo junginių yra titano dioksidas, kuris gali būti kaip katalizatorius jį sužadinant ultravioletine spinduliuote. TiO_2 yra apibūdinamas kaip fotoinduktyvus junginys gamtoje sutinkamas trijų skirtingų tipų:

- Rutilo;
- Anatazo;
- Brokito.

Sohrabi et. al (2008) tyrime buvo tyrinėjamas fotokatalizės efektyvumas skaidant Direct Red 23 dažus naudojant keletą skirtingų katalizatorių. Buvo naudoti šie katalizatoriai: TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO . Didžiausias efektyvumas pasiektas naudojant TiO_2 katalizatorių, o pasiektas koncentracijos sumažėjimas – daugiau nei 90 % po 60 min.

Mano et al. (2015) tyrime buvo tyrinėjamas skirtingų katalizatorių efektyvumas. Buvo nustatyta, jog didžiausias efektyvumas gaunamas naudojant TiO_2 katalizatorių.

1.2.3 Katalizatoriaus padengimas ant skirtingų paviršių

Vienas iš svarbiausių pasiruošimo darbų – katalizatoriaus užnešimas ant skirtingų substratų. Nuo šio proceso efektyvumo ir kokybės priklauso visos fotokatalizės efektyvumas. Netinkamai katalizatoriumi padengus tam tikrą medžiagą gali būti sumažintas paviršiaus plotas, dėl ko susidarys mažiau hidroksilo radikalų ir mažiau adsorbuosis vandens molekulių. Substratas ant kurio užnešta katalizatorius turi atitikti keletą kriterijų [18]:

1. Pasižymėti stipria adhezija;
2. Būti inertiškas vykstant reakcijoms;
3. Turėti didelį paviršiaus plotą;
4. Turėti stiprią adsorbciją.

Teigiama, jog fotokatalizės efektyvumas dėl imobilizuoto katalizatoriaus mažėja (apie 5 – 6 kartus). Tai vyksta dėl jonų difuzijos iš substrato, ant kurio yra padengtas katalizatorius. Pagrindinis dalykas, dėl ko katalizatoriai užnešami ant substratų yra tas, kad sunku atskirti jei jie bus miltelinės formos, reikės filtracijos įrenginių, kas įtakoja papildomus kaštus valant tekstilės nuotekas. Pagrindiniai substratai ant kurių užnešamas katalizatorius būna stiklas, kvarcas, nerūdijantis plienas ir plastikas. Jie gali būti užnešami ant tinklelių, vientisų plokštelių, arba vamzdžio dalies. Naudojant išvardintas medžiagas gali atsirasti tam tikras katijonų judėjimas iš jų, TiO_2 sluoksnį pvz. Na^+ ir Si^+ jonų iš stiklo ir Fe^{3+} ir Cr^{3+} iš nerūdijančio plieno. Dėl šio judėjimo gali atsirasti mažesnis katalizatoriaus našumas ir sumažėti organinių junginių oksidacijos bei mineralizacijos greitis. Teigiama, jog kvarcas lyginant su plienu ir stiklu yra inertiškiausia medžiaga todėl tarp jo nevyksta jokie jonų mainai su katalizatoriumi [19].

1.2.4 Katalizatoriaus padengimo būdai

Gali būti naudojami skirtingi katalizatoriaus dengimo būdai [18]:

Pakeistas terminis apdorojimas – šis metodas dažniausiai vykdomas metaliniuose autoklavuose su teflono perskyrimais. Proceso metu kontroliuojama temperatūra turi būti mažesnė negu 200 laipsnių

ir slėgis mažesnis negu 10 MPa. Panaudojant šį metodą vyksta procesai (kristalų augimas, kristalų transformacijos fazės keitimasis) susiję su katalizatoriaus kristalais.

Šiluminis apdorojimo metodas – lydymas. Jis dažniausiai naudojamas dengiant katalizatorius ant stiklo substratų, nes tokiu būdu gali būti naudojama aukštesnė kalcinavimo temperatūra ir gaunama maža aglomeracija. Jau paruošti katalizatoriaus milteliai sumaišomi su lakiu skysčiu, tai gali būti metanolis ar etanolis, homogenizuojama. Substratas panardinamas į mišinį ir nudžiovinamas, ši procedūra kartojama keletą kartų. Galiausiai jis padengiamas katalizatoriumi, dedamas į krosnį ir kaitinamas apie 2 valandas 400 -550 laipsnių temperatūroje [20].

Sol – gel metodas paprastas, efektyvus, ir, dėl poringumo bei homogeniškumo, plačiai naudojamas daugelio katalizatorių padengimui. Jis naudojamas dengiant ZrO_2 , $SrTiO_3$, ZnO , WO_3 , TiO_2 katalizatoriais. Šis metodas apima hidrolizės ir polikondensacijos reakcijas, kurių metu susiformuoja oksidų dangos.

Sausas drėgnas fizinis nusodinimas labai panašus į pakeistą terminį metodą, tačiau dažniau naudojamas dengiant katalizatorius ant keramikinių dangų. Šio proceso metu gali būti naudojamas didesnis slėgis ir temperatūra. Jis yra pranašesnis nes galima lengviau kontroliuoti kristalų dydį, mažesnę aglomeraciją.

Cheminio nusėdinimo garais esmė – katalizatorius ant substrato užnešamas dujinėje fazėje. Katalizatoriaus tirpalas pvz. titano tetraizoproksidas yra kaitinamas 80 % ir nešančiųjų dujų, tokių kaip azoto garai pagalba užnešama ant reaktoriuje sudėto substrato. Po šios procedūros paleidžiami vandens garai, vyksta hidrolizės reakcijos ir gaunamos katalizatorių dangos.

Elektroforezės imobilizacijos metu esant elektriniam laukui jonai migruoja ir nusėda ant elektrodo. Tokiu būdu galima kontroliuoti dangos storį. Paruošiama katalizatoriaus suspensija ir supilama į reaktorių kuriame yra du elektrodai. Elektriniame lauke katalizatoriaus dalelės juda link katodo (teigiamo elektrodo), kurį norime padengti.

1.2.5 Šviesos šaltiniai katalizei

Dažniausiai kaip šviesos šaltinis naudojamos žemo slėgio ultravioletinės lempos. Ultravioletinė spinduliuotė skirstoma:

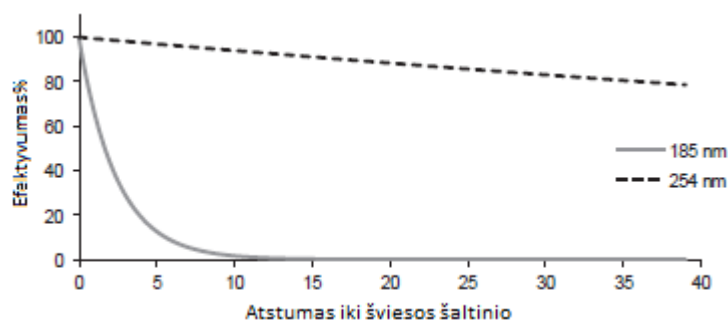
- UV-A (380-315 nm);
- UV-B (315-380 nm);
- UV-C (280-200 nm);
- VUV (200-100 nm);
- Ekstremali spinduliuotė (100-1 nm).



Kad būtų suaktyvintas katalizatorius ir pradėtų vykti rekombinacijos procesai naudojant titano oksido katalizatorių, šviesos bangų ilgis turi būti mažesnis už 387 nm. Dažniausiai naudojamos UV lempos, kurių bangų ilgis 254 nm. Gali būti naudojamos įvairios galios lempos ir reaktoriuje įdiegiama ne viena, o kelios lempos. Tačiau yra pastebima, jog kuo toliau tuo labiau yra pradedama naudoti vakuuminės UV lempos, kurių bangos ilgis 185 nm. VUV lempos gali gaminti hidroksilo radikalus ir iš vandens.



Kai naudojamas vanduo ir VUV lempos, hidroksilo radikalai gali būti generuojami papildomai iš vandens molekulių. Tačiau naudojant VUV lempas 90 % šviesos absorbuojama 5,5 mm vandens sluoksnyje. Naudojant UV lempas šviesos absorbcija mažėja tolygiai ir ne taip staigiai [21].



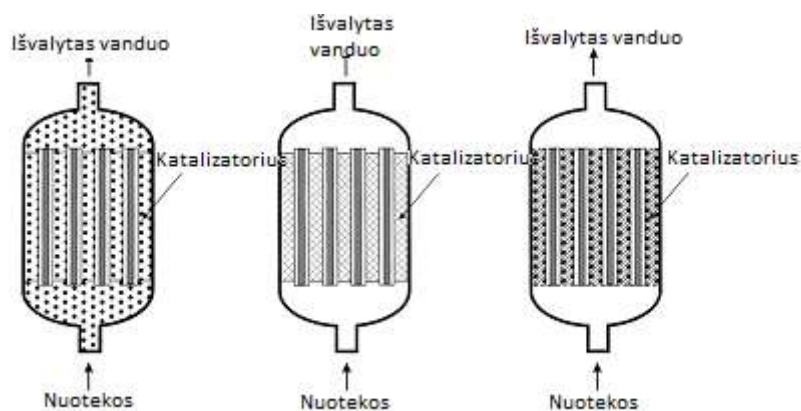
1 pav. Šviesos adsorbpcija [21]

VUV šviesos šaltinių išsivystymas atvėrė naujas galimybes hidroksilo radikalų generavimui. VUV fotokatalizė – palyginti nauja sritis, sulaukianti daug mokslininkų dėmesio. Įvairūs moksliniai tyrimai parodė, kad vandens švitinimas VUV bangomis padidina organinių teršalų degradaciją ir stambesnių natūralių organinių medžiagų irimą. Be to, žemo slėgio gyvsidabrio garo lempų UV emisija (254 nm) tinka vienlaikei vandens dezinfekcijai. Apjungiant VUV lempų ir ozonavimo technologijas pasiekta daug nuostabų keliančių rezultatų ir yra toliau dirbama link šios technologijos pritaikymo, nuotekų valymo sistemose, ateityje. Kombinacija VUV ir ozono, kuris sukuriamas tų pačių VUV lempų, didina oksidaciją ir dezinfekcijos efektyvumą bei pačios sistemos efektyvumą. Kaip matyti 1 paveiksle, žemas VUV šviesos įsiskverbimas yra svarbiausias techninis VUV spinduliavimo apribojimas, tačiau sudėtingi ir neapibrėžti procesai naudojant VUV lempas komplikuoja tyrimų palyginimą skirtinguose moksliniuose darbuose. [21].

1.2.6 Katalizės reaktoriai

Nuotekoms valyti naudojami periodinio arba nuolatinio veikimo reaktoriai. Periodinio veikimo reaktoriuose teršalai yra laikomi ir apdorojami tam tikrą laiką. Po to išvalytos nuotekos išleidžiamos. Nuolatinio veikimo reaktoriuose nuotekos visą laiką pildomas į rezervuarą, iš kurio tiekiamos į fotoreaktorių. Reaktoriuose katalizatorius gali būti padengtas ant reaktoriaus sienelių, užneštas ant

sietelio ir patalpintas reaktoriaus viduje arba miltelių formos, suspensijoje. Kai katalizatorius miltelių formos, turi būti įrengta katalizatoriaus atskyrimo sistema, kad katalizatorius nebūtų išleistas kartu su nuotekomis. Tokiam atskyrimui gali būti panaudotos membranos, tačiau dėl to padidėja slėgio nuostoliai [22].



