



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Kristina Paliokaitė

**TiO₂ KATALIZATORIUMI PADENGTO AKTYVUOTOS ANGLIES
PARUOŠIMAS IR JOS SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Dalia Jankūnaitė

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJŲ KATEDRA

**TiO₂ KATALIZATORIUMI PADENGTO AKTYVUOTOS ANGLIES
PARUOŠIMAS IR JOS SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (621H17001)

Konsultantai

Lekt. dr. Edvinas Krugly
2015 – 06 –
Dokt. Martynas Tichonovas
2015 – 06 –

Vadovas

Doc. dr. Dalia Jankūnaitė
2015 – 06 –

Recenzentas

Doc. dr. Viktoras Račys
2015 – 06 –

Projektą atliko

Kristina Paliokaitė
2015 – 06 –



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Kristina Paliokaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies paruošimas ir jos savybių tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 15 m. birželio 2 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Kristinos Paliokaitės, baigiamasis projektas tema „TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies paruošimas ir jos savybių tyrimas“ 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 mokėjusi.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Paliokaitė, K. TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies paruošimas ir jos savybių tyrimas. *Aplinkos inžinerijos magistro* baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Dalia Jankūnaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Aplinkosaugos technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 53 psl.

SANTRAUKA

Daugeliu atvejų, užterštas vanduo efektyviai valomas tradicinėmis vandens valymo sistemomis. Tačiau, tobulėjant cheminių medžiagų aptikimo ir jų toksiškumo įvertinimo technologijoms, vis dažniau išvalytame vandenyje aptinkama įvairių ksenobiotinių medžiagų. Todėl vienas iš svarbiausių šių dienų, vandens valymo uždavinių yra efektyviai vandenį valančių technologijų kūrimas. Viena iš alternatyvų yra sorbentų ir fotokatalitinių, kombinuotų sistemų kūrimas. Todėl, magistrinio darbo tyrimas buvo skirtas naudojant cheminio garų nusodinimo technologiją (angl. chemical vapor deposition (CVD)), paruošti aktyvius TiO₂ ir aktyvintos anglies fotokatalizinius sorbentus. Darbo tikslas buvo paruošti TiO₂ katalizatoriumi padengtą aktyvintos anglies sorbentą skirtą vandens valymui ir ištirti jo savybes. Atrinkti geriausias eksperimentines sąlygas efektyviausiam titano dioksido padengimui. Skirtingomis sąlygomis paruoštus sorbentus ištestuoti ir įvertinti jų efektyvumą medikamentų skilimo produktais užteršto vandens valyme. Pasitelkiant analitinius metodus charakterizuoti bandinių tekstūrinės, struktūrinės savybes, fazinę sudėtį bei savitąjį paviršiaus plotą. Tyrimo hipotezė teigė, kad teršalus iš vandens galima efektyviai pašalinti naudojant titano dioksido ir aktyvintos anglies sistemas. Pasirinktas tyrimų objektas buvo TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvintos anglies sorbentas.

Esant skirtingoms dengimo sąlygoms buvo atliktas katalizatoriaus formavimas ant aktyvintos anglies, paruošta 19 modifikuotų sorbentų. Ištirtas paruoštų sorbentų kristalinis pasidengimas, fazinė sudėtis ir savitasis paviršiaus plotas. Rezultatai atskleidė rutilo kristalinės fazės dominavimą bei didelius savitojo paviršiaus ploto kitimus, kurie didžiąja dalimi buvo didesni nei nedengtos aktyvintos anglies. Ištyrus paruoštų sorbentų skaidymo efektyvumą AA/TiO₂/UV/O₃ ir AA/TiO₂/O₃ sistemose, įrodytas AA/TiO₂/UV/O₃ sistemos pranašumas. Magistrinio darbo rezultatai yra svarbūs tolesniems fotokatalitinių sistemų tyrimams, nukreiptiems sorbentų ir katalizinių sistemų efektyvumui didinti bei praktiniam pritaikymui spartinti.

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

Paliokaitė, K. TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies paruošimas ir jos savybių tyrimas. *Aplinkos inžinerijos magistro* baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Dalia Jankūnaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Aplinkosaugos technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 53 psl.

SUMMARY

In most cases polluted water is cleaned by conventional water purification systems. Since the development of the detection of chemical substances in the water and the evaluation of their toxicity, more and more various xenobiotic substances are detected. That is why one of the most important tasks of water purification is the creation of the efficient water cleaning system. One of the alternatives is the creation of the system of sorbents and combined photocatalysis. The objective of the master thesis was the preparation of active TiO₂ and activated carbon sorbent creation using chemical vapor deposition. The purpose was to prepare the sorbent TiO₂ coated with activated carbon for the purification of water and examination of its properties. Discovery of the best experimental conditions of titan dioxide coating. Testing of the sorbents prepared using different conditions and evaluation of their effectiveness in the cleaning process of the water polluted by medical products. Characterization of textural and structural phase and individual surface area of testing material using analytic methods. Thesis of the investigation proposed that pollutants may be removed using systems of titan dioxide and activated carbon. Selected testing object was the sorbent of the activated carbon coated with TiO₂ catalyst.

Catalyst formation was achieved using different coating conditions and 19 modified sorbents. Examination of crystal coverage, phase structure and individual surface area of prepared sorbents. Results revealed domination of the rutile crystal phase domination and large scale individual surface area changes of larger scale than those of the activated carbon. After testing of the effectiveness of the decomposition of prepared sorbents in the AA/TiO₂/UV/O₃ and AA/TiO₂/O₃ systems, there was demonstrated the similarity of AA/TiO₂/UV/O₃ system. The results of the master thesis are important for the further tests of the combined systems, designated to increase the effectiveness of actual adaptation of sorbents and catalyst systems.

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

TURINYS

1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	13
1.1 Sorbentai, jų charakteristika ir panaudojimas.....	13
1.1.1 Adsorbcijos mechanizmas	14
1.1.2 Aktyvinta anglis	16
1.2 Titano ir titano dioksido charakteristika, savybės ir panaudojimas.....	18
1.3 Alternatyvios vandens valymo sistemos.....	21
1.3.1 Pažangios oksidacijos technologijos.....	21
1.3.2 TiO ₂ ir aktyvintos anglies sorbentas	23
1.4 TiO ₂ sluoksnių nusodinimo metodai ir įranga.....	24
1.4.1 Zolių - gelių technologija.....	24
1.4.2 Tirpalų ir aerozolių pirolizė	24
1.4.3 Magnetroninio dulkejimo technologija.....	25
1.4.4 Terminio garinimo technologija	26
1.4.5 Cheminio garų nusodinimo (CVD) technologija.....	26
1.5 Nusodintų sluoksnių tyrimo metodai ir įranga	30
1.5.1 Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM).....	31
1.5.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD).....	32
1.5.3 Savitojo paviršiaus ploto analizė (BET)	33
2. METODINĖ DALIS.....	34
2.1 Aktyvintos anglies dengimas TiO ₂ katalizatoriumi	34
2.2 Sorbentų charakterizavimo metodai ir įranga.....	36
2.3 Skaidymo efektyvumo tyrimas AA/TiO ₂ /O ₃ ir AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemose.....	37
2.3.1 AA/TiO ₂ /O ₃ sistema.....	37
2.3.2 AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistema.....	38
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	39
3.1 Sorbentų charakterizavimas.....	39
3.1.1 Nusodintų dangų struktūrinių savybių įvertinimas	39
3.1.2 Savitojo paviršiaus ploto analizė	41
3.1.3 Skaidymo efektyvumo įvertinimas AA/TiO ₂ /O ₃ ir AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemose	44

APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS.....	49
LITERATŪRA.....	50

LENTELĖS

1 lentelė. Eksperimento planas.....	34
2 lentelė. Eksperimentinių sąlygų ir BET analizės rezultatų suvestinė.....	42

PAVEIKSLAI

1 pav. Adsorbcijos procesas.....	14
2 pav. Adsorbcijos izotermų klasifikavimas	15
3 pav. Grafito struktūra.....	17
4 pav. Mikroskopinė aktyvintos anglies struktūra.....	17
5 pav. Titano dioksido kristalinės atmainos: rutilas (a), anatazas (b) ir brukitas (c).....	20
6 pav. TiO ₂ fotokatalitinis mechanizmas.....	20
7 pav. Cheminio garų nusodinimo procesas.....	30
8 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema.....	31
9 pav. Rentgeno difrakcinės analizės schema.....	33
10 pav. Cheminio garų nusodinimo reaktoriaus sistema.....	35
11 pav. Diklofenako struktūrinė formulė.....	37
12 pav. Fotocheminio reaktoriaus schema.....	38
13 pav. Bandinių rentgeno difrakcinės kreivės.....	40
14 pav. Savitojo paviršiaus ploto priklausomybė nuo N ₂ dujų ir eksperimento trukmės.....	43
15 pav. Savitojo paviršiaus ploto priklausomybė nuo reaktoriaus temperatūros ir eksperimento trukmės.....	43
16 pav. AA ₁₉ bandinio skaidymo kinetika AA/TiO ₂ /O ₃ ir AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemose.....	45
17 pav. Skaidymo kinetika AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemoje.....	45
18 pav. Fotokatalitinis bandinių aktyvumas po 15 min AA/TiO ₂ /O ₃ ir AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemose...46	46
19 pav. Fotokatalitinis bandinių aktyvumas po 15 min AA/TiO ₂ /O ₃ ir AA/TiO ₂ /UV/O ₃ sistemose...46	46

SANTRUMPOS

AA – aktyvinta anglis

CVD (angl. chemical vapour deposition) – cheminio garų nusodinimo metodas.

MOCVD (angl. metal organic CVD) – cheminis nusodinimas iš metalų organinių junginių fazės.

UV – ultravioletiniai spinduliai.

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

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

BET (angl. Brunauer – Emmet – Teller) – paviršiaus ir poringumo analizės metodas.

IVADAS

Nuo industrializacijos pradžios teršalų srantai, patenkantys į aplinką, vis auga ir nėra tikėtina, kad ši tendencija mažės. Chemijos bei technologijų pramonė sukūrė didelį kiekį junginių, kurie patys arba jų skilimo produktai gali turėti įtakos vandens kokybei ar potencialiai kelti grėsmę biotai (Bolong, Ismail, Salim, 2009). Pastaraisiais dešimtmečiais, tobulėjant cheminių junginių aptikimo technologijoms, daugėja naujai atrandamų teršalų sąrašas, kurių buvimas vandenyje gali turėti reikšmingą poveikį aplinkai. Šie teršalai įvardijami kaip prioritetiniai (Matamoros, Salvado, 2013). Yra pateiktas platus prioritetinių cheminių junginių sąrašas, kuris apima medikamentus, asmens priežiūros produktus, paviršiaus aktyvius medžiagas, pesticidus, dioksinus, furanus, sunkiuosius metalus, sintetinius ir natūralius hormonus, ftalatus, fenolius, parabenus, policiklinius aromatinius angliavandenilius ir kitus junginius (Fatta-Kassinos, Meric, Nikolaou, 2011). Nors jų koncentracijos vandenyje nėra didelės, siekia ng, µg, g litre, tačiau grėsmė aplinkai ir žmonių organizmams gali turėti reikšmingas pasekmes (Deblonde, Cossu-Leguille, Hartemann, 2011).

Daugeliu atvejų, užterštas vanduo gali būti efektyviai valomas biologiniais metodais, flokuliacija, filtravimu, terminiu oksidavimu, chloravimu, ozonavimu, kalio permanganatu ir kitais fiziniiais ar cheminiais procesais. Tačiau išsamesni išvalyto vandens tyrimai atskleidė, kad skirtingų teršalų grupių šalinimo efektyvumas, valant tradicinėmis nuotekų valymo sistemomis, yra gana įvairus. Jos ne visada tinkamos tam tikrų ksenobiotikų visiškam pašalinimui iš vandens (Zhang, Zou, Wang, 2011). Nors ir nedidelėmis koncentracijomis, nuo 1,0 ng/l iki 1,0 µg/l, tačiau tokie teršalai kaip: analgetikai, priešuždegiminiai vaistai, antibiotikai, vaistai nuo epilepsijos, beta blokatoriai, kraujo lipidų reguliatoriai, geriamieji kontraceptikai, antiseptikai ir kiti preparatai buvo rasti vandenyje (Esplugas, Bila, Gustavo, Dezotti, 2007), (Mehinto, 2009), (Heberer, 2002). Nors yra įvairių vandens valymo metodų, tačiau jie ne visada būna tokie veiksmingi kaip norėtųsi, todėl pastangos teršalų kontrolei, jų disponavimui ir pašalinimui taikant alternatyvias technologijas, poreikis auga. Naujos technologijos turi būti ekonomiškai konkurencingos esamoms, draugiškos aplinkai, pagamintos iš nekenksmingų medžiagų bei efektyvios.

Pasaulyje didėja susidomėjimas fotokatalizinėmis bei pažangios oksidacijos technologijomis (El-Sheikh, et al., 2004). Siekiant sukurti optimalų teršalų valymo iš vandens metodą, derinamos aktyvintos anglies padengtos puslaidininkiais katalizatoriais sistemos. Kuriant fotokatalizines sistemas, nanostruktūrinis titano dioksidas (TiO₂) išlieka viena tinkamiausių ir labiausiai tyrinėtų medžiagų. Jis stabilus, netoksiškas, palyginus pigus ir ypač veiksmingas fotokataliziniuose procesuose (Yuan, Guan, Zheng, 2005). Tiek jis, tiek aktyvinta anglis turi unikalias savybes, kurios galėtų pagerinti vandens valymo mechanizmą. Aktyvuota anglis yra universalus adsorbentas pasižymintis didele sorbcine geba, dideliu paviršiaus plotu, ji lengvai paruošiama, nėra toksiška bei pigi gamyboje (Acıkyıldız, Gurses,

Karaca, 2014.). Adsorbicija nekeičia valomojo objekto cheminės sudėties, todėl yra naudojama daugelyje technologinių procesų. Jos ir TiO_2 sistema yra viena iš vandens valymo ateities perspektyvų (Zhang, Zhou, Lei, 2005).

Yra įvairių TiO_2 katalizatoriaus padengimo metodikų, tokių kaip lazerinis dulkėjimas, magnetroninis dulkėjimas, molekulinio pluošto epitaksinis metodas, sol – gel technologija, tirpalų pirolizė, elektroforezė ir kt., tačiau viena iš perspektyviausių metodikų yra cheminio garų nusodinimo technologija (angl. chemical vapor deposition (CVD)) (Ding, et al., 2001). Magistrinio darbo hipotezė: cheminiu garų nusodinimo metodu galima paruošti, efektyviai teršalus iš vandens skaidančius, TiO_2 ir aktyvintos anglies sorbentus.

Tyrimų objektas: TiO_2 katalizatoriumi padengtos aktyvintos anglies sorbentas.

Darbo tikslas: paruošti TiO_2 katalizatoriumi padengtą aktyvintos anglies sorbentą skirtą vandens valymui ir ištirti jo savybes.

Tiriamąjį darbo uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros apžvalgą modifikuotų sorbentų paruošimo, jų savybių analizavimo bei pritaikymo vandens valymui klausimais.
2. Parinkus aktyvintos anglies padengimo TiO_2 katalizatoriumi metodą atlikti AA/ TiO_2 sorbentų paruošimą planuotomis sąlygomis.
3. Ištirti gautų AA/ TiO_2 sorbentų charakteristikas (paviršiaus struktūrą, kristalinę sudėtį, savitąjį paviršiaus plotą).
4. Ištirti paruoštų sorbentų efektyvumą šalinant likutinius vaistų skilimo produktus AA/ TiO_2/O_3 ir AA/ $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ sistemose.
5. Nustatyti optimalias AA/ TiO_2 sorbento paruošimo sąlygas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Sorbentai, jų charakteristika ir panaudojimas

Iš vandens teršalai gali būti šalinami įvairiais metodais, vienas jų – sorbcijos būdu. Sorbentai, tai netirpios medžiagos ar jų mišiniai, naudojami įvairių teršalų šalinimui absorbcijos ar adsorbcijos būdu. Adsorbentai yra labai poringos, turinčios išvystytą kapiliarinę sistemą medžiagos, gebančios didelius teršalų kiekius adsorbuoti ant savo paviršiaus, absorbentai teršalus sugeria ir išlaiko savo molekulinėje struktūroje. Sorbentai pasižymi greita sorbcine geba ir efektyvumu, todėl gali būti naudojami įvairių teršalų (sunkiųjų metalų (dažniausiai Cu, Zn, Pb ir Cd), chemiškai ar biologiškai sunkiai skaidomų organinių teršalų, įvairių toksiškų ir kitų medžiagų) šalinimui iš vandens (Byun, Jin, Kim, Lee, Park, 1999), (Mukherjee, Kumar, Misra, Maohong, 2007).

Adsorbentai pasižymi stipria sorbcine geba, yra lengvai išgaunami ir eksploatuojami, lyginant su kitomis valymo technologijomis pasižymi mažesne neigiama įtaka ekosistemoms, jiems būdingas geras mechaninis ir cheminis atsparumas, mažesni valymo įkainiai, pakankamai paprasta paruošimo procedūra, todėl daugelis sorbentų jau yra tapę komercine preke (Rajakovic V., Aleksic, Radetic, Rajakovic Lj., 2007). Jie naudojami maisto, farmacijos, medicinos pramonėje, filtrams gaminti ir kitur.

Vis didesnę sorbuojančių medžiagų taikymą ir jų modifikavimą lemia griežtėjantys rizikos aplinkai mažinimo reikalavimai. Kad sorbentai būtų efektyviai ir tikslingai naudojami vandens valyme, jiems keliami tam tikri kriterijai. Sorbuojančiosios medžiagos turi būti lengvai atskiriamos nuo išvalyto vandens, paprastai eksploatuojamos, pasižyminčios reikiama sorbcine geba, pakankamu mechaniniu atsparumu, turi būti nekenksmingos gyviesiems organizmams, net ir likusios gamtoje nedaryti žalos bei turi būti lengvai skaidomos (Speteliūnaitė, 2009). Teršalų valymui iš vandens taikomos įvairių rūšių sorbuojančios medžiagos. Pagal medžiagos kilmę sorbentai yra klasifikuojami į: gamtinius neorganinius, gamtinius organinius ir sintetinius sorbentus.

Sintetiniai sorbentai – tai dirbtinės kilmės polimerinės medžiagos, kurios dažniausiai yra gaminamos iš polipropileno ir polietileno pluošto. Šie sorbentai pasižymi didele sorbcine geba, tačiau dėl sudėtingo apdorojimo proceso brangiai kainuoja (Rimkutė, Mažeikienė, 2011). Dėl gerų fizikinių ir cheminių savybių ir ypač lengvo regeneravimosi tokie sorbentai yra alternatyva aktyvintosioms anglims.

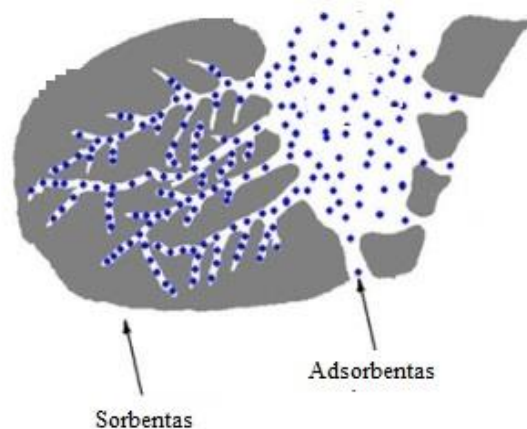
Gamtiniams neorganiniams sorbentams priskiriamas molis, diatomitas, ceolitai, opoka, vulkaniniai pelenai, vermikulitas, pemza, perlitas, smėlis, akmenis anglis ir kt. (Bandura, Franus, Józefaciuk, Franus, 2015), (Speteliūnaitė, 2009).

Gamtinių organinių sorbentų grupei priskiriamas šienas, šiaudai, durpės, medžio atliekos, pjuvenos, kukurūzų stiebai, plunksnos, vilna, saulėgrąžų luobelės, kapokas (panaši į vatą pluoštinė medžiaga), kokoso pluoštas, šilko siūlai ir kitos anglies turinčios medžiagos (Rimkutė, Mažeikienė, (2011). Natūralūs organiniai sorbentai yra randami gamtoje arba naudojami kaip antrinės žaliavos. Šios sorbuojančios medžiagos pasižymi didele sorbcine geba (Eidikonis, 2006).

Aktyvintos anglis – tai vienas daugiausiai tyrinėtų sorbentų, nes adsorbicija aktyvuota anglimi turi didelį potencialą teršalų šalinime (Tamulevičienė, 2012). Tai vienas populiariausių metodų valant buitinį vandenį, kurio metu pašalinama sunkiuosius metalus, gyvsidabrij, pesticidus, nemalonų kvapą, skonį, chlorą bei kitas medžiagas. Taip yra dėl to, kad aktyvintos anglis pasižymi poringa struktūra, dideliu paviršiaus plotu bei įvairiomis jonogeninėmis grupėmis, kurios atsiranda jas modifikuojant (Kazlauskienė, 2012). Nepaisant visų aktyvintos anglies teigiamų savybių, praėjus tam tikram laikui būtina anglį regeneruoti (Acıkyıldız, Gurses, Karaca, 2014).

1.1.1 Adsorbicijos mechanizmas

Adsorbicija – tai procesas, kurio metu adsorbentas kaupiasi ant sorbento paviršiaus. Šis reiškinys yra pagrįstas sorbuojančios medžiagos paviršiaus sorbcinių savybių geba. Jis vyksta keliais etapais. Pirmiausia medžiaga juda prie sorbento, adsorbuojasi jo paviršiuje, tada difunduoja į sorbento vidų kur prisijungia prie aktyvių sorbento centrų (žr. 1 pav.).



1 pav. Adsorbicijos procesas [50]

Priklausomai nuo sorbcinės sąveikos tipo, ji skirstoma į fizinę arba cheminę. Fizinė adsorbicija vyksta dėl tarpmolekulinių Van der Valso (angl. Van der Waals) jėgų, dipolinės sąveikos ir susidariusių vandenilinių ryšių. Šios adsorbicijos metu, laikas reikalingas pasiekti pusiausvyrai yra labai trumpas. Fizinė adsorbicija yra nespecifinis ir grįžtamasis procesas, tai reiškia, kad adsorbuojama

medžiaga fizinių sąveikų metu gali būti lengvai pašalinta regeneravimo procesu. Cheminė adsorbicija vyksta dėl cheminių reakcijų tarp sorbento ir adsorbento funkcinių grupių. Šios adsorbicijos metu yra pakeičiamos adsorbento cheminės ir elektroninės savybės. Chemiškai adsorbuotą sluoksnį pašalinti yra sunku, tam reikia specifinių sąlygų. Chemisorbcijos metu susidaro vienamolekuliniai sluoksniai, tuo tarpu fizinės adsorbicijos atveju, esant tam tikroms sąlygoms, gali susidaryti keli adsorbato dalelių sluoksniai (Mohamed, 2011).

Adsorbicijos procesas yra grįžtamasis. Pastovioje temperatūroje adsorbicijos ↔ desorbicijos mechanizmas gana greitai pasiekia pusiausvyros būseną, toks procesas, kai nusistovi dinaminė pusiausvyra tarp teršalų esančių tirpale ir susorbuotų, vadinama – pusiausvirąja (Kazlauskienė, 2012). Šios sistemos pagrindinis analitinis parametras yra pusiausvyros izoterma. Izotermos yra modeliai, susiejantys paviršiaus savybes ir sorbcijos gebą, tai pagrindiniai duomenys apie sorbcijos sistemą. Adsorbicijos izoterma išreiškia sorbento adsorbuojamą medžiagos kiekį, dinaminės pusiausvyros metu. Pusiausvyros koncentracija yra matuojama tirpalo masės balanso lygtimi:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{w} \quad (1)$$

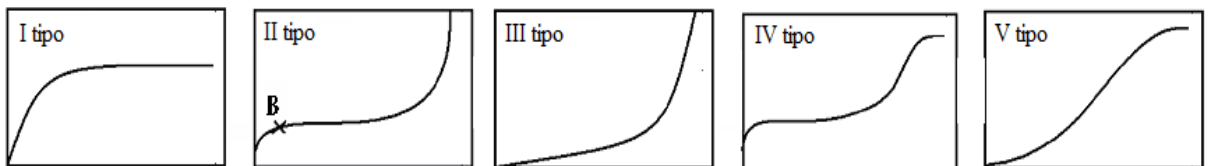
Čia C_0 – pradinė koncentracija (mg/l);

C_e – pusiausviroji koncentracija (mg/l);

V – tirpalo tūris (L);

w – sorbento kiekis (g) (Acıkyıldız, Gurses, Karaca, 2014).

Adsorbicijos izotermos paprastai skirstomos į penkias rūšis, kurios yra pavaizduotos 2 paveiksle.



2 pav. Adsorbicijos izotermų klasifikavimas [26]

I tipo izoterma apibūdina daugiausiai mikroporose vykstančius sorbcijos procesus. Ji vadinama Langmuiro (Langmuir) izoterma ir yra naudojama apibūdinti vienasluoksnę adsorbiciją.