2 pav. Reaktorių tipai [22].

1.2.7 Fotokatalizę įtakojančys faktoriai

Vandenilio jonų rodiklis (pH) – svarbus veiksnys įtakojančias fotokatalizės efektyvumą. Priklausomai nuo pH vertės keičiasi katalizatoriaus paviršiaus įkrovos dydis. Šarminėje arba rūgštinėje terpėje katalizatoriaus paviršius gali būti protonuotas arba deprotonuotas pagal šias reakcijas:



Taip titano paviršius įsikrauna teigiamai rūgštinėje terpėje ir neigiamai – šarminėje. Titano dioksidas turi didesnę oksidacinę efektyvumą prie mažesnių pH verčių, tačiau jei terpė labai rūgštinė tai taip pat gali sumažinti fotokatalizės efektyvumą [23].

Dažų priedų įtaka

Nuotekose, kurios išleidžiamos iš tekstilės įmonių, aptinkama ne tik sunkiai skaidomų organinių junginių, bet ir kitų medžiagų jonų, tokių kaip Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Cl^- ar persulfato jonai. Jie sumažina nuotekų degradacijos ir mineralizacijos efektyvumą. Kai kurių iš išvardintų jonų įtaką fotokatalizei galima paaiškinti:

Fe^{2+} aktyviausiai reaguoja su fotokatalizės metu pasigaminusiais hidroksilo radikalais.



Po reakcijos gaunami hidroksilo jonai ir hidroksilo radikalų koncentracija sumažėja, dėl ko sumažėja ir organinių junginių skaidymo greitis.

Norint palaikyti tam tikrą pH į dažymo vonias dedama medžiagų, kurios savo sudėtyje turi karbonato arba hidrokarbonato jonų. Šie jonai taip pat reaguoja su hidroksilo radikalais, taip sumažindami jų koncentraciją.



Stiprus oksidacinis reagentas, toks kaip persulfato jonai, taip pat mažina degradacijos efektyvumą, nes adsorbuojasi ant titano dioksido paviršiaus ir dėl sąveikos su elektronais susidaro sulfato radikalas, kuris reaguoja su vandeniu, susidarydamas dar daugiau su hidroksilo radikalais reaguojančių sulfato jonų.



Dažų koncentracija

Teigiama, kad didėjant dažų koncentracijai didėja ir laikas, kurį nuotekos turi išbūti reaktoriuje. Taip yra dėl to, kad daug ultravioletinės spinduliuotės absorbuoja dažų molekulės ir mažiau jos tenka titano dioksido paviršiui [24].

Šviesos intensyvumas

Rezultatai rodo, kad šviesos intensyvumas didėja tolygiai. Nuo 18,8 iki 58,5 W/m² padidėjęs šviesos intensyvumas, dekolorizaciją padidina nuo 25 iki 42 %, o degradaciją – nuo 13 iki 28 %. Nustatyta, kad didėjant šviesos intensyvumui, didėja ir organinių medžiagų mineralizacija. Kuo didesnė energija, tuo daugiau susidaro hidroksilo radikalų, kurie reaguoja su teršalų molekulėmis [24].

1.3 Literatūrinės dalies apibendrinimas

Išanalizavus literatūrą, dėl savo privalumų lyginant su kitais pažangiosios oksidacijos metodais, apžvelgta fotokatalizė. Nuotekų apdorojimui naudojant šį metodą nesusidaro dumblo ir yra skaidoma labai plati organinių junginių gama. Vis dėlto, dėl ilgo skaidymo laiko ir kaštų, šis metodas galėtų būti apjungiamas su kitu pažangiosios oksidacijos metodu – ozonavimu. Ozonavimo ir fotokatalizės kombinacija turi aukštą organiniais junginiais užterštų nuotekų išvalymo laipsnį. Efektyviam fotokatalizės procesui pasirinktas katalizatorius, substratas ant kurio jis bus padengtas ir padengimo būdas.

Lyginant skirtingų katalizatorių efektyvumą (TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, ZnO) dėl didelio efektyvumo, inertiškumo ir sąlyginai žemos kainos pasirinktas TiO₂. Substratai ant kurių bus užneštas katalizatorius – stiklo vamzdeliai ir nerūdijančio plieno skardelės, nors geriausi rezultatai kitų autorių darbuose

naudojant kvarcinį stiklą, tačiau galvojant apie šių įrenginių komercializavimą tai žymiai padidintų įrenginių kainą.

Palyginus skirtingus katalizatoriaus padengimo būdus buvo pasirinkti šiluminis apdorojimo ir elektroforezės imobilizacijos metodai. Šiluminio apdorojimo metodas naudojamas katalizatoriumi padengti stiklo vamzdelius. Jis pasirinktas dėl paprastumo, mažos aglomeracijos ir galimybės kalcinuoti katalizatorius aukštesnėje temperatūroje. Norint gauti homogeniška suspensiją tirpikliu pasirinktas metanolis, o kalcinavimo temperatūra – 500 °C. Katalizatoriaus dengimui ant nerūdijančio plieno plokštelių pasirinktas elektroforezės imobilizacijos metodas. Jis pasirinktas dėl kelių priežasčių: paprastumo dengiant metalus, kontroliuojamo katalizatoriaus storio, tolygaus paviršius padengimo.

2 METODINĖ DALIS

2.1 Darbo metodologija

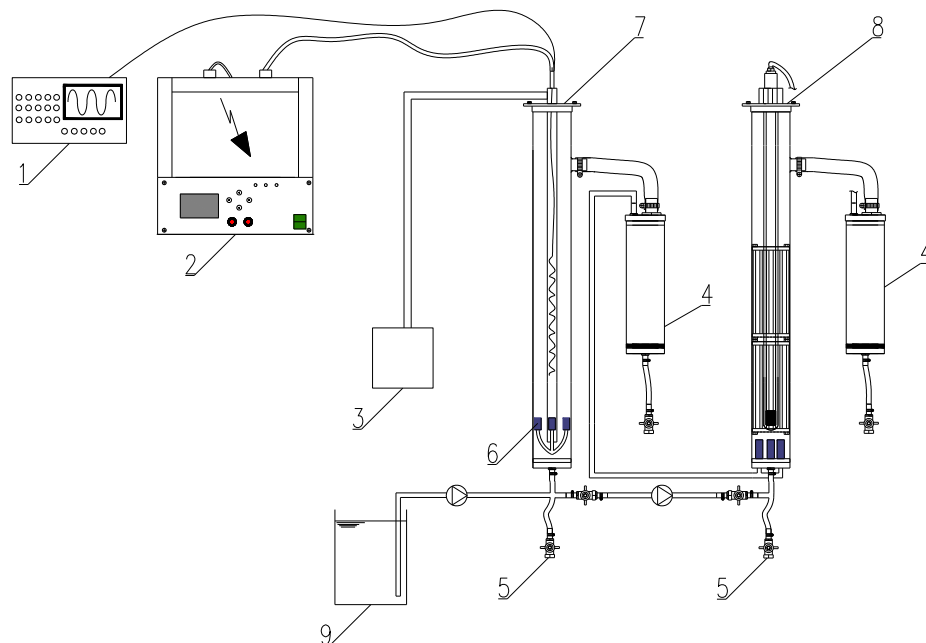
Norint nustatyti pilotinio tekstilės nuotekų valymo įrenginio darbinis parametrus, pagamintų katalizatorių efektyvumą ir ištirti bendros sistemos efektyvumą tekstilės nuotekų valymui, buvo atliekami eksperimentiniai tyrimai, kurių metu gauti kiekybiniai ir kokybiniai rezultatai. Siekiant užtikrinti tyrimo duomenų patikimumą ir atsikartojamumą atliekant kiekvieną eksperimentą buvo atliekami 5 pakartojimai.

Tiriamąjį darbo eksperimentinę dalis atlikta naudojantis šiomis metodikomis ir analizės metodais:

- Pilotinių tyrimų metodika;
- Katalizatorių su stiklo ir nerūdijančio plieno pagrindais paruošimas;
- Jodometrinis metodas ozono koncentracijai nustatyti dujinėje fazėje;
- *Lissajous* figūrų metodas DBI galios matavimams;
- Tekstilės dažų skilimo kinetikos įvertinimas – šviesos absorbcijos (UV/VIS) metodas;
- Organinių junginių nustatymas – šviesos absorbcijos (UV/VIS) metodas;
- Cheminio deguonies suvartojimo analizė (ChDS).

2.2 Pilotinė nuotekų valymo įranga

Eksperimentui atlikti buvo sukonstruotas pilotinis DBI įrenginys, sintetinėms tekstilės nuotekoms apdoroti. Aparatūros vaizdas iš priekio pateiktas 3 pav.:



3 pav. DBI įrenginio schema

Pilotinis įrenginys sukonstruotas iš aliuminio profilių, yra mobilus – gali būti greitai perstumiamas į kitą vietą. Į šią konstrukciją sumontuoti visi sistemos elementai, prireikus kiekvienas įrenginys gali būti lengvai išimamas. Sistema sudaryta iš šių dalių:

- Oro tiekimo sistema. Oras tiekiamas orapūte (3), oro debitas gali būti reguliuojamas reguliatoriumi;
- Aukštos įtampos generatorius. Sudarytas iš valdiklio ir transformatoriaus (2);
- Įtampos matuoklis (1). Reikalingas DBI reaktoriaus energetiniams parametrams išmatuoti;
- DBI reaktorius ir jį supantis reakcijos indas (7);
- Ozono paskirstymo difuzoriai (6);
- UV reaktorius (8) su įmontuota 40W galingumo UV lempa;
- Putojimo slopintuvai (4);
- Mėginių ėmimo taškai (5).
- Nuotekų rezervuaras (9)

Sistemos darbo principas:

Orapūtė tiekia orą į DBI plazmos zoną, kur veikiant stipriam elektriniam laukui, užsidega DBI išlydis. Šio išlydžio zonoje iš ore esančio deguonies susidaro ozonas, esant vandens garams gali susidaryti įvairūs aktyvūs radikalai. Iš azoto ir deguonies tai pat gali susidaryti azoto oksidai. DBI plazma susidaro 4 mm. tarpelyje tarp dviejų reaktoriuje esančių vamzdelių. Pirmasis – centrinis aukštos įtampos elektrodas, pagamintas iš 10 mm išorinio skersmens stiklinio vamzdelio ir užpildytas 10 g/L koncentracijos NaCl tirpalu. Jį supantis išorinis elektrodas pagamintas iš 16 mm vidinio skersmens kvarcinio, UV spinduliams laidaus vamzdelio. Įžemintas varinis strypas įmerktas į valomą vandenį. Valomas vanduo tai pat atlieka ir reaktoriaus aušinimo funkciją. Ozono ir oro mišinys išpučiamas į valomą vandenį naudojant keramikinius difuzorius (6). Pats DBI reaktorius įmontuotas į reakcijos indą (7), kuris pagamintas iš stiklinio vamzdžio (išorinis skersmuo 80 mm, o ilgis 600 mm). Iš pirmojo reaktoriaus išeinančios dujos išmetamos pro vamzdį ir patenka į UV reaktorių (8). Tokiu atveju, jei valomos nuotekos turi putojančių savybių, šias putas sulaiko putų slopintuvai ir neleidžia joms patekti į oro tiekimo sistemą. Nepanaudotas ozonas difuzoriais paskirstomas antrajame UV reaktoriuje, kuriame gali būti įrengti ir fotokatalizatoriai.

2.3 Pilotinių tyrimų metodika

Atliktą eksperimentą galima skirstyti į dvi dalis:

1. DBI reaktoriaus darbinių parametru, bei jo efektyvumo pasirinktų teršalų skaidymui nustatymas;
2. Fotokatalizės elementų įtakos DBI reaktoriaus efektyvumui nustatymas;

Pirmojoje tyrimų dalyje buvo nustatyti dirbančio DBI reaktoriaus parametrai – DBI galia esant tam tikroms valdiklio galioms ir ozono koncentracija, iš reaktoriaus išeinančiose dujose. Įvertinant gautus pirminių tyrimų rezultatus, parinktos optimalios sąlygos, kurios buvo naudojamos tolimesniuose tyrimuose.

Antrojoje tyrimų dalyje naudojamas antrasis reaktorius, kuriame įmontuojami katalizatoriai. Naudojant įvairias eksperimentų sąlygas, tokias kaip UV/O₃, UV/TiO₂ ir UV/TiO₂/O₃, nustatomi teršalų skaidymo efektyvumai. Ištirta valomose nuotekose esančio teršalo metileno mėlio skilimo kinetika esant optimalioms eksperimento sąlygoms

2.4 Sintetinių nuotekų modelis

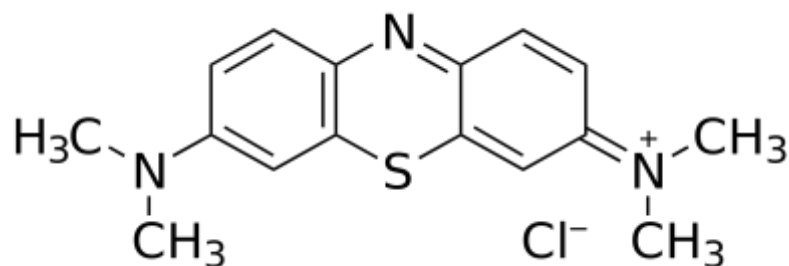
Sintetinių nuotekų valymui reaktoriuje buvo ruošiamas sintetinis vanduo, savo savybėmis (laidumas – 300; pH – 7,3) artimas paviršiniam vandeniui. Toks vanduo pasirinktas todėl, kad didžioji dalis tekstilės pramonės įmonių gaminat dažų tirpalus naudoja minimaliai apdorotą paviršinį vandenį. Sintetinis vanduo (1 lentelė) ruoštas pagal J. B. Morrow ir kitų autorių (2008) ir Vytas Reipa, Jamie Almeida ir Kenneth D. Cole (2006) aprašytą metodą.

2 lentelė. Sintetinio vandens ruošimui naudotos medžiagos

Junginys	mg/l	Junginys	mg/l
NaHCO ₃ ,	100,8	(NH ₄) ₂ SO ₄ ,	13,44
MgSO ₄ *7H ₂ O,	132,84	NaCl,	9,945
K ₂ HPO ₄ ,	0,704	NaNO ₃ ,	0,935
KH ₂ PO ₄ ,	0,274	FeSO ₄ *7H ₂ O	1,0008

Norint nustatyti įrangos parametrus ir efektyvumus, skaidomą medžiaga pasirinktas metileno mėlis (4 pav.). Jis buvo pasirinktas dėl kelių priežasčių:

- Yra plačiai naudojamas (biologijoje, chemijoje);
- Spavotas junginys;
- Galima nustatyti skaidumą pagal spalvos pokyčius.



4 pav. Metileno mėlio struktūrinė formulė

Šviesos absorbcijos pikas 670 nm. molekulinė masė 319,85 g/mol.

2.5 Ozono nustatymas dujinėje fazėje

Ozonas kaip stiprus oksidatorius oksiduoja jodo jonus reaguodamas su kalio jodido tirpalu, reakcijos metu jodo jonai pereina į elementinę formą ir tirpalas nusidažo geltona spalva. Naudojant natrio tiosulfato tirpalą, kuris redukuoja jodą į jodo jonus, galima nustatyti elementinio jodo kiekį.

Jodo jonų oksidacija ozonu iki elementinio jodo:



Titruojant absorbcinį tirpalą natrio tiosulfatu, jodas redukuojamas iki jonų:



reakcijoje tiosulfato ekvivalentas:

$$E = \frac{2 \times M}{2} = M \quad (21)$$

Absorbcinio buferinio KI tirpalo (1L) paruošimas:

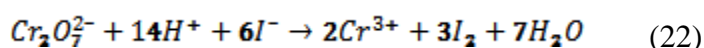
Indas kuris naudojamas ozono surinkimui yra užpildomas (200mL) absorbciniu buferiniu kalio jodido tirpalu. 1 litrai šio tirpalo pagaminti reikalingos šios medžiagos ir atitinkami kiekiai: 20g KI + 7,3g $Na_2HPO_4 \times 2H_2O$ (K_2HPO_4) + 3,5g KH_2PO_4 + 1L H_2O .

0,1mol/L $Na_2S_2O_3$ tirpalo (200mL) paruošimas:

Šis tirpalas naudojamas nutitruoti absorbcinį kalio jodido tirpalą po to kai yra praleidžiamas dujų mišinys iš reaktoriaus. Molinė masė $M(Na_2S_2O_3 \times 5H_2O) = 248,18$ g/mol, todėl gauti 200 mL tirpalo reikės 4,936 g $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ druskos kuri ištirpinama 200mL kolboje ir iki brūkšnio praskiedžiama su distiliuotu vandeniu, gaunamas apytiksliai 0,1 M koncentracijos tirpalas. Šį tirpalą naudojant po tam tikro laiko reikia standartizuoti ir patikslinti jo koncentraciją.

0,1 mol/L $Na_2S_2O_3$ tirpalo standartizavimas:

Dichromatai rūgštinėje terpėje oksiduoja jodidus iki jodo:



Reakcija vyksta iki pabaigos kai yra KI perteklius. Išsiskyres jodas titruojamas tiosulfatu:



$Na_2S_2O_3$ kiekis, reikalingas jodui nutitruoti, ekvivalentiškas buvusio dichromato tirpale kiekiui. Todėl $Na_2S_2O_3$ tiksli molinė ekvivalentų koncentracija apskaičiuojama iš lygties:

$$V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3} = V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7} \quad (24)$$

Atmatuoti kiekiai 10 -15mL 10% KI ir 10–15 mL 2N H_2SO_4 tirpalų supilami į 250mL kolbutę. Į šį paruoštą mišinį įpilama 10mL standartinio $K_2Cr_2O_7$ tirpalo ir 2 – 3 min, kad įvyktų reakcija pastatoma tamsoje. Įvykus reakcijai mišinys praskiedžiamas 100mL distiliuoto vandens ir titruojamas iki šviesiai geltonos spalvos paruoštu natrio tiosulfato tirpalu. Norint nutitruoti visą jodo kiekį įpilama 1mL krakmolo ir titruojama kol išblunka mėlyna spalva. $Na_2S_2O_3$ molinė ekvivalentų koncentracija patikslinama:

$$V_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7}}{N_{Na_2S_2O_3}} \quad (25)$$

kur $V_{K_2Cr_2O_7}$ – kalio bichromato tūris (mL), $N_{K_2Cr_2O_7}$ – kalio bichromato ekvivalentinė koncentracija, $V_{Na_2S_2O_3}$ – nutitruotas natrio tiosulfato tūris (mL).

Standartinio 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ tirpalas pagaminamas naudojant standartinę antpuolę, ištirpinant jos turinį 1L kolboje ir praskiedžiant jos turinį iki brūkšnio distiliuotu vandeniu.

Nustatymo eiga

Ozono surinkimo indas užpildomas 200mL kalio jodido tirpalu, kad difuzorius būtų paniręs apie 10 cm. Toks pat indas prijungiamas į tą pačią sistemą. Palaikomas 1L/min dujų debitas, kol praėjusio ozono masė būna lygi 1mM (0,048 g O_3). Vykstant jodo jonų oksidacijai tirpalas nusidažo geltona spalva. Po reakcijos tirpalas parūgštinamas 5mL 4,5 M H_2SO_4 ir nutitruojamas naudojant natrio tiosulfato tirpalą. Titruojama standartizuotu natrio tiosulfato tirpalu kai tirpalas nusidažo šviesiai geltona spalva įpilama krakmolo tirpalo ir nuotitruojama atsiradusi mėlyna spalva. Apskaičiuojama ozono koncentracija (mg/L):

$$C_{O_3} = \frac{24 \times V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3}}{V_{Dujų}} \quad (26)$$

čia $V_{Na_2S_2O_3}$ – nutitruotas natrio tiosulfato tūris (mL); $V_{Dujų}$ – pro absorbcinį tirpalą pratekėjusių dujų tūris (L).

Ozono išeiga (mg/s) apskaičiuojama pagal formulę:

$$A = \frac{C_{O_3} \times Q_{Dujų}}{60} \quad (27)$$

čia $Q_{Dujų}$ – oro debitas DBI reaktoriuje (L/min).

Energijos kiekis (J) reikalingos vienos ozono molekulės susidarymui DBI reaktoriuje apskaičiuojamas pagal formulę:

$$E = \frac{P \times 48000}{A \times 6.022 \times 10^{23}} \quad (28)$$

čia P – dielektrinio barjero išlydžio galia (W).

2.6 Sintetinių dažų koncentracijos nustatymas UV/VIS metodu

Metodikos principas

Dažų molekulės skyla į mažesnės masės organinius junginius, kia yra veikiami ozono ir susidariusių aktyviųjų radikalų. Kadangi spalva lemia chromoforinė molekulės dalis, reakcijų metu jai trūkstam dingsta medžiagos spalva. Šiuos pokyčius (spalvos pokytį) galima nustatyti tirpalo absorbciją įvairiose spektro dalyse šiuo atveju regimosios ir ultravioletinės šviesos.

Aparatūra

Tirpalo absorbcija buvo matuojama spektrofotometru Genesys™ 8 (Thermo Scientific, Didžioji Britanija) ir 10 mm pločio kvarcine kiuvete.

Darbo eiga

Vykdam eksperimentą nustatytais laiko intervalais, nesustabdant reaktoriaus darbo 20mL švirkstu paimamas mėginys ir supilamas į mėgintuvėlius. Eksperimento pabaigoje išmatuojamos visų mėginių absorbcijos reikšmės esant maksimali absorbcijos reikšmei.

Dažų koncentracija apskaičiuojama naudojant formulę:

$$C = \frac{Abs}{k} \quad (29)$$

čia k – kalibracijos kreivės polinkio koeficientas, Abs – absorbcijos reikšmė. Tai pat apskaičiuojamas skaidymo efektyvumas:

$$Efekt = \frac{C_{t_0} - C_t}{C_{t_0}} \times 100 \quad (30)$$

čia C_{t_0} – apskaičiuota pradinė dažų koncentracija (mg/L), C_t – dažų koncentracija atitinkamu laiko momentu (mg/L).