II tipo izoterma yra naudojama apibūdinti daugiasluoksnius fizinius adsorbicijos procesus mikroporose. (B žyma rodo, daugiasluoksniu padengimo formavimąsi).

III ir IV tipai apibūdina sorbciją vykstančią mikroporose arba mezoporose esant didelėms santykinėms koncentracijoms.

V tipo izoterma vaizduoja sorbcijos vyksmą mezoporose.

Viena iš pagrindinių adsorbcijos gebą lemiančių faktorių yra adsorbento fizinės savybės. Tokios, kaip porų skaičius jų struktūra ir specifinis paviršiaus plotas. Taip pat adsorbcijos efektyvumas priklauso nuo teršalo giminiškumo sorbentui, jo ir sorbento sąveikos prigimties, trukmės, sorbuojamos medžiagos molekulių dydžio ir struktūros, teršalų koncentracijos. Didelę reikšmę adsorbcijos procesui turi darbo sąlygos: tirpalo pH, joninės jėgos, temperatūra ir kt. (Kazlauskienė, 2012).

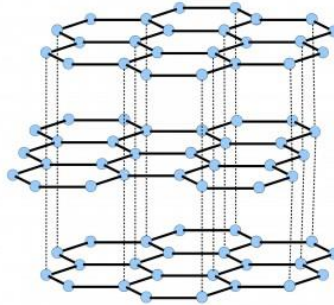
1.1.2 Aktyvinta anglis

Aktyvinta anglis, tai – kieta, akyta, amorfinė medžiaga, kuri pasižymi dideliu paviršiaus plotu (nuo 1 iki $>2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ir stipria sorbcine geba (Khan 2003). Šio adsorbento nauda buvo suvokiama jau senovėje, kuomet ji naudota medicinoje, geriamojo vandens filtravimui, vandens laikymo statinėse. I Pasaulinio karo metu aktyvinta anglis buvo dedama į dujokaukes, kaip apsauga nuo pavojingų dujų bei garų (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008).

Aktyvuota anglis yra universalus adsorbentas. Ji pasižymi dideliu paviršiaus plotu, kas sąlygoja didelę sorbcinę talpą. Paprastai 1 g aktyvintosios anglies turi paviršiaus plotą tarp 500 ir 2000 m^2 , todėl ji gerai adsorbuoja daugelį garų, dujų, skysčių ir ištirpusių medžiagų (Nowicki, Kazmierczak, Pietrzak, 2015). Ji yra lengvai paruošiama, palyginus pigi gamyboje, paprastai eksploatuojama ir nėra toksiška, todėl saugi gamtinei aplinkai ir žmogui (Acıkyıldız, Gurses, Karaca, 2014). Taip pat ji nekeičia valomojo produkto cheminės sudėties, todėl patogų naudoti kaip adsorbuojantį sorbentą, katalizės reakcijose (Mohamed, 2011).

Dėl anglies unikalios struktūros ir universalių savybių ji yra plačiai taikoma įvairiose srityse ir technologiniuose procesuose. Sorbentas naudojamas: geriamojo vandens valyme, katalizinio chloro ir ozono liekanų šalinime, nuotekų valyme ChDS, AOX sumažinimui, organinių junginių šalinimui, vandens ir dirvožemio remediacijos procesuose, maisto produktų blukinimui (cukraus, gliukozės pramonėje) bei kitose srityse (Khan, 2003). Anglies teigiamų savybių gausa skatina naujų technologijų kūrimą optinių ekranų, ličio jonų baterijų, nano biotechnologijų, vandens valymo ir kitose srityse. Dėl anglies unikalių morfologinių savybių ir universalių technologinių galimybių ji yra plačiai taikoma moksliniuose ir technologiniuose tyrimuose. Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas modifikacijos metodikoms, pagerinančioms anglies savybes ir pritaikymo galimybes vandens valyme. Daugelis mokslininkų orientuojasi į anglies padengtos katalizatoriumi sistemas (Zhang, Zou, Wang, 2011).

Pagrindiniu struktūriniu aktyvuotos anglies vienetu yra heksagoninė grafito struktūra. Tai yra tarpusavyje cheminiais ryšiais susijusių mažyčių grafito žiedų tinklas iš kurio ir yra sudaryta anglis (žr. 3 pav.).

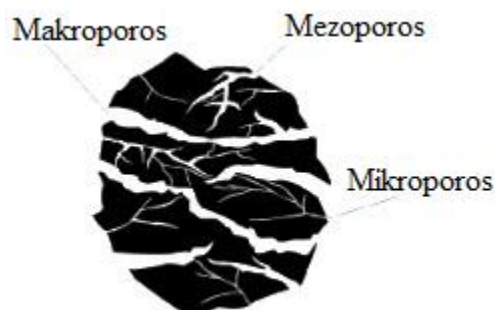


3 pav. Grafito struktūra [51]

Aktyvintos anglies sorbcinės savybės ir geba priklauso nuo mikroskopinės struktūros, kurią sudaro sudėtingas porų tinklas:

- mikroporos (< 2 nm skersmens),
- mezoporos ($2 - 50$ nm skersmens),
- makroporos (> 50 nm skersmens).

Mikroporos yra smulkiausia porų rūšis, kurių savitasis paviršius siekia $800 - 1000$ m²/g. Jose vyksta didžiausi adsorbcijos procesai. Mezoporų savitasis paviršius gali siekti $100 - 200$ m²/g, jose vyksta tik nedidelė adsorbcija. Makroporos yra stambiausia porų rūšis, kurių savitasis paviršius dažniausiai neviršija $0,5 - 2$ m²/g (žr. 4 pav.). Makroporos adsorbcijos metu atlieka tik transportinių kanalų vaidmenį adsorbato pristatymui iki adsorbuojančių porų paviršiaus (Mohamed, 2011).



4 pav. Mikroskopinė aktyvintos anglies struktūra [49]

Anglies struktūra, savybės, porų dydžio pasiskirstymas ir mechaninis stiprumas priklauso nuo angliai gaminti naudotos žaliavos tipo, gamybos metodo bei kitų gamybos sąlygų. Pavyzdžiui, aktyvintai angliai pagamintai iš kokoso kevalų būdinga didelė mikroporų dalis, kurios lemia pagrindinį sorbcinį aktyvumą. Angliai pagamintai iš akmens anglies būdinga didesnė mezoporų dalis, tuo tarpu anglis pagaminta iš medienos, turi didesnę makroporų kiekį (Jancevičiūtė R. (2007).

Anglis gali būti pagaminta praktiškai iš bet kurių anglies šaltinių, turinčių didelį pradinio anglies elemento procentą. Tai gali būti bet kokie sintetiniai ar natūralūs anglies šaltiniai. Pavyzdžiui kokoso riešuto kevalai, durpės, pramoninės ar žemės ūkio atliekos, pelenai, mediena, lignitas, bituminės akmens anglis, antracitas ir kitos medžiagos. Sintetiniai anglies pirmtakai yra daug brangesni, fenolio dervos, karbamido formaldehido dervos, poliuretanai ir kt. Aktyvintosios anglis, priklausomai nuo to kur bus taikomos, gaminamos skirtingų fizinių formų. Gali būti: granuliuota arba miltelių pavidalo. (Nowicki, Kazmierczak, Pietrzak, 2014), (El-Sayed, Yehia, Asaad, 2014).

Taikant terminę arba cheminę aktyvavimo būdą, anglis paverčiama į aktyvuotą anglį. Vykstant aktyvacijos procesui iš anglies pašalinamos silpniau prisijungusios anglinės medžiagos. Šių procesų metu susidaro poringa struktūra, padidinamas aktyvus anglies paviršiaus plotas, porų matmenys, gaunama labai akyta, turinti trimatę grafito grotelių struktūrą ir itin didelį paviršiaus plotą medžiaga. Šio proceso metu taip pat pašalinami nereikalingi produktai (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008). Terminė aktyvacija, kartais dar vadinama fizikine aktyvacija, kurią sudaro: karbonizacijos (pirolizės) ir aktyvavimo procesai. Karbonizacijos procesą apima džiovinimas ir kaitinimas (400 – 600 °C temperatūroje) tai daroma siekiant pašalinti šalutinius produktus, tokius kaip degutą ir kitus angliavandenilius (įskaitant ir lakiuosius organinius junginius). Karbonizuota medžiaga yra aktyvuojama toje pačioje arba aukštesnėje (800 – 1000 °C) temperatūroje veikiant oksiduojančioms dujoms (CO₂, vandens garais ar kt.). Cheminė aktyvacija vyksta esant 400 – 700 °C temperatūrai, naudojant aktyvuojančias neorganines medžiagas: ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, CaO, MnO₂, HCl, HNO₃, H₂SO₄, amonio, nikelio druskas, geležies (II), (III) junginius ir kt. Šios aktyvacijos metu gali susidaryti įvairios funkcinės grupės: karboksi, fenolio, hidroksilo, karbonilo, karboksirūgščių anhidrido, laktono, ciklinių peroksidų ir kt. (Jancevičiūtė, 2007).

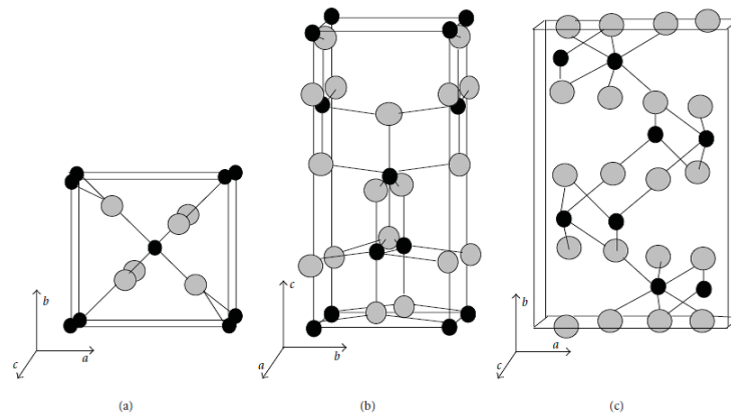
1.2 Titano ir titano dioksido charakteristika, savybės ir panaudojimas

Titano dioksidas (TiO₂), taip pat žinomas kaip titano (IV) oksidas yra natūraliai pasitaikančio pereinamojo metalo – titano, oksidas. Grynas titanas (Ti) yra devintas pagal paplitimą cheminis elementas žemėje. Tai atsparus korozijai, lengvas, tvirtas, blizgantis, gana kalus metalas. Jis dažnai naudojamas formuojant įvairius lydinius, kurie labai vertinami dėl mažo tankio, atsparumo korozijai ir

mechaninio tvirtumo. Titaną galima apdoroti įvairiais mechaniniais būdais. Todėl jis naudojamas lėktuvų detalėms gaminti, iš titano daromi kūno dalių protezai, kaulus pakeičiantys implantai, dantų implantų varžtai bei įvairi įranga (vamzdžiai, siurbliai, reaktoriai ir kt.) (Rajackas, 2013).

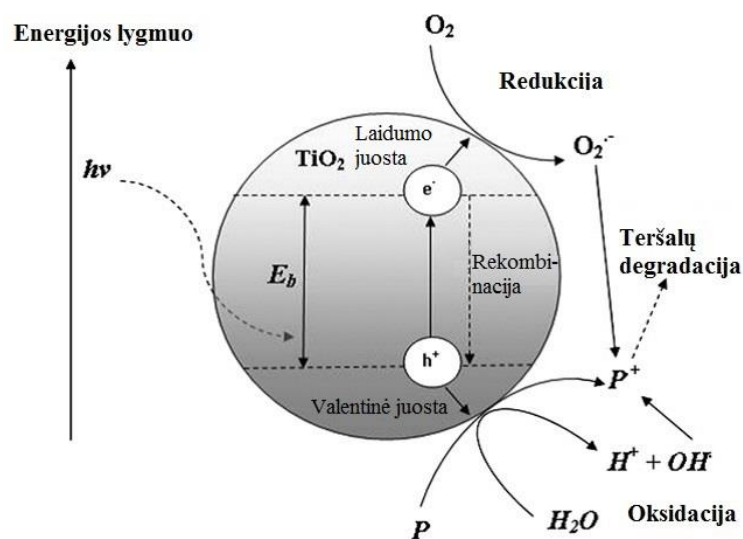
Titano dioksidas yra perspektyvi cheminė medžiaga, kuri dėl savo optinių, mechaninių ir cheminių savybių plačiai naudojama daugelyje sričių. Jis patenka į 50 labiausiai išgaunamų medžiagų sąrašą (Rajackas, 2013). TiO_2 paprastai išgaunamas iš mineralų, tokių kaip ilmenito, leukokseno rūdų arba rutilo paplūdimio smėlio ir komerciškai gaminamas naudojant sulfatus ir stiprią sieros rūgštį. Pasak istorinių dokumentų, TiO_2 pirmą kartą atrastas 1791 mineralo ilmenito formoje Kornvalio paplūdimiuose, Anglijoje (Sin, Lam, Mohamed, Lee, 2012). TiO_2 yra ryškiai balta, skaidri 350 – 1100 nm elektromagnetinių bangų diapazone, aktyvi, chemiškai stabili, mechaniniu požiūriu itin tvirta, netoksiška, plačiai paplitusi, santykinai nebrangi ir pakankamai lengvai įsigijama cheminė medžiaga. TiO_2 plačiai naudojamas savaimė nusivalančių, antibakterinių, antikoroziinių, nerasojančių paviršių gamyboje, aukštos kokybės baltų pigmentų, asmens higienos produktų, plastikų, saulės elementų, dujų sensorių gamyboje bei organinių teršalų, pelėsių, grybelių eliminavimo procesuose ir kitur (Zhang, Zou, Wang, 2011), (Girdzevičius, 2012).