Iš skaidymo efektyvumo grafikų nustatomas laikas per kurį suskilo 90 % medžiagos, apskaičiuojamas suvartotas energijos kiekis džauliais per šį laiką:

$$E_{90} = t \times P \quad (31)$$

čia t – laikas per kurį suskilo 90 % medžiagos (s), P – išmatuota reaktoriaus galia (W).

Apskaičiuojamas energijos kiekis (kilodžauliais) reikalingas 1 g dažų suskaidyti:

$$E = \frac{E_{90}}{C_{r_0} \times V \times 0,9} \quad (32)$$

čia V – naudojamas reaktoriaus tūris.

2.7 Cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) nustatymas:

Metodikos principas

Šio etapo metu nustatoma mėginio ChDS vertė mgO_2/L . Pirmiausia mėginys kaitinamas dvi valandas su stipriu oksidatoriumi – kalio dichromatu. Oksiduojami organiniai junginiai reaguoja su bichromato jonais ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) taip mažindami jų koncentraciją, vyksta chromo redukcija iki trivalenčio chromo (Cr^{3+}) jonų. Pasibaigus reakcijai naudojamas spektrofotometras ir prie 420 nm. bangos ilgio nustatinėjamas trivalenčio chromo likutinis kiekis. Pagal tai koks yra likutinis kiekis yra apskaičiuojama cheminio deguonies suvartojimo rodiklis.

Aparatūra

Cheminiam deguonies suvartojimui nustatyti buvo naudojama firmos "Hach" spektrometras DR 2800 ir testinės kiuvetės LCK 314, kurių matavimo ribos yra nuo $15 \text{ mgO}_2/\text{L}$ iki $150 \text{ mgO}_2/\text{L}$.



5 pav. ChDS mėginių kiuvetės

Darbo eiga

Pradžioje mėginiai homogenizuojami – magnetinės maišyklės pagalba maišomi 10 min.. Tuomet 2 mL bandinio įlašinama į testinę kiuvetę ir gerai sumaišoma. Kaitinama $150 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 valandas. Po to mėginiai atvėsunami ir naudojant spektrometrą DR 2800 nustatoma ChDS vertė.

2.8 Katalizatorių su stiklo pagrindu paruošimas

Pradinė medžiaga, formuojant katalizatoriaus dangą, – komerciniais tikslais naudojami TiO_2 milteliai (Degussa P25). Katalizatoriaus pagrindas – stiklas. Tam paruošta 60 vnt. 19 cm. ilgio ir 5 mm. skersmens stiklinių vamzdelių ($d_{i\text{š}}$ 5mm, d_{vid} 0,5mm). Siekiant gauti šurkštesnį stiklo paviršių jie mechaniškai sušurkštinti švitrinu popieriumi. Po sušurkštavimo, visi vamzdeliai sudėti į ultragarsinę vonelę, kurioje 60 min apdoroti 0.98 M sieros rūgšties tirpalu. Po to 10 min. valomi su heksanu. Katalizatoriaus suspensija paruošiama sumaišant 2 g. TiO_2 miltelių ir 50 ml. (99,5% grynumo) metanolio. Tirpalas 30 min homogenizuojamas naudojant ultragarsinę vonelę. Gauta katalizatoriaus suspensija, naudojant automatine pipetę, užnešama ant stiklinio vamzdelio. Po šios procedūros vamzdelis nudžiovinamas ir laikomas iki iškaitinimo. Taip paruošus visus 60 vamzdelių jie sudedami į krosnelę ir kaitinami 15 min 450 °C temperatūroje. Katalizatoriaus dangos paruošimas yra analogiškai kartojamas 4 kartus. Taip 4 sluoksniais padengti vamzdeliai kalcinuojami 3 valandas 500 °C temperatūroje. Po to mėginiai išimami, atvėsunami ir nuplaunami distiliuotu vandeniu norint pašalinti neprilipusias katalizatoriaus daleles. Paruošti stikliniai vamzdeliai sudedami į specialius teflono rėmus, kad būtų patogiau juos įdėti arba išimti iš reaktoriaus.



6 pav. Katalizatorių baterijos

2.9 Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu paruošimas

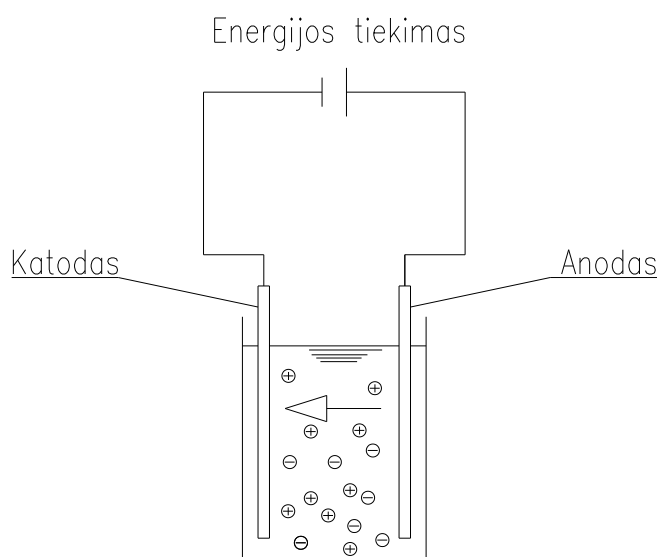
Prieš padengiant nerūdijančio plieno plokšteles TiO_2 , jų paviršius buvo 1 val. plaunamas ultragarsinėje vonelėje 0,98 M H_2SO_4 tirpale, po to 40 min. heksane. Tada plokštelės gerai nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir džiovinamos 2 val. džiovykloje 150 °C temperatūroje.

TiO_2 dangą ant nerūdijančio plieno plokštelių formuojama naudojant elektroforezės nusodinimo metodą. Šio proceso metu naudojama speciali vonelė su joje įtaisytu neigiamu elektrodu (anodu) pagamintu iš nerūdijančio plieno. Kaip katodas (teigiamas elektrodas) naudojamas metalinis objektas

kurį norima padengti specialia danga, šiuo atveju nerūdijančio plieno plokštelės. Proceso principinė schema pateikiama 7 pav.

Pradinė medžiaga formuojant katalizatoriaus dangą – TiO_2 milteliai (Degussa P25). Šie katalizatoriaus milteliai buvo pasirinkti dėl gerai žinomų fotokatalizinių savybių. Kaip pagrindas buvo naudojama 0,1 mm storio skarda pagaminta iš AISI 304 nerūdijančio plieno.

Elektroforezės procesui reikalinga TiO_2 suspensija buvo ruošiama homogenizuojant TiO_2 miltelius (2 g) 100 mL metanolio (99,5 % grynumo). Mišinys intensyviai maišomas 30 min norint gauti vienalytę suspensiją, kuri po to supilama į elektroforezės vonelę. Į šią vonelę panardinamos pagal aukščiau aprašytą metodiką paruoštos nerūdijančio plieno plokštelės, kurios išdėstomos taip, kad atstumas tarp anodo ir katodo būtų 1,5 cm. Elektroforezės nusodinimas atliekamas naudojant nuolatinę įtampą (30 V) kuri tiekama iš nuolatinės srovės maitinimo šaltinio B5-49 (MNIPI Inc, Rusija). Nusodinimo laikas parinktas eksperimentiškai ir lygus 6 sekundėms. Siekiant gauti geresnį TiO_2 sukibimą, visi mėginiai po nusodinimo išdžiovinti ir termiškai apdoroti 1 val. 500 °C temperatūroje.



7 pav. Elektroforezės nusodinimo principas

2.10 Elektrinių parametrų matavimas Lissajous metodu

Metodikos principas

DBI reaktoriaus galiai išmatuoti pasirinktas *Lissajous* metodas naudotas ir kitų autorių darbuose (Tichonovas et al. 2013). Procesas pagrįstas įtampos ir srovės dydžių matavimu. reikalingi įtampos dalikliai aukštos įtampos (1:1000) įtampai matuoti, ir žemos įtampos (1:10) srovei matuoti, tai pat reikalingas kondensatorius. Krūviai tekantys per reaktorių ir šį kondensatorių turi proporcingą įtampą. Matuojama įtampa tarp reaktoriaus aukštos įtampos elektrodo ir kondensatoriaus išvadų. Osciloskopo ekrane braižoma Lissajous figūra, kurios plotas tiesiogiai proporcingas DBI galiai.

Aparatūra

Elektriniai parametrai buvo matuojami naudojantis osciloskopu Rigol DS1052E (Rigol Technologies, Inc., Kinijos liaudies respublika), 1:10 įtampos dalikliu (Rigol) ir 1:1000 Tektronix P6015A įtamposdalikliu. 250 V įtampos ir 27 nF talpos plėvelinis kondensatorius prijungtas nuosekliai reaktoriui.

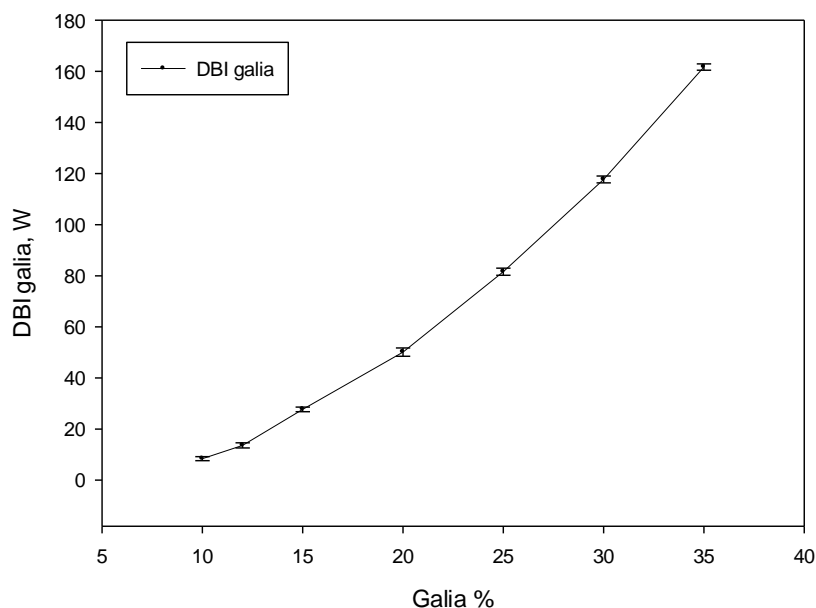
Darbo eiga

Reaktoriaus dielektrinio barjero išlydžio galia buvo matuojama naudojant tokį patį tūrį kaip ir kituose tyrimuose – 1L. Reaktorių užpildomas geriamuoju vandeniu, prijungiami įtampos dalikliai – 1:10 prijungiamas lygiagrečiai 27 nF kondensatoriui. Eksperimento metu įtampų reikšmės išsaugomos USB atmintinėje, perkeliamos į kompiuterį, ir programinės įrangos Matlab pagalba apskaičiuojama galios reikšmė.

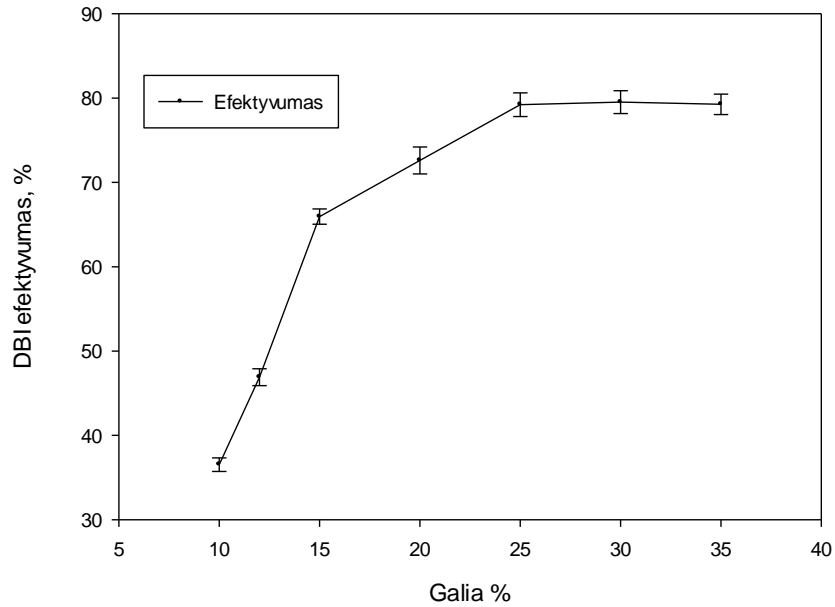
3 EKSPERIMENTINĖ DALIS

3.1 DBI reaktoriaus galios matavimai

Šio eksperimento metu buvo išmatuotos DBI reaktoriaus galios ir aukštos įtampos generatoriaus efektyvumas. Naudotas maitinimo šaltinis turi galios reguliatorių, su kuriuo galima nustatyti nuo 0 iki 100% DBI reaktoriaus galingumą. Galios diapazonas kuriame atliekamas eksperimentas buvo nuo 0 iki 35 procentų (0 – 200W galios iš 230V maitinimo šaltinio) maksimalus galingumas kurį prireikus buvo galima pasiekti – 600 W. Labai svarbus parametras – konversijos efektyvumas (efektyvumo parametrai pateikiami 9 pav.). Šis parametras rodo kokia iš tinklo paimtos energijos dalis yra panaudojama DBI reaktoriuje. Šis parametras priklauso nuo įrenginio dažnio, paprastai šiuolaikiniai aukšto dažnio (dešimtys ir šimtai kHz) keitikliai turi 80 – 95 % efektyvumą. Naudotas įrenginys dirba ties 5200 Hz dažniu, kuris yra rezonuojantis DBI reaktoriaus sistemoje. Galios rezultatai prie skirtingų valdiklio galingumų pateikti 8 pav. DBI galia svyravo tarp 8,4 – 161,7 W nustatytose valdiklio ribose nuo 10 – 35 %. Apskaičiuotas efektyvumas apytiksliai siekė 70 – 80% nustatytose valdiklio ribose. Tolimesniems bandymams buvo parinktos trys valdiklio galios – 15 %, 20 % ir 25 %; prie kurių DBI reaktoriaus galingumas siekė 27.7 W, 50.1 W, ir 81,6 W.



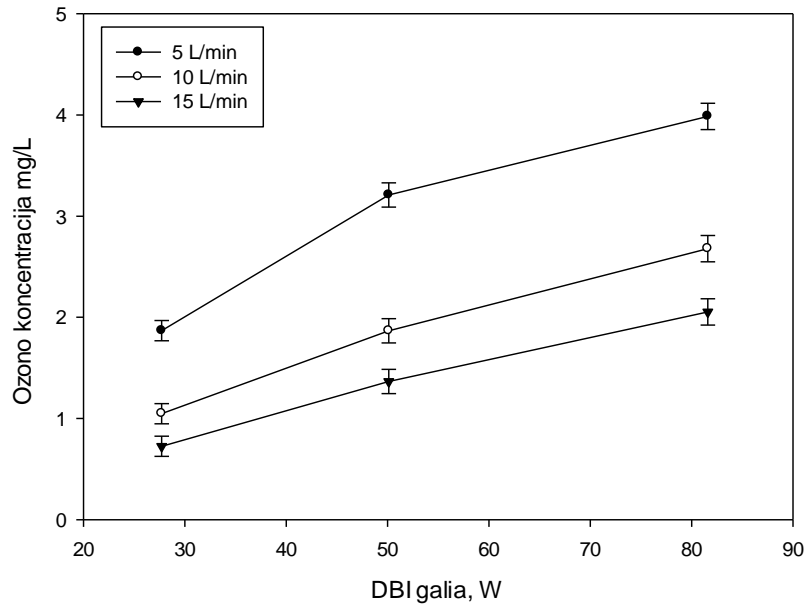
8 pav. DBI galios priklausomybė nuo valdiklio galios



9 pav. Aukštos įtampos generavimo efektyvumas priklausomai nuo DBI galios

3.2 Ozono koncentracijos nustatymas

Ekspimento metu nustatytos ozono koncentracijos esant skirtingiems DBI reaktoriaus galingumams (27,7 – 81,6W) ir oro debitui (5 – 15 L/min), rezultatai pateikiami 10 pav. ir 3 lentelėje. Iš ozono koncentracijos kreivių matyti, kad šie parametrai turi reikšmingą poveikį ozono susidarymui, todėl turi būti nustatytos optimaliausios sąlygos dirbančiame reaktoriuje, taip gaunant optimalius rezultatus. Didinant DBI reaktoriaus valdiklio galią didėja ir pasigaminusio ozono koncentracija. Ši linijinė priklausomybė galioja tik esant dideliame oro debitui (10 – 15 L/min). Esant mažam oro debitui (5 L/min) priklausomybė nėra tiesinė ir reikalingas didelis energijos kiekis (81 W). Toks pats reiškinys pastebėtas ir kituose darbuose, naudojant mažesnius DBI reaktorius (Tichonovas et al. 2013). Kitų autorių darbuose pastebėti panašūs procesai ir tai gali būti paaiškinama tuo, kad esant didelei galiai dalis jos panaudojama ne tik ozono gamybai tačiau ir susidariusio ozono irimui. Be to, didelės galios ir mažo debito atveju pastebimas žymus reaktoriaus temperatūros didėjimas, o esant aukštesnėms temperatūroms krenta ozono generavimo efektyvumas.



10 pav. Ozono susidarymo parametrai

Paskaičiuotos ozono koncentracijos ir kiekiai parodyti 3 lentelėje. Eksperimento metu nustatyta, kad maksimali ozono koncentracija gaunama naudojant didesnę oro debitą (15 L/min) ir didesnę DBI galią (81,6 W).

3 lentelė. Ozono susidarymo parametrai

DBI galia, W	Ozono koncentracija, mg/L			Ozono išeiga, mg/min		
	27.7	50.1	81.6	27.7	50.1	81.6
5 L/min debitas	1.87	3.21	3.99	9.34	16.05	19.93
10 L/min debitas	1.05	1.87	2.68	10.47	18.67	26.79
15 L/min debitas	0.73	1.37	2.05	10.88	20.49	30.79

3.3 Pagamintų katalizatorių efektyvumo nustatymas naudojant sintetines dažų nuotekas.

3.3.1 Šviesos absorbcijos maksimumo radimas

Metilo mėlio skilimo efektyvumas buvo nustatinėjamas naudojant UV/VIS metodą. Nustatyti šviesos bangos ilgiai, prie kurių absorbcijos reikšmės didžiausios. Kadangi tyrimas susideda iš dviejų dalių, vienoje naudojami neapdoroti dažai, o kitoje iš dalies apdoroti, pasirinkti du šviesos bangos ilgiai t.y. 670 nm, ties kuriuo nustatytas spalvos praradimas ir 290nm, ties kuriuo galima nustatyti organinių junginių, turinčių nesočiasias jungtis, mažėjimą.

3.3.2 Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo nustatymas

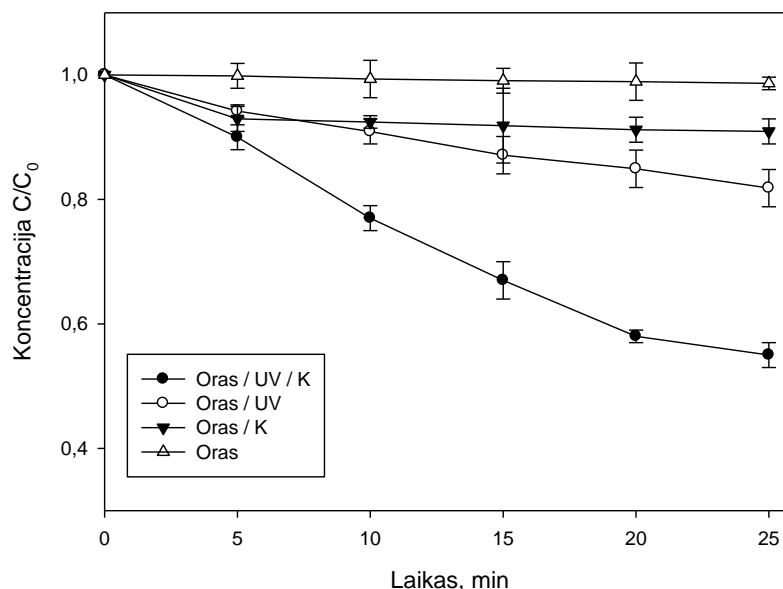
Bandymo metu naudoto katalizatoriaus paviršiaus plotas yra 418 mm².

Kiekvieno bandymo metu pasirinktos tokios pačios sąlygos: reaktorius užpildytas sintetinėmis nuotekomis, o maišymui užtikrinti naudojama aeracija. Skirtingais laiko intervalais imami mėginiai ir naudojantis spektrofotometru, ties 670 nm. šviesos bangos ilgiu, išmatuotos absorbcijos vertės.

Šiame bandyme buvo naudojamas maksimalus katalizatoriaus kiekis, t. y. 2 katalizatoriaus segmentai. Kadangi daroma prielaida, kad didesnę efektyvumą turi arčiau UV šaltinio esantys katalizatoriai, naudojami segmentai kurie įtvirtinami mažesniu atstumu nuo UV lempos. Norint įvertinti efektyvumą buvo atlikti 4 tipų bandymai:

- 1) Oras/UV/K – į reaktorių pučiamas oras, naudojamas katalizatorius ir UV spinduliuotė;
- 2) Oras/UV – į reaktorių pučiamas oras; naudojama UV spinduliuotė, katalizatorius išimtas;
- 3) Oras/K – į reaktorių pučiamas oras, naudojamas katalizatorius;
- 4) Oras – į reaktorių pučiamas tik oras;

Gauti rezultatai pateikiami 11 pav.:



11 pav. Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo įvertinimas

Grafike matyti, jog didžiausias efektyvumas (43 %) pasiekiamas per 25 min kartu veikiant UV spinduliuotei ir katalizatoriui. Per tą patį laiko tarpą, vien UV efektyvumas dažų skaidumui buvo 15 %. Veikiant tik katalizatoriui skaidumas buvo mažesnis negu 10 % ir po kurio laiko nusistovėjo, tai galima paaiškinti tuo, kad pradžioje ant katalizatoriaus galėjo vykti adsorbcija ir dalis teršalų adsorbavosi.