Titano dioksidas turi tris kristalografines fazes: rutilo, anatazo ir brukito (žr. 5 pav.). Rutilas ir anatazas yra tetragoninės, brukitas – ortorombinės gardelės pavidalo. Rutilas yra dažniausiai pasitaikanti fazė. Ji yra stabili prie bet kokių temperatūrų. Tačiau anatazas ir brukitas yra metastabilios būsenos, kurios padidėjus temperatūrai pereina į rutilo fazę. Minėtas procesas vyksta, esant ~400 – 1000 °C temperatūrai. Šis reiškinys vyksta priklausomai nuo tam tikrų faktorių: kristalito dydžio, kristalitų kontaktinio ploto, priemaišų tipo, koncentracijos bei atmosferinių sąlygų (Girdzevičius, 2012). Anatazo plokštuma termodinamiškai yra pati stabiliausia dėl to praktiniuose taikymuose ir fotokatalizėje dažniausiai naudojamas būtent ji, tuo tarpu optiniuose prietaisuose naudojama rutilo kristalinė atmaina. Rutilas yra labai stabilus ir netirpus vandenyje jis taip pat yra netirpus arba dalinai tirpus koncentruotose rūgštyse. Titano dioksidas dėl savo gerų savybių, turi labai platų praktinį panaudojimą vandenvėlos srityje (Mohamed, 2011).



5 pav. Titano dioksido kristalinės atmainos: rutilas (a), anatazas (b) ir brukitas (c) [37]

TiO₂ pasižymi geromis katalitinėmis savybėmis, dėl kurių šis pereinamųjų metalų grupės oksidas naudojamas kaip fotokatalizatorius organinių junginių oksidacijos reakcijose. Tiriant puslaidininkius, tokius kaip TiO₂, ZnO, SnO₂, ir CdS, buvo išnagrinėtas jų fotokatalitinis aktyvumas. Įrodyta, kad TiO₂ ir ZnO turi didžiausią aktyvumą (Khan, 2003). TiO₂ fotokatalizės revoliucija prasidėjo 1972 metais, kai A. Fujishima ir K. Honda atrado fotocheminių reakcijų metu vandens padalijimo galimybę. Fotokatalitinis efektas pagrįstas elektrono – skylės poros generavimu. Kai titanas, sužadinamas fotono, elektronas iš valentinės juostos peršoka į laidumo juostą. Paprastai, esminiai pagrindiniai fotokatalitiniai žingsniai apima: adsorbciją, draustinės juostos sužadinimą, fotosužadintų skylių porų atskyrimą, oksidacijos – redukcijos reakcijas. Fotono energija turi būti didesnė nei draustinės juostos plotis. Skylės sukurtos valentinėje juostoje generuoja hidroksilo radikalus (OH[•]), o sužadinti elektronai laidumo juostoje generuoja oksido anijonus. Šie radikalai pasižymi geromis oksidacinėmis savybėmis ir skaldo organinius junginius (žr. 6 pav.) (Litter, 2005).



6 pav. TiO₂ fotokatalitinis mechanizmas [42]

1.3 Alternatyvios vandens valymo sistemos

Dažniausiai, užterštas vanduo efektyviai valomas tradicinėmis teršalų šalinimo sistemomis (biologiniu valymu, flokuliacija, chloravimu, ozonavimu, filtravimu, terminiu oksidavimu ir kt.). Tačiau, išsamesni išvalyto vandens tyrimai, atskleidė įvairių ksenobiotinių medžiagų buvimą (Zhang, Zou, Wang, 2010). Nors ir nedidelėmis koncentracijomis (nuo 1,0 ng/l iki 1,0 µg/l), tačiau analgetikai, priešuždegiminiai vaistai, antibiotikai, vaistai nuo epilepsijos, beta blokatoriai, kraujo lipidų reguliatoriai, geriamieji kontraceptikai, antiseptikai, asmens higienos ir kiti preparatai buvo rasti vandenyje. (Esplugas, Bila, Gustavo, Dezotti, 2007), (Mehinto, 2009), (Heberer, 2002). Medikamentų ir kitų ksenobiotinių junginių buvimas geriamajame vandenyje yra aktuali tema, nes mažai žinoma apie galimą jų lėtinį poveikį organizmams (Rivera – Utrilla, Sınchez – Polo, Ferro – Garcąa, Prados – Joya, Ocampo – Pérez, 2013).

Viena iš paviršiniuose, požeminiuose ir net geriamajame vandenyje aptinkamų medžiagų yra diklofenakas. Jis priklauso nesteroidinių vaistų nuo uždegimo klasei ir plačiai naudojamas skausmui malšinti, uždegimui, karščiavimui slopinti, patinimui mažinti (Mehinto, 2009). Preparatas paprastai yra vartojamas rektaliniu, injekcijų arba peroraliniu būdu. Geriamasis diklofenakas metabolizuojamas kepenyse. 35 – 70 proc. absorbuotos medžiagos po poveikio kepenyse patenka nepakitusiu pavidalu į kraujotaką. Apytiksliai 30 proc. veikliosios medžiagos pakinta ir taip išsiskiria su išmatomis. Po poveikio kepenyse, apie 60 – 70 proc. diklofenako išsiskiria su šlapimu nepakitusios arba pakitusios molekulės pavidalu, likusi dalis išsiskiria su tulžimi ir išmatomis. Diklofenakas vienas iš labiausiai vartojamų vaistų, todėl buvo vienas iš pirmųjų vandenyje aptiktų medikamentų (Fent, Weston, Caminada, 2006).

Mokslininkų teigimu, standartiniai nuotekų valymo įrenginiai nepriekaištingai išvalo įprastinius teršalus, tačiau medikamentais ir kitais prioritetiniais teršalais užterštas vanduo reikalauja efektyvesnių alternatyvių technologijų kūrimo (Nowicki, Kazmierczak, Pietrzak, 2014). Todėl pasaulyje didėja galimybės vandenvaloje pritaikyti fotokatalizinius bei pažangios oksidacijos procesus. (El-Sheikh, et al., 2004). Siekiant sukurti optimalų teršalų valymo iš vandens metodą, derinamos ir modifikuojamos aktyvintos anglies padengtos puslaidininkiais katalizatoriais sistemos (Zhang, Zou, Wang, 2011), (Yuan, Guan, Zheng, 2005).

1.3.1 Pažangios oksidacijos technologijos

Vienas iš perspektyvių metodų vandens valymo srityje yra pažangios oksidacijos technologijos. Moksliniai tyrimai parodė, kad ultravioletinės spinduliuotės poveikis teršalų skaidyme yra

efektyvesnis nei tradiciniai koaguliacijos – flokuliacijos, filtravimo ir chloravimo procesai (Matamoros, Salvadó, 2013). Ultravioletinių spindulių spektras yra skirstomas į tris dalis: UV – A (315 – 400 nm), UV – B (280 iki 315 nm) ir UV – C (100 – 280 nm). Maksimali ultravioletinių spindulių absorbcija vyksta esant maždaug 220 nm bangos ilgiui, todėl būtent UV – C spinduliuotė naudojama vandenvalos procesuose (United States Environmental Protection Agency, 1998).

Pažangios oksidacijos metodai yra perspektyvi technologija veiksmingai ir efektyviai oksiduoti teršalus arba juos konvertuoti į labiau biologiškai skaidžias ar mažiau kenksmingas medžiagas. Tai procesas, kurio metu, vykstant fotocheminiams ir nefotocheminiams procesams, generuojami aktyvūs radikalai (fluoras, hidroksilo radikalas, atominis deguonis, ozonas, vandenilio peroksidas, permanganatas, chloro dioksidas ir kt.). Šie radikalai turi aukštą efektyvumą teršalų skaidyme (Litter, 2005). Gali būti naudojami skirtingi metodai siekiant efektyviau generuoti aktyviuosius radikalus. Pažangios oksidacijos metodai apima ozono pagrindu vykdomus procesus (O_3/H_2O_2 , O_3/UV), fotocheminius procesus (UV/H_2O_2 , O_3/UV), Fenton ir foto – Fenton (H_2O_2/Fe_2^+ , H_2O_2/Fe_3^+ , $H_2O_2/Fe_2(Fe_3^+)$ + / UV) ir fotokatalizę (Murgoloa, et al., 2015). Šios technologijos labai svarbi dalis yra oksidatorių (Cl_2 ; ClO_2 ; O_3 ; H_2O_2 ; FeO_4 ; S_2O_4 ir kt.) pasirinkimas. Jie padidina pašalinimo efektyvumą kai derinami kartu, pavyzdžiui: UV/O_3 ; UV/H_2O_2 ; $UV / Fenton$ (Liu, Kanjo, Mizutani, 2009). Be fluoro, hidroksilo radikalas yra stipriausias žinomas oksidantas. Todėl jis gali oksiduoti ir mineralizuoti beveik kiekvieną organinę molekulę į CO_2 ir neorganinius jonus. Hidroksilo radikalas reaguoja žymiai (106 – 1012 kartų) greičiau nei kiti oksidantai (Yoon, 2014).

Ozonas yra vienas iš labai stiprių oksidatorių, kuriam veikiant susidaro hidroksilo radikalai. Ozonavimas yra plačiai naudojamas geriamojo vandens savybių gerinimo procesuose (šalinant spalvą, skonį, kvapą, dezinfekuojant) (Nguyen, Roddick, 2010). Jis ir radikalai yra labai reaktyvūs, todėl daugelio mokslininkų pasiūlyti kaip alternatyva prioritetinių, tame tarpe ir farmacijos teršalų eliminavimui. Naudojant ozono oksidaciją buvo pasiektas didesnis nei 90 proc. efektyvumas pesticidų, antiepilepsinių vaistų, antibiotikų ir estrogenų skaidyme (Esplugas, Bila, Krause, 2007). Terners ir kiti ištyrė koaguliacijos – flokuliacijos (su $FeCl_3$), aktyvuotos anglies adsorbcijos ir ozonacijos procesus karbamazepino, bezafibrato, klofibrinės rūgšties ir diklofenako šalinime. Didžiausias teršalų degradacijos efektyvumas pasiektas taikant aktyvuotos anglies adsorbciją ir ozonavimą, tuo tarpu koaguliacijos – flokuliacijos procesas nesugebėjo pakankamai išvalyti šių teršalų (Ternes., et al., 2002).

Pažangios oksidacijos procesai (O_3/H_2O_2 ; O_3/UV) ir fotocheminiai pažangios oksidacijos procesai paprastai yra efektyvesni dėl glaudesnio radikalų ir fotono inicijuoto teršalų skilimo, todėl jie rekomenduojami naudoti valant santykinai atsparias ozonovimui medžiagas. Ozonavimas ir pažangios oksidacijos procesai (O_3/H_2O_2 ; O_3/UV) yra perspektyva veiksmingai šalinant teršalus, kuriose yra farmacijos preparatų. Nors įrodyta, kad šie valymo procesai yra veiksmingi ir efektyvūs, tačiau

naudoja daug energijos ir medžiagų, todėl jie nėra labai pigūs (Verlicchi, Galletti, Petrovic, Barcelo, 2010).