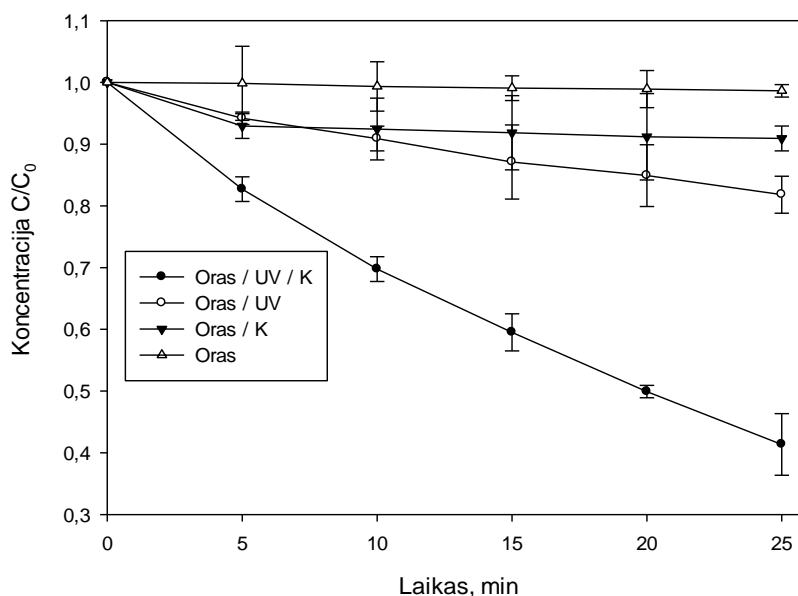
3.3.3 Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo nustatymas

Bandymo metu naudoto katalizatoriaus paviršiaus plotas yra 750 mm².

Kiekviename bandyme buvo pasirinktos tokios pačios sąlygos: reaktorių užpildytas sintetinėmis nuotekomis, o maišymui užtikrinti naudojama aeracija. Skirtingais laiko intervalais imami mėginiai ir naudojantis spektrofotometru ties 670 nm. šviesos bangos ilgio išmatuotos absorbcijos vertės. Šiame bandyme buvo naudojamas maksimalus katalizatoriaus kiekis, t.y. 2 sekcijos. Norint įvertinti efektyvumą buvo atlikti 4 tipų bandymai:

- 1) Oras/UV/K – į reaktorių pučiamas oras, naudojamas katalizatorius ir UV spinduliuotė;
- 2) Oras/UV – į reaktorių pučiamas oras; naudojama UV spinduliuotė, katalizatorius išimtas, bet įdėta tokia pati stiklo vamzdelių konstrukcija tik be užnešto TiO_2 katalizatoriaus sluoksnio;
- 3) Oras/K – į reaktorių pučiamas oras, naudojamas katalizatorius;
- 4) Oras – į reaktorių pučiamas oras, į reaktorių įdėta stiklo vamzdelių konstrukcija tik be užnešto TiO_2 katalizatoriaus sluoksnio.

Gauti rezultatai pateikiami 12 pav.:

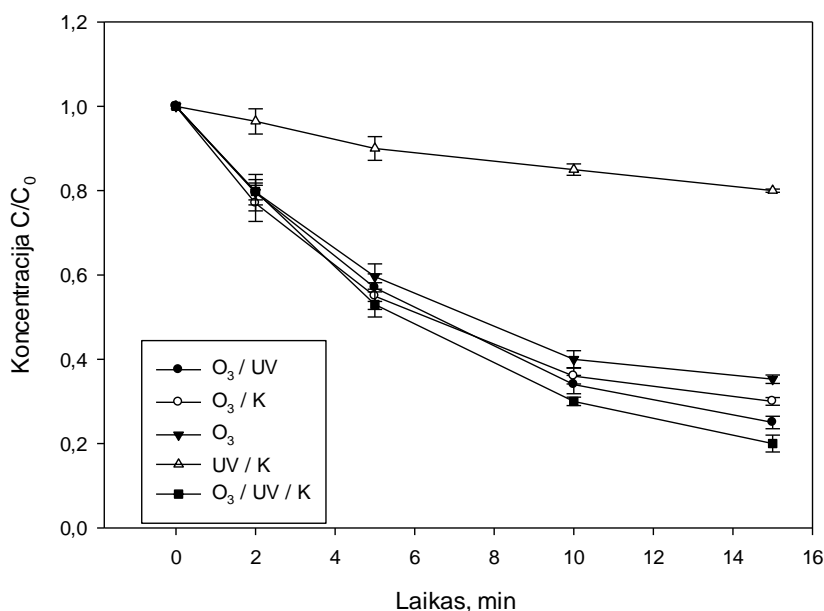


12 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas

Diagramoje matyti, kad didžiausias efektyvumas (57 %) pasiekiamas per 25 min, naudojant kombinaciją UV ir katalizatorius. Per tą patį laiko tarpą UV efektyvumas dažų skaidumui buvo 20 %. Norint įvertinti adsorbciją ant katalizatoriaus paviršiaus buvo naudojamas tik katalizatorius ir nuotekos aeruojamos šuo atveju skaidumas buvo mažesnis negu 10 % ir po kurio laiko nusistovėjo, tai galima paaiškinti tuo, kad pradžioje ant katalizatoriaus galėjo vykti adsorbcija ir dalis teršalų adsorbavosi.

3.3.4 Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo nustatymas naudojant apskaidytas sintetines nuotekas

Šioje dalyje buvo atlikti 5 skirtingi eksperimentai: naudotas tik ozonas; ozonas/UV; oras/UV; ozonas/UV/K; UV/K. Tyrimų, kuriuose naudotas ozonas, metu, iš DBI reaktoriaus paimta pusė O_3 debito ir maišoma su aplinkos oru, sumaišymo kameroje, į kurią oras tiekiamas siurblio pagalba. Dažai iš pradžių yra apdorojami DBI reaktoriuje 1 min. kai galia – 15 W, apdoroti dažai tuomet perpumpuojami į fotokatalizės reaktorių ir apdorojami panaudojant anksčiau išvardintus būdus. Eksperimento sąlygos buvo vienodos visais atvejais – naudojamas reaktoriaus tūris 1,6 L, aeracijos intensyvumas – 7 L/min. Mėginiai imti kas 5 min., eksperimentas vykdytas 15 min. Po to mėginiai analizuoti UV/Vis spektrofotometru.

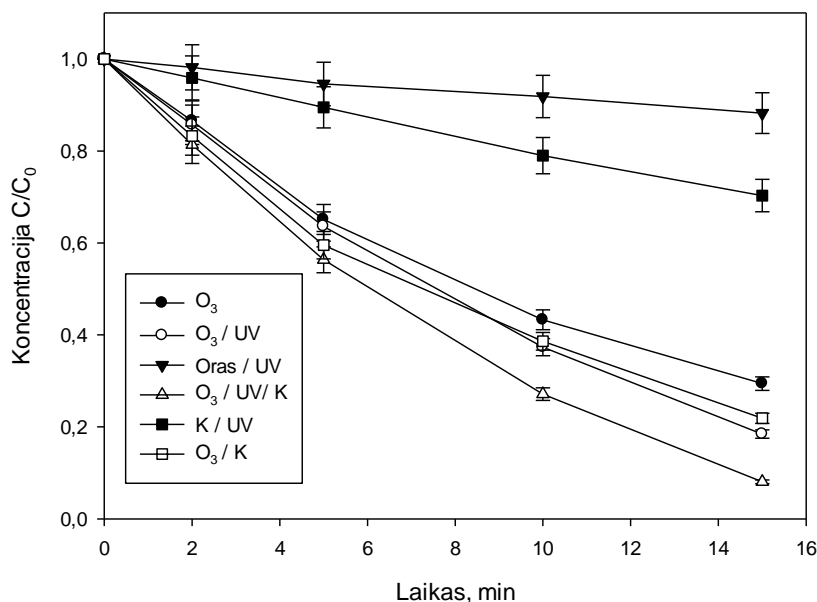


13 pav. Katalizatorių su nerūdijančio plieno pagrindu efektyvumo įvertinimas naudojant sintetines apskaidytas nuotekas

Eksperimento metu pastebėta, kad naudojant veiksnius „ozonas/UV/K“ yra pasiekiamas didžiausias efektyvumas, siekiantis daugiau nei 70 %, (75 procentai per 15 minučių). Koncentracijos sumažėjimo grafikas pateiktas 13 pav.

3.3.5 Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo nustatymas naudojant apskaidytas sintetines nuotekas

Šioje dalyje atlikti 5 skirtingi eksperimentai: naudotas tik ozonas; ozonas/UV; oras/UV; ozonas/UV/K; UV/K. Tyrimų kuriuose naudotas ozonas metu, pusė ozono debito paimta iš DBI reaktoriaus ir maišoma su aplinkos oru, sumaišymo kameroje, į kurią oras tiekiamas siurblio pagalba. Iš pradžių dažai 1 minutę apdorojami DBI reaktoriuje, kai reaktoriaus galia – 15 W. Apdoroti dažai tuomet perpumpuojami į fotokatalizės reaktorių ir apdorojami panaudojant anksčiau išvardintus būdus. Eksperimento sąlygos buvo vienodos visais atvejais – naudojamas reaktoriaus tūris 1,6 litro, aeracijos intensyvumas 7 L/min. Mėginiai imti kas 5 minutes, eksperimentas vykdytas 25 minutes. Mėginiai analizuoti UV/Vis spektrofotometru.



14 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas naudojant sintetines apskaidytas nuotekas

Eksperimento metu pastebėta, kad naudojant ozono/UV/K kombinaciją pasiekiamas didžiausias efektyvumas, siekiantis beveik 90 % (87% per 15 minučių). Koncentracijos sumažėjimo grafikas pateiktas 14 pav.

Kadangi, naudojant katalizatorius su stiklo pagrindu gautas didesnis efektyvumas, tolimesniuose tyrimuose naudojami šie katalizatoriai.

(Fernhndez A. et al. 1995) katalizatoriaus padengimui naudojo skirtingus substratus kvarcą, nerūdijantį plieną, stiklą. Tyrimo metu nustatyta kad naudojant stiklo substratą yra pasiekiamas didesnis teršalų skilimo greitis negu naudojant nerūdijančio plieno substratą.

(Wang et al. 2014) tyrime skaidytos dvi karboksirūgštys di - chloracto ir tri - chloracto naudojant O_3 ir O_3/UV . Tyrimo metu nustatyta, jog skaidymui naudojant O_3 di - chloracto rūgšties skaidymo efektyvumas 20%, tri - chloracto rūgšties atveju 15%. Skaidymui panaudojus O_3/UV di - chloracto rūgšties skaidymo efektyvumas 80%, tri - chloracto rūgšties atveju 70%.

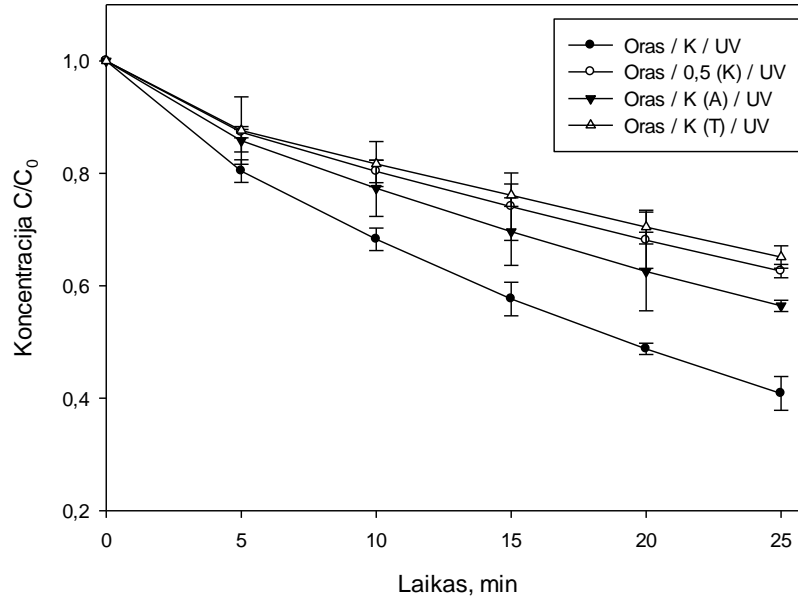
(Peternel et al. 2006) tyrime skaidytas azo dažų mišinys tyrimų metu nustatyta kad naudojant O_3/UV spalvotumas pašalinamas per 30 min. 100%, tačiau bendrosios organinės anglies kiekio rodiklis per 60 min sumažėja tik 30%.

(Amat et al. 2005) tyrime skaidomas celiuliozės įmonės nuotekos. Tyrimo metu nustatyta, jog naudojant O_3 skaidymo efektyvumas pagal cheminio deguonies suvartojimo rodiklį 5% o naudojant O_3/UV 20%.

Šio tyrimo metu nustatyta kad apdorojant sintetines tekstilės nuotekas O_3 ir O_3/UV gaunamas skirtingas efektyvumas.

3.3.6 Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo tyrimas esant skirtingoms konfigūracijoms

Norint nustatyti efektyvumo priklausomybę nuo katalizatoriaus paviršiaus ploto ir atstumo iki šaltinio buvo panaudotos kelios katalizatoriaus konstrukcijos modifikacijos. Nustatinėjant katalizatoriaus efektyvumo priklausomybę nuo paviršiaus ploto atliktas tyrimas kurio metu reaktoriuje naudoti abu segmentai. Kitu atveju vienas segmentas yra išimamas ir paliekamas tik vienas, taip sumažinant katalizatoriaus paviršiaus plotą per pusę. Nustatinėjant katalizatoriaus efektyvumo priklausomybę nuo atstumo iki šviesos šaltinio – iššimami katalizatoriaus vamzdeliai esantys toliau ir paliekami vamzdeliai 15 mm. nutolę nuo UV lempos. Kitu atveju išimami arčiau šviesos šaltinio esantys katalizatoriaus vamzdeliai ir paliekami tolimesni, 9 mm. atstumu nuo šviesos šaltinio išdėstyti vamzdeliai. Eksperimento sąlygos buvo vienodos visais atvejais – naudojamas reaktoriaus tūris 1,6 litro, aeracijos intensyvumas 7 L/min. Mėginiai imti kas 5 minutes, visas eksperimentas vykdytas 25 minutes. Mėginiai analizuojami spektrofotometru.

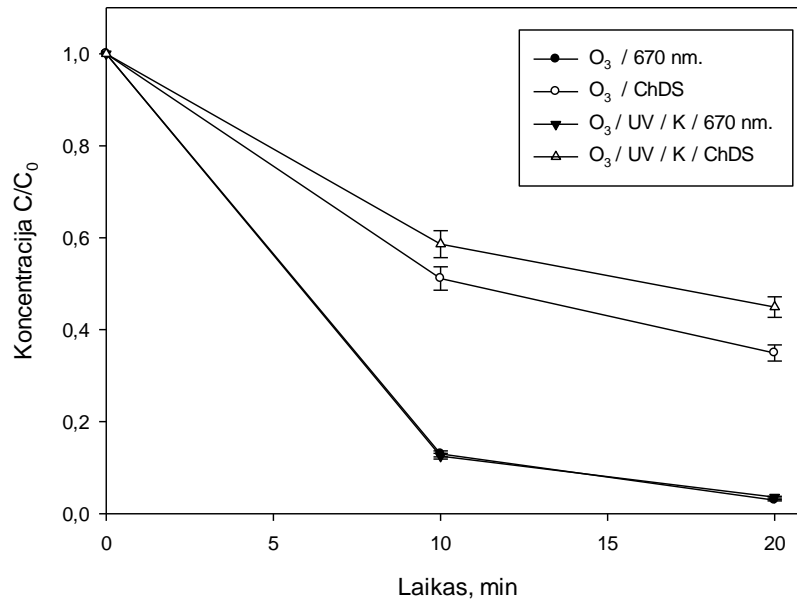


15 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas priklausomai nuo konfigūracijos

Eksperimento metu pastebėta, kad esant didžiausiam katalizatoriaus kiekiui pasiekiamas didžiausias efektyvumas – daugiau nei 50% (56% per 25 minutes). Koncentracijos sumažėjimo grafikas pateiktas 14 pav. Kaip matyti, mažiausi efektyvumai pastebėti esant abiem katalizatorių segmentams kartu, kai juose katalizatoriai sudėti toliau nuo šviesos šaltinio (koncentracija sumažėja iki 75%). Esant tik vienam segmentui su katalizatoriais esančiais toliau ir arčiau šviesos šaltinio, koncentracija sumažėja iki 62%. Reaktoriuje esant abiejiems segmentams su arčiau šviesos šaltinio sudėtais katalizatoriais pastebimas nemažas efektyvumas ir jų poveikis dažų skilimui (koncentracija sumažėja iki 64%).

3.3.7 Sintetinių nuotekų skaidumo kinetinis tyrimas įvertinant ChDS.

Šio eksperimento metu buvo naudojamas neapskaidytas metileno mėlio 50 mg/L tirpalas. Reaktoriaus galingumas – 20 %, oro debitas patenkantis į pirmą DBI reaktorių – 7 L/min. Norint sumažinti ozono kiekį patenkantį į 2 reaktorių ir imituoti darbinės sąlygas, kuomet pirmajame reaktoriuje yra apdorojami teršalai, dujų mišinys išeinantis iš 1 reaktoriaus siurblio pagalba yra maišomas su aplinkos oru ir iš viso srauto, per rotametą, paimama 4 L/min dujų mišinio. Šiame eksperimente buvo nustatinėjamas ir metileno mėlio koncentracijos pokytis analizuojant mėginius spektrofotometru 670 nm. bangos ilgio srityje. Tai pat nustatinėjamas ChDS panaudojant įrenginį Hach Lange DR2800 ir specialias kiuvetes.



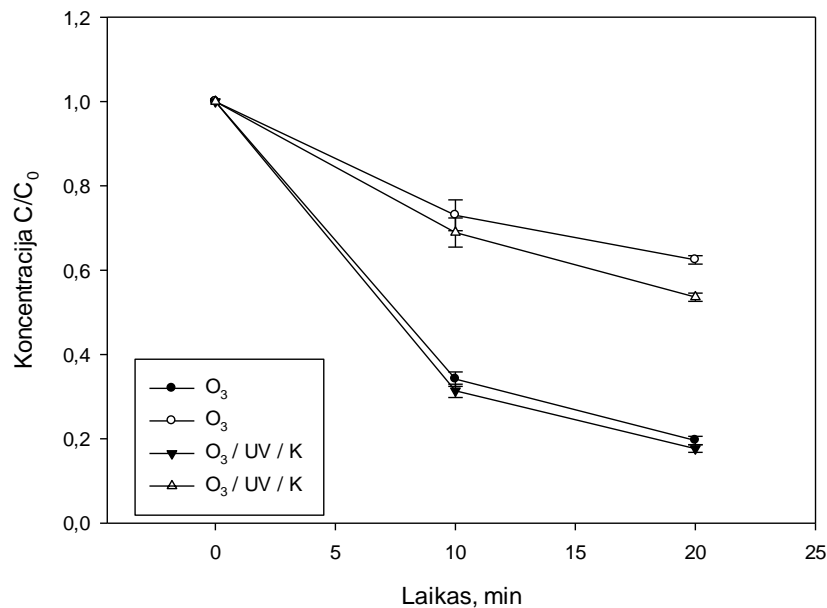
16 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas skaidant neapdorotas nuotekas

Iš santykinės koncentracijos mažėjimo grafiko (16 pav.) matyti, jog metileno mėlio skaidymo efektyvumas yra vienodas tiek naudojant ozoną tiek ir ozono – fotokatalizės kombinaciją, abejais atvejais pasiekiant didesnę nei 90% efektyvumą. Cheminio deguonies suvartojimo analizės metu didesnis efektyvumas (virš 60%) gaunamas naudojant tik ozoną, o tuo tarpu ozono ir fotokatalizės kombinacija, pasiekiamas mažesnis – 50% skaidymo efektyvumas. Tokie rezultatai galėtų būti paaiškinami metileno mėlio adsorbcija ant katalizatoriaus paviršiaus esant didelei koncentracijai. Tokiu atveju dažo molekulės akumuliuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus ir nėra skaidomos. Tuo pačiu, susikaupę dažai padengia katalizatoriaus paviršių, ir galbūt trukdo katalizės procesą, todėl efektyvumas tampa mažesnis pagal ChDS reikšmę. Po eksperimento buvo galima vizualiai matyti, kad katalizatorių paviršius yra nusidažęs.

3.3.8 Iš dalies apdorotų sintetinių nuotekų skaidumo kinetinis tyrimas įvertinant ChDS.

Šiame tyrime metileno mėlio tirpalas buvo apskaidytas pirmajame reaktoriuje 2,5 min, kai DBI reaktoriaus galingumas 20 %. Šio apskaidymo metu pasiektas 90 % metileno mėlio tirpalo apskaidymo efektyvumas. Imituojant tokias pat sąlygas kaip pirmajame reaktoriuje apdorojamos labiau užterštos nuotekos, o antrajame reaktoriuje jau apskaidytos nuotekos šiuo atveju metileno mėlio tirpalas. Norint sumažinti dujų mišinio kiekį patenkantį iš pirmojo reaktoriaus į antrąjį, jis buvo skiedžiamas aplinokos oru, naudojant papildomą siurbli ir per rotametrą 4 L/min debitu tiekiamą į antrąjį reaktorių. Šiame eksperimente siekta nustatyti ir metileno mėlio koncentracijos pokytį, mėginius analizuojant

spektrofotometru, kai bangos ilgis – 670 nm. Taip pat panaudojant įrenginį Hach Lange DR2800 ir specialias kiuvetes nustatyta ChDS.



17 pav. Katalizatorių su stiklo pagrindu efektyvumo įvertinimas skaidant apdorotas nuotekas

Santykinės koncentracijos mažėjimo grafike (17 pav.) matyti, kad metileno mėlio skaidymo efektyvumas naudojant ozoną yra daugiau negu 70 %, o naudojant ozoną ir fotokatalizę kartu gaunamas daugiau negu 80 %. Analizuojant ChDS rezultatus matyti jog skirtumas yra didesnis: Naudojant tik ozoną pasiekiamas 30 % efektyvumas, o ozono ir fotokatalizės kombinaciją >40 %. Šio eksperimento metu nebuvo pastebėta vizualaus katalizatoriaus paviršiaus spalvos pokyčio.