1.3.2 TiO₂ ir aktyvintos anglies sorbentas

Dauguma mokslininkų, tyrusių ir lyginusių aktyvuotos anglies ir kitų sorbentų efektyvumą valant teršalus iš vandens, įrodė, kad aktyvintos anglies sorbentas yra vienas patikimiausių ir efektyviausių (Khan, 2003). Mokslininkai patvirtino jos galimybę greitai ir efektyviai adsorbuoti didelius teršalų kiekius ir dalinai arba visiškai pašalinti juos iš vandens (Zhang, Zou, Wang, 2011), (Yuan, Guan, Zheng, 2005). Tačiau naudojant tik aktyvintos anglies adsorbcijos sistemą pastebimi trūkumai. Vienas jų – po tam tikro laiko aktyvintą anglį būtina regeneruoti arba pakeisti nauja. Regeneracijos kaina palyginti yra didelė, neretai sudaranti beveik 50 proc. visos valymo kainos. Todėl išlaidų, išteklių ir energijos taupymo požiūriu aktyvuotos anglies regeneracija reikalauja naujų technologinių sprendimų (Acıkyıldız, Gurses, Karaca, 2014).

Šiuo metu, vis daugiau dėmesio skiriama aktyvuotos anglies padengtos TiO₂ sistemai. Titano dioksidas, yra plačiai taikomas fotokatalizėje, pasižymi geromis oksidacinėmis savybėmis, efektyvumu, mažomis sąnaudomis, cheminiu stabilumu ir kt. Literatūros šaltinių duomenimis, fotokatalitiniu būdu galima valyti vandenį, turintį iki kelių šimtų mg/l organinių teršalų, kurie atsparūs biodegradacijai. Fotokatalizė gali būti efektyvi skaidant fenolius, chlorfenolius, vaistinius preparatus, chlorintus angliavandenilius, pesticidus, cianidus ir kitas medžiagas (Ostachevičiūtė, 2014). Tačiau, praktikoje naudojant titano dioksidą miltelių pavidalo kyla problemiškų situacijų. Vienas iš neigiamų aspektų yra katalizatoriaus atskyrimo iš suspensijos būtinybė, be to, vandenyje milteliai linkę sulipti, ko pasekmė – sumažėjus paviršiaus plotui sumažėjęs valymo efektyvumas. Siekiant išvengti šių problemų, rekomenduojama formuoti titano dioksido nanosluoksnius ant aktyvintos anglies. Vienas iš TiO₂ ir aktyvintos anglies komplekso privalumų tai, kad pirmiausia teršalai yra sutelkiami ant sorbento ir veikiant katalizatoriui – suskaidomi. Dažniausiai procese pirmiausia yra vykdoma teršalų adsorbcija ant aktyvintos anglies, kai yra pasiekama jos sorbcinė geba, įjungiama ultravioletinė šviesa, veikiant šviesai ir katalizatoriui susidaro aktyvūs radikalai, kurie oksiduoja adsorbuotus teršalus. Procesu metu, tuo pačiu vykdoma ir aktyvintos anglies fotokatalizinė regeneracija, taip išsprendžiant regeneracijos problemas (El-Sheikh, et al., 2004).

Derinant aktyvintos anglies ir titano dioksido sistemas didžioji dauguma anksčiau minėtų trūkumų yra pašalinami. Regeneravimas vykdomas in-situ, tokiu būdu sumažinant laiko, energijos ir finansinius išteklius. Taikant šią sistemą, nereikia skirti laiko katalizatoriaus atskyrimui iš suspensijos, nes jis yra imobilizuotas ant aktyvintos anglies paviršiaus. Dar vienas svarbus privalumas, jei reakcijų metu susidarytų neskylantys tarpiniai skilimo produktai, jie būtų adsorbuoti ant aktyvintos anglies taip

pasiekiant aukštą teršalų pašalinimo efektyumą. Daugeliui mokslininkų, taikiusių šią – aktyvintos anglies ir TiO₂ sistemą, teršalų valymo srityje, lūkesčiai buvo pateisinti. Mokslininkų teigimu kombinuoti metodai pasiekia geresnių rezultatų teršalų šalinime iš vandens. (Nowicki, Kazmierczak, Pietrzak, 2014).

1.4 TiO₂ sluoksnių nusodinimo metodai ir įranga

Yra įvairių intensyviai vystomų sluoksnių formavimo technologijų: lazerinis dulkėjimas, magnetroninis dulkėjimas, molekulinio pluošto epitaksinis metodas, tirpalų pirolizė, joninė arba plazminė joninė implantacija, sol – gel technologija, elektrocheminis ėsdinimas, elektroforezė, terminis ar anodinis oksidavimas, cheminis ir fizikinis nusodinimas iš garų fazės ir kiti sluoksnių dengimo metodai. Taikant šias metodikas, kontroliuojant technologinius procesus ir parametrus, galima gauti įvairios struktūros plonas stechiometrines ir nestechiometrines titano dioksido dangas (El-Sheikh, et al., 2004), (Urbonavičius, 2011).

1.4.1 Zolių – gelių technologija

Praktiniam sorbentų dengimui perspektyvą turi zolių – gelių metodas. Tai procesas, kurio metu nanometrinių sluoksnių sintetinimui naudojami koloidiniai (skysta konsistencija iš kurios suformuojama plėvelė ar gelis) tirpalai. Šiam metodui reikalinga pakankamai paprasta ir nesudėtinga įranga, keičiant procesą arba tirpalo sudedamąsias dalis galima reguliuoti gelio mikrostruktūrą, tūrį, plotą, o suformuotos plėvelės pasižymi homogeniškumu. Kad būtų pašalinti organiniai junginiai ir nepriekaištingai vyktų kristalizacijos procesai, būtina ne žemesnė nei 400 °C temperatūra. Tačiau, veikiant mechanizmui, dėl tūrio pokyčių suformuotoje plėvelėje atsiranda dideli įtempimai, kurie sukelia jos morfologinius pakitimus, kurie gali turėti neigiamos įtakos naudojimo efektyvumui (Čižauskaitė, 2009).

1.4.2 Tirpalų ir aerozolių pirolizė

Tirpalų pirolizė yra plonų dangų nusodinimo technologija, kuri skirstoma į tirpalų ir aerozolių pirolizę. Tirpalų pirolizės metu skystis tolygiai paskleidžiamas ant padėklo paviršiaus, pastarąjį pamerkiant į tirpalą ir lėtai ištraukiant (angl. dip-coating), arba sukamuoju dengimu (angl. spincoating). Gautas tirpalo sluoksnis išdžiovinamas (pašalinamas tirpiklis), kietas likutis pirolizuojamas (termiškai aktyvuojamas, kad būtų pašalinti organiniai komponentai) ir iškaitinamas

aukštoje temperatūroje, susidarant plonam nanokristaliniam sluoksniui. Aerozolių pirolizė dar kitaip vadinama purškimo pirolizė (angl. Aerosol – Pyrolysis, Spray – Pyrolysis). Jos metu naudojant ultragarsą arba paprastą pneumatinį purškiklį, pradinių junginių tirpalas paverčiamas aerozoliu. Aerozolis dujų nešėjų srautu nešamas prie įkaitinto padėklo. Išpurkšto tirpalo molekulės pasiekusios įkaitintą substratą reaguoja su paviršiumi ir dėl sąveikos susidaro plonas nanokristalinis sluoksnis. Ši technologija vis dažniau naudojama ZnO, Cu₂O, SnO₂, SnS, CuInS₂, TiO₂ sluoksnių dengimui. Procesui naudojamos deguonies, sauso oro, azoto arba argono dujos, o nusodinamo tirpalo debitas valdomas slėgiu arba sunkio jėga. Ši sluoksnių dengimo sistema gali būti vertikali arba horizontali. Metodo privalumai – gali būti dengiami didelio ploto substratai, palyginti lengva komponentų kontrolė, dideli augimo greičiai plėvelės pasižymi fizikomechaninėmis ir optinėmis savybėmis. Nepaisant visų privalumų, šia technologija suformuoti sluoksniai pasižymi mažu homogeniškumu (Petrėnienė, 2009).

1.4.3 Magnetroninio dulkėjimo technologija

Magnetroninio dulkėjimo (angl. Magnetron sputtering) proceso metu plazmoje generuoti ir įgreitinti jonai (plazmos išlydis) bombarduoja medžiagą (katodą) iš kurio išlėkę atomai kondensuojasi ant substrato paviršiaus. Šio metodo procesuose naudojami sukryžminti elektriniai ir magnetiniai laukai, kuriuose tarp katodo su neigiamu potencialu ir anodo su teigiamu arba nuliniu potencialu sudaromas plazmos išlydis. Plazmos išlydžio susidarymą sąlygoja pramušimo įtampa. Pastaroji priklauso nuo: dujų tipo, jų grynumo, slėgio, elektrodų medžiagos, formos ir atstumo tarp jų. Magnetai nuolat aušinami vandeniu. Jie sumontuojami taip, kad elektrinis ir magnetinis laukai intensyvintų plazmos išlydį, kurio metu iš plazmos atlekiantys jonai eroduoja katodo medžiagą, kuri nusėda ant padėklų. Katodo dulkėjimo greitis tiesiogiai priklauso nuo magnetų savybių, jų išdėstymo, katodo medžiagos ir plazmos parametrų. Nusodinimas vyksta vakuume, kurių metu dangos gaunamos grynos ir švarios. Galima gauti įvairaus storio ir medžiagų dangas, taip pat galima keisti nusodinimo greitį plačiame intervale (Girdzevičius, 2012), (Rajackas, 2013).

Dažniausiai naudojami dviejų konstrukcinių tipų magnetronai: cilindriniai ir plokštieji. Dangos nusodinimo metu temperatūra varijuoja nuo 20 iki 50 °C. Magnetroninio proceso metu katodas negali būti feromagnetinės medžiagos (medžiagos, kurios pasižymi savaiminiu magnetėjimu), nes tuo atveju, magnetinio lauko jėgų linijos koncentruojasi feromagnetike ir nepatenka į sritį virš katodo. Magnetroninis dulkėjimas pasižymi greitai suformuojamomis įvairios struktūros dangomis, nes yra pakankamai dideli katodo medžiagos erozijos greičiai, taip pat pasižymi aukšta formuojamų dangų kokybe, proceso lankstumu, galimybe kontroliuoti proceso eigą ir parametrus, dirbti žemo slėgio sąlygomis, galimybe daryti įtaką augančios dangos morfologijai, kristalų matmenims, adhezijai, tačiau

neretai sunku kontroliuoti formuojamos dangos storį bei augimo greitį. Dangos augimo kinetiką apsprendžia pirminių medžiagų charakteristika, sluoksnio augimo temperatūra, priemaišos, paviršiaus švarumas, kristališkumas bei orientacija. Magnetroninis dulkejimas yra pakankamai sudėtingas ir brangus metodas (Urbonavičius, 2011).

1.4.4 Terminio garinimo technologija

Dar vienas dangų formavimo metodas yra terminis garinimas. Ši technologija yra pagrįsta tuo, kad 10 – 6 Pa vakuume išgarintas metalas nusėda ant padėklo. Garavimas yra kontroliuojamas specialiais davikliais ir grįžtamojo ryšio ciklais. Norint gauti tam tikros struktūros dangą kaitinamas padėklo paviršius iki nustatytos temperatūros. Dangos formavimas dažniausiai vyksta deguonies aplinkoje, tačiau tam tikrais atvejais reikia reguliuoti jo koncentraciją kameroje. Taikant šią metodiką pagrindinis privalumas yra didelis garavimo greitis. Tačiau yra ir trūkumų, tokių, kaip reikalingas labai gilus vakuumas (10 – 5 Pa), pakankamai sudėtinga dujų srautų kontrolė, ganėtinai didelis garinamos medžiagos praradimas. Egzistuoja du terminio garinimo būdai: terminis – rezistyvus ir medžiagos garinimas elektronų pluošteliu. Oksiduojant metalinį Ti, TiO₂ dangos turi daug geresnę adheziją ir stabilumą nei iš karto nusodinant TiO₂ (El – Sheikh, et al., 2004).

1.4.5 Cheminio garų nusodinimo (CVD) technologija

Cheminis garų nusodinimo metodas, tai – procesas, kurio metu vykstant cheminėms reakcijoms, esant nustatytoms sąlygoms, padengiamas substratas plonu adsorbento sluoksniu. Ši technologija turi inžinerinius privalumus, todėl iki šiol yra vienas iš perspektyviausių komercinių ir laboratorinių metodų naudojamų įvairios paskirties plonų sluoksnių dengimui (Khan, 2003). Tai moderniausias cheminis metodas plačiai naudojamas įvairių medžiagų epitaksiniais, polikristaliniams bei amorfiniams sluoksniams auginti. Dažniausiai ši technologija taikoma kietų paviršių padengimui, bet taip pat naudojama ir milteliams bei birioms medžiagoms dengti (Sudarshan, 2001).

Šia technologija padengtos dangos pasižymi optinėmis, magnetinėmis, cheminėmis, fizikinėmis, mechaninėmis savybėmis, todėl yra plačiai naudojamos:

- Dielektriniais sluoksniams gaminti (SiO₂; Si₃N₄; AlN ir kt.), kurie naudojami optikoje, mikroelektronikoje ir kt.
- Mechanškai kietų, atsparių erozijai ir korozijai sluoksnių gamyboje (Al₂O₃; BN; MoSi₂; TiN; TiB₂ ir kt.), kurie naudojami pjovimo įrankių paviršiams, kaip apsauginės kietinančios dangos ir kt.

- Puslaidininkų medžiagų paviršinių sluoksnių gamyboje (Si; Ge; GaAs; GaN; CdSe ir kt.), jie naudojami optoelektronikoje, mikroelektronikoje bei saulės elementų gamyboje ir kt.
- Al; Cu; Pt; W; TiN, silicidų ir kitų medžiagų dengimui, kurios naudojamos mikroelektronikoje, kaip apsauginės dangos ir kt. (Chu, Hu, Yue, 1999).

Cheminio garų nusodinimo metodas turi privalumų, nes įrenginiai, kuriuose nusodinami sluoksniai, yra sąlyginai paprasti ir nebrangūs. Taikant šį metodą galima pasiekti didelius sluoksnių nusodinimo greičius. Taip pat paprasta keisti nusodinamų sluoksnių sudėtį, palyginti paprasta legiruoti nusodinamus sluoksnius norimomis priemonėmis taip nusodinant daugiakomponenčių medžiagų sluoksnius. Galima užauginti tobulos sandaros sluoksnius ant bet kokios formos paviršių. Lyginant su fizikiniais nusodinimo būdais, sunkialydziai metalai nusodinami žemesnėse temperatūrose. Tačiau, taikant šiuos nusodinimo metodus, dažnai reakcijos metu substratus reikia įkaitinti iki aukštų temperatūrų. Cheminiai junginiai, naudojami dangoms sintetinti, dažniausiai yra nuodingi ar chemiškai aktyvūs, galintys sukelti koroziją. Taip pat kartais būna sunku parinkti substratus, ant kurių galima būtų formuoti sluoksnius, nes didelių matmenų paviršius sunku padengti vienalytėmis dangomis. El – Sheikha et al. (2004) lygino tiesioginio įpurškimo ir CVD technologijų tinkamumą titano dioksido dangoms formuoti, atlikus rezultatus paaiškėjo, kad gautos dangos yra termiškai stabilesnės taikant CVD metodą (El – Sheikha et al. 2004).

1.4.5.1 CVD reaktorių tipai

Pagrindinis CVD įrenginys yra reaktorius. Pastarųjų konstrukcijų yra įvairių. Priklausomai nuo turimos įrangos, reaktoriuose reagentų srautai tiekiami horizontaliai arba vertikaliai. Reikalinga temperatūra sudaroma varžiniu, aukštadažniu arba radiaciniu kaitinimu ar infraraudonąja spinduliuote. Apibendrinant, CVD procesas pagal reaktorių tipus klasifikuojamas į: žemos – aukštos temperatūros, žemo – aukšto slėgio, šaltų – karštų sienelių, uždaros ar atviros sistemos. Karštų sienų reaktoriaus pasižymi santykinai vienoda substrato temperatūra bei dangos storium, galimybe padengti didelių matmenų substratus. Vieni iš neigiamų aspektų yra tai, kad labai daug medžiagos nusėda ant sienelių, todėl reikia dažniau valyti taip didinant energijos sunaudojimą. Šaltų sienelių reaktoriuje substratas yra šildomas, o sienelės – aušinamos. Ši sistema turi vandeniui aušinamą kvarcinę sienelę, su besisukančiom silicio ar sudėtinių puslaidininkų plokštelėmis, kurios šildo iš apačios. Šie reaktoriai dažniausiai veikia palyginti aukšto slėgio sąlygomis ir paprastai naudojami reaktyvūs cheminiai reagentai (pirmtakai). Šaltų sienelių reaktorius turi tokius privalumus kaip mažesnę medžiagos nusėdimą ant sienelių, dėl kurio reikia mažiau valyti, mažesnis šilumos sunaudojimas, nes greičiau išyla ir atšąla, tuo pačiu mažesnės energijos sąnaudos ir nereikalinga vakuuminė įranga (Sudarshan, 2001).

Nepriklausomai nuo reaktoriaus tipo CVD procesas turi:

- Reguluoti reagento tiekimą į reaktorių.
- Aktyvinti cheminių procesų virsmus reaktoriuje.
- Pašalinti kiekvieną reakcijoje nereikalingą produktą su nešančiosiomis dujomis.

1.4.5.2 CVD nusodinimo metodai

Padengtų sluoksnių savybės, morfologija priklauso nuo taikomos reakcijos tipo ir jos aktyvacijos būdo. Yra įvairių CVD metodų. Jų pasirinkimas priklauso nuo substrato tipo jo morfologijos bei savybių, nuo reakcijai sužadinti naudojamo būdo, pasirinkto cheminio reagento parametrų bei norimo dangos storio, jos savybių bei finansinių galimybių (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008).

Skiriami šie cheminiai garų adsorbcijos metodai:

- termiškai aktyvintas cheminis garų nusodinimo metodas (angl. Thermally activated – Thermal CVD);
- plazma aktyvinamas cheminis garų nusodinimo metodas (angl. Plasma – enhanced CVD);
- fotoaktyvinamas cheminis garų nusodinimo metodas (angl. Photo CVD);
- metalo organinių junginių cheminis garų nusodinimo metodas (angl. Metalorganic CVD).

Termiškai aktyvinto cheminio garų nusodinimo metodo aktyvacijai naudojama šiluminė energija (aukštadažnis, varžinis kaitinimas arba apšvita infraraudonąja spinduliuote). Procesas vykdomas mažame arba labai dideliame vakuume ar atmosferos slėgyje. Plazma aktyvinami cheminiai garų nusodinimo metodas (angl. Plasma – enhanced (PECVD) ar plazma – assisted (PACVD)) tai mažiau naudojami CVD procesai. Šio metodo procese sukurama plazma ir dengiami sluoksniai nusodinami iš jos. Tai leidžia sumažinti proceso temperatūrą ir padidinti sluoksnių nusodinimo greičius. Aktyvių reagentų plazma sudaroma esant 1 – 1000 Pa slėgiui. Šis metodas sėkmingai naudojamas SiO₂ ir Si₃N₄ sluoksniams sudaryti esant temperatūrai, ne aukštesnei kaip 350 °C. Ši technologija reikalauja daugiau energijos sąnaudų. Fotoaktyvinto nusodinimo metu reagento skilimą sužadina apšviečiant šviesa. Metalo organinių reagentų nusodinimo metodas nuo kitų skiriasi naudojamo reagento tipu. Temperatūra pakyla 500 – 850 °C. MOCVD suskirstyta į dvejų žingsnių procesą: 1 – nusėdimo ir 2 – kalcinavimo (Sudarshan, 2001)

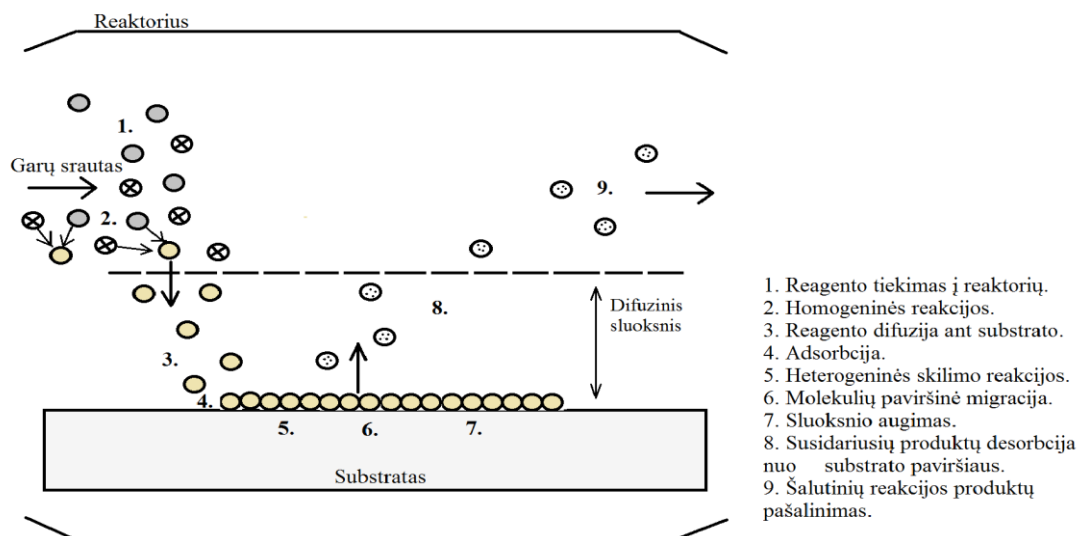
Cheminio sluoksnio nusodinimo iš garų fazės procese yra naudojamos šios reakcijos: 1) pirolizė; 2) redukcija; 3) oksidacija; 4) hidrolizė; 5) nitridinimas; 6) cheminio pernešimo reakcijos; 7) katalizė; 8) fotolizė; 9) kombinuotosios reakcijos.

Pirolizė, arba terminė aktyvacija, plačiai naudojama inicijuoti cheminių junginių skilimo reakcijai. Redukcijos reakcijos naudojamos chloridams ir hidridams suskaidyti. Oksidacijos reakcijos vyksta garų fazėje. Kaip oksidantai naudojami: CO_2 ; N_2O ; NO ; NO_2 ; O_2 arba O_3 . Naudojant oksidacijos reakcijas, nusodinami daugumos medžiagų oksidų sluoksniai. Oksidacijos reakcijos vyksta ne aukštesnėje kaip $500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Naudojant šio tipo reakciją, galima nusodinti dielektriniu oksidų (SiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2), silikatinių stiklų ($\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$), puslaidininkių (ZnO), laidžių oksidų (SnO_2 ; In_2O_3) sluoksnius. Hidrolizės reakcijos naudojamos įvairių medžiagų oksidų sluoksniams nusodinti. Nitridinimo reakcijos naudojamos, silicio ir aliuminio oksinitridų, puslaidininkių (BN ; AlN ir GaN), metalų nitridų (TaN , TiN) sluoksniams nusodinti. Pernašos reakcijose kietasis reagentas, sąveikaudamas su aktyviosiomis dujomis sudaro junginį, kuris virš substrato ar adsorbuotas ant substrato skyla ir susidaro nusodinamojo sluoksnio medžiagą (Sudarshan, 2001).

1.4.5.3 CVD procesas

Cheminis garų nusodinimas yra labai sudėtingas ir daugybę faktorių apimantis metodas. Šios technologijos efektyvumą lemia tokie faktoriai, kaip: reaktoriaus tipas, struktūra, dydis; nešančiųjų dujų debitas; temperatūra; slėgis; į sistemą patenkančio reagento koncentracija. Visi šie faktoriai turi būti suderinti, kad būtų pasiekti aukščiausi adsorbciniai pajėgumai ir gaunami planuojami rezultatai. Tam, kad būtų gautas norimas padengimas, vykstant reakcijai būtina viso proceso priežiūra ir nustatytų parametrų palaikymas. Cheminis garų nusodinimas susideda iš keleto etapų. Substratas yra veikiamas vieno ar kelių lakių cheminių junginių garais arba chemiškai aktyviomis dujomis, kurios adsorbuojasi ant substrato paviršiaus sukurdamos ploną adsorbento plėvelę. Visas dengimo procesas vyksta inertinėje atmosferoje, dažniausiai kaip nešančiosios dujos yra naudojamos azoto arba argono dujos. Taip pat procese didelę reikšmę turi temperatūra, kuri yra kontroliuojama pagal nustatytas proceso sąlygas. Padengimo procesas gali būti aktyvinamas įvairiais poveikiais: plazma, lazerine spinduliuote, apšvita elektronais, rentgeno spinduliais ar sukuriant slėgį (Sudarshan, 2001). Paprastai, šio proceso metu šalutiniai produktai taip pat yra generuojami, todėl jie pašalinami su išpurškiamomis dujomis, kurios teka per visą sistemą (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008). 7 paveiksle pavaizduoti pagrindiai prie substrato vykstantys cheminio nusodinimo procesai. Visas procesas prasideda nešančiosioms dujoms tiekiant pirmtaką į reaktorių. Esant tam tikroms nusodinimo sąlygoms vyksta reagento homogeninės reakcijos (tarpinių reagentų susidarymas iš reagento dujų) ir reagento molekulių difuzija iš garų srauto per difuzinį sluoksnį link substrato. Tada vyksta molekulių adsorbcija ant padėklo paviršiaus, kur prasideda heterogeninės reagentų skilimo reakcijos. Jų metu susidaro šalutiniai reakcijos produktai kurie desorbuojasi ir difuzijos būdu išnešami iš reakcijos zonos. Taip pat paviršiuje

vyksta atomų paviršinė migracija, agregacija bei adsorbento sluoksnio augimas (žr. 7 pav.) Petrėnienė, 2009).