(Eman 2012) tyrime nagrinėtas fotokatalizės ir ozonavimo efektyvumas valant kuro kolonėlės nuotekas. Nuotekos užterštos organinėmis medžiagomis ChDS – 112 mg/L. Geriausi rezultatai gauti naudojant O₃/UV/TiO₂ bendros organinės anglies kiekio sumažėjimas 90 procentų, atitinkamai naudojant tik UV/TiO₂ sumažėjimas 52 procentai.

(Addamo et al. 2005) tyrime skaidyta oksalo rūgštis. Tyrimo metu nustatyta jog naudojant O₃ skaidymo efektyvumas 50%, o naudojant O₃/UV/TiO₂ gaunamas 88% efektyvumas.

(Zou et al. 2008) tyrime nagrinėtas fotokatalizės ir ozonavimo sinergetinis poveikis. Kaip tyrimo objektas buvo pasirinktos nuotekos iš nuotekų valyklos, kurios pasižymėjo silpnu spalvingumu ir organinių medžiagų kiekiu (TOC 17,5 mg/L). Geriausi rezultatai gauti naudojant O₃/UV/TiO₂ bendros organinės anglies kiekio sumažėjimas 25,2 procentai, atitinkamai naudojant tik UV/TiO₂ sumažėjimas 15,7 procentai.

3.3.9 Energetinių sąnaudų skaičiavimas

DBI ir DBI-fotokatalizės procesų energijos sąnaudų skaičiavimas. Įvertinant tai, kad naudojant tik DBI buvo pasiektas 30% apdorotų sintetinių nuotekų skaidymo efektyvumas (pagal ChDS), o naudojant naudojant DBI-fotokatalizę buvo pasiektas 40% efektyvumas, galima apskaičiuoti bendras energijos sąnaudas abejais atvejais. Jeigu priimsime, kad kiekvienu atveju yra skaidomas santykinis vienetas teršalų, tuomet pirmuoju atveju per 20 min (1200s) suskaidoma 0,3 vieneto teršalo (30% efektyvumas), antruoju atveju – 0,4 vieneto teršalo (40% efektyvumas) galima apskaičiuoti energijos kiekį, reikalingą 1 vienetai teršalo suskaidyti:

$$E_{DBI} = \frac{69W * 1200s}{0.3} = 276kJ / vnt$$

$$E_{DBI / fotokatalizė} = \frac{(69W + 40W) * 1200s}{0.4} = 327kJ / vnt$$

IŠVADOS

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę buvo pasirinktas TiO_2 katalizatorius, kuris yra – nebrangus, efektyvus lyginant su kitais katalizatoriais, inertiškas, netoksiškas. Taip pat pasirinkti medžiagos ant kurių bus užnešamas katalizatorius: stiklo vamzdeliai ir nerūdijančio plieno skardelės. Po pirminės analizės, tolesniems tyrimams pasirinktas stiklo vamzdelių substratas, kuris pasirodė esantis žymiai efektyvesnis už katalizatorių, padengtą ant nerūdijančio plieno skardelių.

2. Atlikus sintetinių nuotekų skaidymo eksperimentą ir naudojant katalizatorių kuris padengtas ant stiklo vamzdelių paviršiaus gaunamas 57% efektyvumas pagal spalvos pokytį, esant nerūdijančio plieno skardelių paviršiui nustatytas 43% efektyvumas. Stiklo vamzdelių paviršiaus plotas ant kurio padengtas katalizatorius yra 750 mm^2 , o nerūdijančio plieno skardelių atveju 418 mm^2 . Įvertinus katalizatoriumi padengtų paviršių plotus gauname kad 1% teršalų suskaidyti reikalingas $13,15 \text{ mm}^2$ stiklo vamzdelių paviršiaus plotas arba $9,7 \text{ mm}^2$ ploto nerūdijančio plieno skardelių paviršius. Nustatyta, kad efektyvesnis yra katalizatorius padengtas ant nerūdijančio plieno skardelių, tačiau įvertinant tai kad sunku keisti jo konfigūracijas ir techniškai sunku pagaminti tinkamos konstrukcijos tokius katalizatorius tolesniems tyrimams pasirinktas katalizatorius paruoštas ant stiklo vamzdelių paviršiaus. Atlikus eksperimentus kai reaktoriuje naudojamas vienas katalizatoriaus segmentas efektyvumas 30%, esant abiem segmentams efektyvumas 56%. Segmente palikus katalizatoriumi padengtus vamzdelius kurie yra 9mm atstumu nuo šviesos šaltinio efektyvumas 36% esant vamzdeliams kurie yra 15mm atstumu nuo šviesos šaltinio efektyvumas 28%.

3. Pasirinkti DBI pilotinio įrenginio parametrai tiekimas oro debitas į reaktorių 7L/min, DBI galia 50,1W. Skaidant sintetines nuotekas be parengtinio apdorojimo per 20min. pasiekimas 90% efektyvumas pagal spalvą, tačiau cheminio deguonies suvartojimo analizės atveju gaunamas 60 % efektyvumas naudojant O_3 , ir mažiau nei 50 % efektyvumas naudojant $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ kombinaciją. Atliekant eksperimentą su apskaidytomis sintetinėmis nuotekomis 2,5min. DBI reaktoriuje dorotomis metileno mėlio spalvos pokytis yra apie 70 % pagal UV/VIS analizę abejais atvejais, tačiau pagal ChDS rodiklį naudojant tik O_3 efektyvumas siekia 30 %, o $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ kombinaciją, efektyvumas siekė >40 %. Skaidant neapdorotas sintetines nuotekas fotokatalizė sumažina ozonavimo efektyvumą pagal liekamąjį ChDS 15%.

4. Naudojant tik DBI reaktorių teršalų skaidymui optimaliomis sąlygom sunaudojama 276 kJ/1g teršalo suskaidyti, naudojant DBI - fotokatalizės reaktorių sistemą suvartojama 327 kJ/1g teršalo

suskaidyti. Gauti rezultatai parodo tolimesnių tyrimų svarbą nagrinėjant išvalymo efektyvumą įvertinant daugiau veiksnių tokių kaip ekotoksiškumas, susidariusių tarpinių produktų nustatymas. Galima teigti, kad pilnai panaudojus visą sukuriama UV spinduliuotę, bei parinkus optimalios galios ir parametrų UV šaltinį, sukūrus analogiškus naudotiems šiame tyrime tačiau optimalių geometrinių parametrų katalizatorius, galima pasiekti rezultatus, kuomet DBI-fotokatalizės naudojimas bus naudingesnis už DBI proceso naudojimą energetiniu požiūriu.

LITERATŪRA

1. **Chrislie R. M.** 2007 Environmental aspects of textile dyeing, Woodhead Publishing, Cambridge.
2. **Chequer F. R. M., Ferraz E. L., Cardoso J. C.** 2007 Dyeing process and environmental impact, <http://dx.doi.org/10.5772/53659>.
3. **Slokar Y. M., Majcen Le Marechal A.** 1997. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Journal of Dyes and Pigments*, p. 335 - 357.
4. **Forgacs E., Cserhati T., Oros G.** 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Journal of Environmental International*, p. 953 - 971.
5. **Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.** 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Journal of Bioresource Technology*, p. 247 - 255.
6. **Nakata K., Fujishima A.** 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, p. 169 - 189.
7. **Gaya U. I., Abdullah A. H.** 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, p. 1 - 12.
8. **Pekakis P. A., Nikolaos P. X., Xekoukoulotakis, Mantzavinos D.** 2006. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Journal of water research*, p. 1276 - 1286.
9. **Wang Y., He Y., Lai Q., Fan M.** 2014. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. *Journal of environmental sciences*, p. 1 - 39.
10. **Grabowska E., Reszczynska J., Zaleska A.** 2012. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂. *Journal of water research*, p. 5453 - 5471.
11. **Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J.** 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Journal of Environmental*, p. 639 - 669.
12. **Wang S., Shiraishi F., Nakano F.** 2002. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering*, p. 261 - 271.
13. **Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K.** 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 264 - 273.
14. **Horden B. K., Ziólek M., Nawrocki J.** 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Journal of Environmental*, p. 639 - 669.
15. **Yang Y., Ma J., Qin Q., Zhai X.** 2007. Degradation of nitrobenzene by nano TiO₂ catalyzed ozonation. *Journal of Molecular Catalysis*, p. 41 - 48.

16. **Mano T., Nishimoto S., Kameshima Y., Miyake M.** 2015. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Journal of Chemical Engineering*, p. 221 - 229.
17. **Sohrabi M. R., Ghavami M.** 2008. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, p. 1235 - 1239.
18. **Shan A. I., Mohd T. I., Ghazi, Rashid S. A.** 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Journal of Applied catalysis*, p. 1 - 8.
19. **Fernhdez A., Lassaletta G., Jimknez V.M., Justo A., GonzSlez-Elipe A.R., Herrmann J.-M., Tahiri H., Ait-Ichou Y.** 1995. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Journal of Environmental*, p. 49 - 63.
20. **Cherif L. Y., Yahiaoui I., Aissani-Benissad F., Madi K., Benmehdi N., Fourcade F. and Amrane A.** 2007. Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO₂ on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology. *Journal of Industrial and engineering chemistry research*, p. 3813 - 3819.
21. **Zoschke K., Bornick H., Worch E.** 2014. Vacuum - UV radiation at 185 nm in water treatment - A review. *Journal of Water Research*, p. 131 - 145.
22. **Cassano A. E., Alfano O. M.** 2000. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Journal of Catalysis Today*, p. 167 - 197.
23. **Rauf M. A., Ashraf S.** 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Journal of Chemical Engineering*, p. 10 - 18.
24. **Lachheb H., Puzenat E., Huoas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J. M.** 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV - irradiated titania. *Journal of Environmental*, p. 75 - 90.
25. **Morrow J. B., Almeida J. L., Fitzgerald L.A., Cole K. D.** 2008. Association and decontamination of Bacillus spores in a simulated drinking water system. *Water research*. 42 (2), p. 5011-5021.
26. **Reipa V., Almeida J., Cole K. D.** 2006. Long-term monitoring of biofilm growth and disinfection using a quartz crystal microbalance and reflectance measurements. *Journal of Microbiological Methods*. 66 (3), p. 449-459.
27. **Tichonovas M., Krugly E., Račys V., Hippler R., Kaunelienė V., Stasiulaitienė I., Martuzevičius D.** 2013. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Journal of Chemical Engineering*.

28. **Peternel I., Koprivanac N., Kusic H.** 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Journal of Water Research*, 525 - 532.
29. **Amat A.M., Arques A., Miranda M.A., Lopez F.** 2005. Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Journal of Chemosphere*, p. 1111 – 1117.
30. **Huang H., Leung D., Kwong P. C. W., Xiong J., Zhang L.** 2013. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Journal of Catalysis Today*, p. 189 - 194.
31. **Emam E. A.** 2012. Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater. *Egyptian Journal of Petroleum*, p. 55 - 60.
32. **Addamo M., Augugliaro V., Garcia-Lopez E., Loddo V., Marci G., Palmisano L.** 2005. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation. *Journal of Catalysis Today*, p. 612 – 618.
33. **Zou L., Zhu B.** 2008. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 24 - 32.
34. **Ratpukdi T., Siripattanakul S., Khan E.** 2010. Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozoneeVUV in comparison with ozone,VUV, ozoneeUV, and UV: Effects of pH and ozone dose. *Journal of Water Research*, 3531 - 3543.