7 pav. Cheminio garų nusodinimo procesas „adaptuota pagal [32]“

Sutrumpintai galima teigti, kad procesas susideda iš trijų pagrindinių etapų:

- reiškiniai vykstantys dujų fazėje: homogeninės reakcijos, masės pernešimas – reagento difuzija substrato link;
- sluoksnio susidarymas ant substrato: heterogeninės reakcijos, paviršinė molekulių difuzija (migracija), sluoksnio formavimasis paviršiuje;
- nereikalingų junginių pašalinimas: perteklinių elementų difuzija į dujų srautą.

Iš esmės reaktoriuje vykstančius virsmus galima klasifikuoti į dvi kategorijas: masių pernašos ir ant substrato vykstančių reakcijų procesus. Todėl tam, kad visu pajėgumu vyktų reakcija turi būti pakankamas reagento tiekimas į sistemą ir palaikoma cheminių reakcijų sužadinimo aplinka (temperatūros kėlimas, slėgis ir kt.).

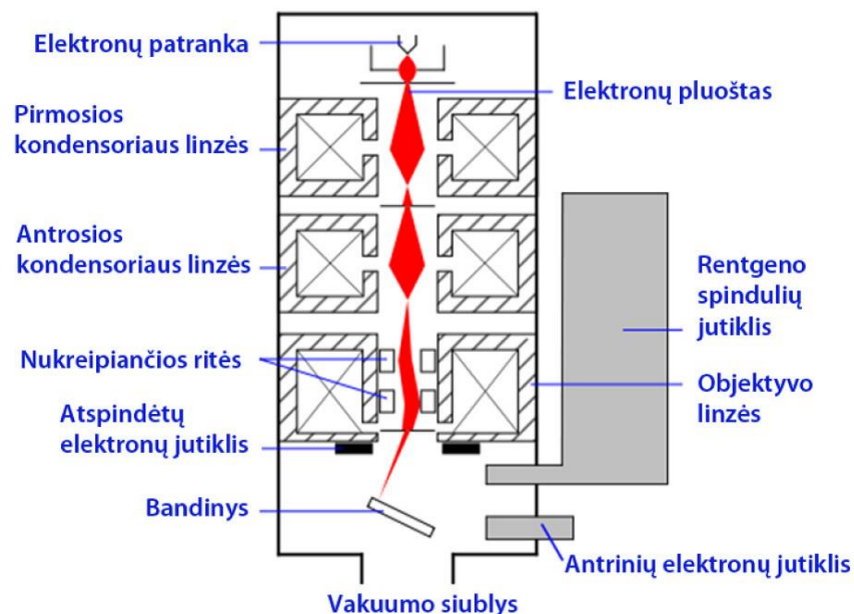
1.5 Nusodintų sluoksnių tyrimo metodai ir įranga

Nusodintų sluoksnių storis bei paviršiaus topografija gali būti analizuojama įvairiausiais metodais. Padengimo storis gali būti matuojamas naudojant nanoprofilometrą. Sluoksnių paviršiaus morfologiją galima iširti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), paviršiaus optinį vaizdą įmanoma analizuoti optiniu mikroskopu. Bandinių elementinės sudėties analizė gali būti atliekama Rentgeno spindulių energetinės (EDS) ar banginės (WDS) dispersijos spektroskopine analize. Sluoksnių fazinei sudėčiai ir mikrostruktūrai tirti gali būti taikomas Rentgeno spindulių difrakcijos metodas. Deguonies profilį dangoje įmanoma matuoti naudojant Ožė spektroskopą bei naudojant

žerinčio išlydžio optoemisinį spektroskopą. Bandinių kiekybinei analizei ir atomų oksidacijos būsenai nustatyti galima naudoti Fotoelektronų spektroskopiją – XPS. Sluoksnių šviesos absorbcijos spektrams tirti gali būti naudojama Elektroninė spektroskopija matomoje – UV srityje bei kita technika.

1.5.1 Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM)

Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) yra prietaisas skirtas paviršiaus tyrimams. Šiuo įrenginiu galima tyrinėti paviršiaus morfologiją struktūrą ir topografiją. Toks mikroskopas sukuria vaizdą, skenuodamas bandinio paviršių didelės energijos elektronų pluošteliu. Kadangi pluoštelis siauras, SEM vaizdas sudaro trimačio vaizdo išpūdį. Gauti duomenys gali suteikti informacijos apie kai kurias tiriamo paviršiaus savybes, tokias, kaip storį, formą, sluoksnio augimo pobūdį. Skenuojančiu mikroskopu gauti vaizdai turi žymiai didesnę skiriamąją gebą, lyginant su optiniu mikroskopu. Paprastai laikoma, kad optiniu mikroskopu galima matyti objektus, kurių matmenys didesni kaip 1 mm, tuotarpu SEM skiriamoji geba yra apie 100 kartų didesnė. Juo galima stebėti objektus, kurių matmenys didesni negu 10 nm. Naudojant SEM, galima matyti nuo 10 iki 500 000 kartų padidintus vaizdus, jo erdvinė skiriamoji geba yra nuo 50 iki 100 nm. Prietaiso skiriamoji geba priklauso nuo elektronų pluoštelio matmenų, kurie priklauso nuo elektromagnetinės sistemos. SEM schema vaizduojama 8 pav. (Makuška, 2011).



8 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo schema [23]

Skenuojantis elektroninis mikroskopas veikia vakuume, sufokusuoto elektronų spindulio pagalba, kuris iš dalies atspindi ir sužadina antrinių elektronų ir rentgeno spindulių emisiją. Paprastai SEM turi keletą jutiklių, kurie atskirai fiksuoja antrinius elektronus, atspindėtuosius elektronus ir rentgeno spinduliuotę. Sufokusuotas įgreitintų elektronų spindulys pasiekia bandinio paviršių ir sukelia antrinių elektronų emitavimo procesus iš paviršinio sluoksnio. Antriniai elektronai teikia informaciją apie bandinio paviršiaus morfologiją ir reljefą – formuoja paviršiaus vaizdą. Atgalinės sklaidos elektronai ir difragavę atgalinės sklaidos elektronai suteikia informacijos apie kristalo struktūrą ir mineralų orientaciją. Rentgeno spinduliai atkeliauja iš gilesnių sluoksnių ir pateikia informaciją apie elementinę tiriamo objekto sudėtį. Apibendrinant, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) tiriamojo bandinio paviršiaus vaizdą sukuria antriniai ir atgalinės sklaidos elektronai. SEM efektai: antrinių elektronų sklaida, fotonų ir plazmonų sužadinimas, rentgeno spindulių generavimas, vidinių sluoksnių jonizacija (Urbonavičius, 2011).

Šį metodą savo tyrimuose, padengto titano oksido sluoksniui tirti, taikė: Wei Zhang ir kiti (Zhang, Zou, Wang, 2011), Amjad H. El – Sheikh ir kiti El-(Sheikh, et al.,2004), Xingwang Zhang ir kiti (Zhang, Zhou, Lei, 2005) bei daugelis kitų mokslininkų.

1.5.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė – tai dangų tyrimo metodas, kurio metu galima analizuoti nusodintų sluoksnių kristalinę struktūrą, identifikuoti cheminius junginius bei jų atmainas, defektus, tekstūrą, apskaičiuoti kristalinių dydžius. XRD analizė remiasi difrakcija ir interferencija. Rentgeno spindulių difrakcijos smailės, yra tiesiogiai susijusios su atominiais atstumais medžiagoje. Rentgeno spindulys sąveikauja su periodiškai išsidėsčiusiais atomais. Procesui aprašyti naudojama Brego lygtis:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

Čia θ – sklaidos kampas;

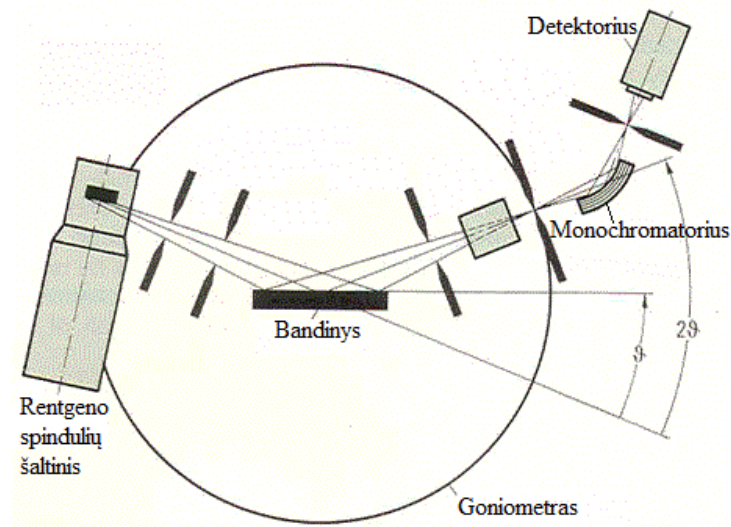
λ – rentgeno bangos ilgis;

n – sveikasis skaičius (nurodantis difrakcijos laipsnį);

d – atstumas tarp gardelės plokštumų.

Tarplokštuminis atstumas d priklausomai nuo kristalinių medžiagų simetrijos aprašomas Milerio indeksais h , k ir l . Norint identifikuoti tiriamos medžiagos fazes, pirmiausia gaunama difrakcinė kreivė. Tada naudojant kreivės difrakcinių maksimumų $K\alpha_1$ profilių vertes nustatomi difrakcijos kampai $2\theta_{hkl}$. Taikant Brego lygtį, ištiriami tarplokštuminiai atstumai medžiagoje. Turima

informacija lyginama su duomenų bazėje esančiais duomenimis ir taip atrandama, kurioms fazėms priklauso turimoji medžiaga (žr. 9 pav.) (Girdzevičius, 2012).



9 pav. Rentgeno difrakcinės analizės schema [48]

1.5.3 Savitojo paviršiaus ploto analizė (BET)

Tai paviršiaus ir poringumo analizės metodas. Technologija tiria mikroporas, porų dydžio pasiskirstymą, vidutinį porų tūrį, plotą, dydį bei bendą porų tūrį. Šis metodas paviršius analizuoja dujų molekulių adsorbcijos būdu. Susorbuotų dujų kiekis priklauso nuo paviršiaus, temperatūros, dujų slėgio sąveikos tarp dujų ir kietos medžiagos stiprumo. Metodas taikomas neorganinių medžiagų pudrų, oksidų, sorbentų, katalizatorių tyrimui. BET paviršiaus analizei paprastai naudojamas azotas, dėl jo didelio grynumo ir stiprios sąveikos su daugeliu kietųjų medžiagų. Kadangi tarp dujinių ir kietų fazių sąveika paprastai yra silpna, paviršius yra aušinamas, naudojant skystą N_2 . Nustatomas mažesnis nei atmosferos slėgis, sudarant dalinį vakuumą. Labai tikslūs slėgio davikliai matuoja jo pokyčius, kad teisingai vyktų adsorbcijos procesai. Po to, kai adsorbcijos sluoksniai yra suformuoti, mėginys yra pašalinamas iš azoto atmosferos ir šildomas, kad būtų surinktas adsorbuotas azotas iš medžiagos (Mohamed, 2011).

2. METODINĖ DALIS

2.1 Aktyvintos anglies dengimas TiO_2 katalizatoriumi

Eksperimentui atlikti buvo pasirinkta grūdėta aktyvinta anglis (Silicarbon Aktivkohle GmbH, Vokietija). Ji pasižymi atsparumu dilimui ir kietumu, nes didesnė jos dalis pagaminta iš kokoso riešuto kevalo, kita dalis iš anglies bei medienos. Kadangi turima eksperimentinė medžiaga buvo sudaryta iš įvairių frakcijų, ją teko išsėjoti, tyrimui pasirinkta 5 frakcija (sietelio dydis – 0,8 mm diametras ir 1,2 mm įstrižainė). Kad būtų pašalinta bet kokia galima drėgmė, aktyvinta anglis iškaitinta kaitinimo krosnyje 20 valandų, 140 °C temperatūroje.

Titano dioksido sluoksnio ant aktyvintos anglies nusodinimui pasirinktas cheminis garų adsorbcijos metodas naudojant titano izopropoksidą kaip pirminį titano šaltinį. Eksperimento planas buvo sudarytas naudojant kompiuterinę eksperimento planavimo programą Modde 7 (Umetrics, Švedija). Parinkti proceso kintamieji parametrai buvo: nešančiųjų dujų (N_2) debitas, kuris buvo keičiamas: 500, 1000 ir 1500 ml/min ribose, dengimo temperatūra, kurios kitimas buvo 450, 600 ir 525 °C temperatūrose, titano (IV) izopropoksido išgarinimo temperatūra (30, 80, 55 °C temperatūrose) ir eksperimento atlikimo trukmė: 120, 300 ir 210 min. Viso eksperimento plane buvo numatyti atlikti devyniolika bandymų (žr. 1. lentelė).

1 lentelė. Eksperimento planas

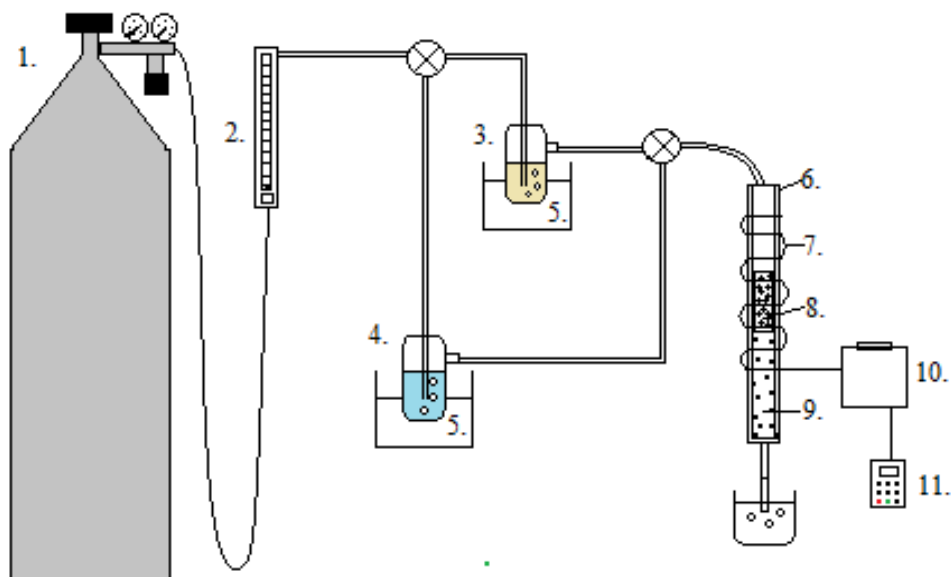
Eksperimento Nr.	Azoto dujų debitas, ml/min	Dengimo trukmė, val.	Reakcijos temperatūra, °C	Titano (IV) izopropoksido išgarinimo temperatūra, °C
1	500	2	450	30
2	1500	2	450	30
3	500	5	450	30
4	1500	5	450	30
5	500	2	600	30
6	1500	2	600	30
7	500	5	600	30
8	1500	5	600	30
9	500	2	450	80
10	1500	2	450	80

1 lentelės tęsinys kitame puslapyje

1 lentelės tęsinys

Eksperimento Nr.	Azoto dujų debitas, ml/min	Dengimo trukmė, val.	Reakcijos temperatūra, °C	Titano (IV) izopropoksido išgarinimo temperatūra, °C
11	500	5	450	80
12	1500	5	450	80
13	500	2	600	80
14	1500	2	600	80
15	500	5	600	80
16	1500	5	600	80
17	1000	3,5	525	55
18	1000	3,5	525	55
19	1000	3,5	525	55

Titano dioksido formavimo ant aktyvios anglies procesui vykdyti buvo sumontuotas laboratorinis stendas, kurį sudarė: azoto dujų balionas, rotametas, du impinžeriai, vandens vonelė, nichromo viela reaktoriaus kaitinimui, kvarcinis vamzdelis (reaktorius), stiklo vata, silikoninės žarnėlės elementų sujungimui, įtampos reguliatorius ir įtampos matuoklis. Stendo principinė schema pateikta 10 paveiksle.



10 pav. Cheminio garų nusodinimo reaktoriaus sistema

Čia: 1 – azoto dujų balionas, 2 – rotametas, 3 – impinžeris su titano (IV) izopropoksidu, 4 – impinžeris su distiliuotuvandeniui, 5 – kaitinimo vonelė, 6 – kvarcinis vamzdelis, 7 – nichromo viela, 8 – substratas, 9 – stiklo vata, 10 – įtampos reguliatorius, 11 – įtampos matuoklis.

Remiantis literatūra, vieni populiariausių junginių TiO_2 adsorbacinio sluoksnio iš garų fazės dengimui yra titano (IV) izopropoksidas ir titano (IV) chloridas. Eksperimentui atlikti reagentu buvo pasirinktas titano (IV) izopropoksidas. Jis pasižymi palyginti maža garavimo temperatūra ir lyginant su titano (IV) chloridu, neturi galimybės užteršti chloru galutinio produkto, tik pasižymi mažu nusėdimo greičiu (El – Sheikh et al., 2004).

Vykdamas titano dioksido nusodinimo procesą, į kvarcinį vamzdelį buvo dedama po 10 g aktyvios anglies. Sistemoje stiklo vata atliko sietelio paskirtį, sulaikant anglį, kad neišblyrėtų. Reaktoriuje nusodinimo zona buvo kaitinama naudojant įtampos reguliatorių ir nichromo vielą, kuria buvo apvyniotas reaktorius. Kad būtų sudaryta vienalytė aplinka ir pakankamas dalelių judėjimas į sistemą buvo jungiamas nešančiųjų dujų (N_2) tiekimas. Cheminio garų nusodinimo procese aktyvinta anglis buvo veikiamas titano (IV) izopropoksido garais. Susidarę garai N_2 dujų srautu buvo nešami į aukštos temperatūros nusodinimo sritį, kur vyko organinio titano junginio skilimas ir ant aktyvios anglies paviršiaus formavosi titano dioksido sluoksnis. Taip sureguliuotas reaktorius veikė eksperimento plane nurodytą laiką. Po šių procesų reagentas izoliuotas ir kartu su azoto dujomis į sistemą, valandai laiko, leisti distiliuoto vandens garai (vanduo kaitintas $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje). Po minėtų procesų, į reaktorių, valandą laiko buvo tiekiamas azoto dujų srautas. Reakcijų metu nesuskilę garai ir dujiniai skilimo produktai buvo pašalinami iš reaktoriaus su nešančiosiomis dujomis. Pasibaigus procesui, bandiniai buvo atvėsinami ir supilami į sandarius indus.

2.2 Sorbentų charakterizavimo metodai ir įranga

Prieš naudojant analitinę techniką, visi cheminio garų nusodinimo technologija paruošti mėginiai, buvo išplauti distiliuotu vandeniu. Plovimas buvo vykdomas siekiant pašalinti perteklinį titano dioksido kiekį. Prieš plovimą, tam, kad vandens sorbcijos metu nebūtų pažeista titano dioksido danga, bandiniai buvo prisotinti vandens garais, tada dešimt kartų skalaujami. Išplauti mėginiai džiovinti $140\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir pagal kiekius reikalingus analitinėje technikoje, susmulkinti grūstuvėliu arba susverti.

Nusodintų titano dioksido sluoksnių savybėms tirti buvo naudota:

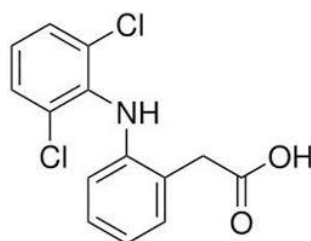
- Rentgeno spindulių difrakcinė analizė – titano dioksido fazinei sudėčiai tirti. Bandinių rentgenogramos užrašytos ADVANCE D 8 difraktometru, naudojant Cu K_α spinduliuotę. Skenavimas vykdytas nuo 3 iki $70\ 2\theta^\circ$, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, matavimo trukmė žingsnyje – 5 s.
- Elektroninė spektroskopija matomoje UV srityje – tirpalų stabilumui laike tirti. Naudotas Spectronic® Genesys™ 8 UV/matomosios šviesos spektrofotometras.

- Brunauerio – Emeto – Telerio (BET) analizė – savitojo paviršiaus plotui nustatyti. Analizėje naudotas Sorptometer KELVIN 1042, kurio parametrai buvo: temperatūra – 150 °C; N₂ adsorbcinės dujos; nešančiosios dujos – He; santykinis slėgis – 0,1016 p/po.

Ekspirimentinių duomenų statistiniam apdorojimui buvo naudojamos Microsoft® Excel 2010 ir Statistica 10 programos.

2.3 Skaidymo efektyvumo tyrimas AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose

Paruoštų 19 sorbentų, teršalų šalinimo iš vandens efektyvumui tirti buvo naudojamos AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemos. Eksperimentams atlikti buvo taikomas vaistinio preparato – diklofenako apskaidytas tirpalas. Iš pradžių buvo paruošiamas 30 mg/l diklofenako tirpalas, kuris po to skaidomas 5 min žematemperatūriniame plazminiame reaktoriuje, esant 10 l/min oro debitui, ir 50W DBI galiai. Visiems reagentams gaminti buvo naudotas modelinis vanduo (kuris buvo pagamintas į distiliuotą vandenį dedant NaHCO₃, MgSO₄*7H₂O, K₂HPO₄, KH₂PO₄, (NH₄)₂SO₄, NaCl, NaNO₃ ir FeSO₄*7H₂O). Diklofenako struktūrinė formulė pavaizduota 11 paveiksle.



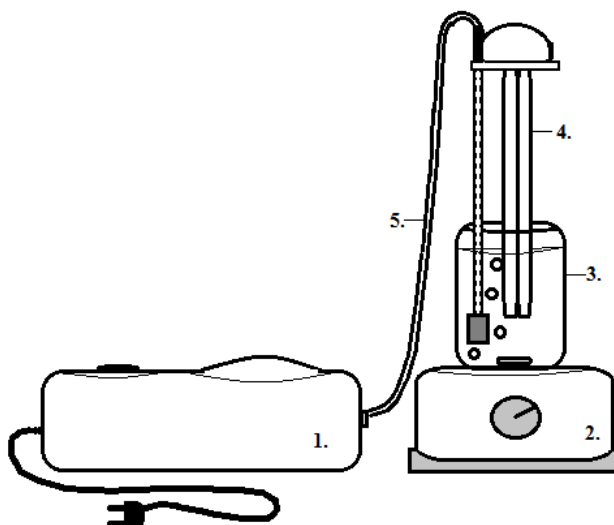
11 pav. Diklofenako struktūrinė formulė [53]

Sorbentai prieš vykdant diklofenako skaidymo efektyvumo analizę buvo ruošiami taip pat kaip ir 2.2. poskyryje. Tyrimų eigoje buvo pastebėta, kad aktyvintos anglies sorbciniai procesai vyksta efektyviau naudojant jau užmerktą angli, todėl visi mėginiai prieš analizę buvo užmerkti distiliuotame vandenyje apytiksliai 24 valandoms. Palyginimui reaktoriuose buvo tiriama ir nepadengta aktyvinta anglis, kuri prieš tyrimą buvo keturis kartus išplauta distiliuotu vandeniu, išdžiovinta ir iškaitinta azotinėje aplinkoje, 525 °C temperatūroje.

2.3.1 AA/TiO₂/O₃ sistema

Skirtingomis sąlygomis padengtų sorbentų, diklofenako vandeninio tirpalo degradacijos tyrimui buvo naudojamas ozono oksidacijos procesas. Tirpalo degradacijos efektyvumas buvo vykdomas reaktoriuje, tiekiant į jį ozono dujas. Reaktorius buvo pagamintas laboratorinėmis sąlygomis, jį sudarė

400 ml stiklinė talpa, kurios viduryje buvo įmontuota UV lempa ir ozono padavimo sistema (žr. 12 pav.). Ozonas buvo tiekiamas iš ozonatoriaus, kurio pagaminamo ozono-oro mišinio debitas 1 l/min, ozono koncentracija 1mg/l. Pirmiausia, į reaktorių buvo pilamas 300 ml apskaidyto diklofenako tirpalo ir 400 mg sorbento bei įjungiamas O₃ tiekimas (šių reakcijų metu UV lempa nebuvo jungiama). Reaktoriuje tirpalas buvo maišomas magnetiniu maišikliu ir reikiamais laiko intervalais imamas mėginys. Tirpalo šviesos absorbcija buvo matuota spektrofotometru po 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 55 ir 60 min nuo ozono įjungimo pradžios esant $\lambda = 290$ nm bangos ilgiui. Palyginimui buvo atliktas ir tik ozonu veikiamo tirpalo skaidymo efektyvumo eksperimentas. Viso atliktas 21 eksperimentas.



12 pav. Fotocheminio reaktoriaus schema. 1 – ozonatorius, 2 – elektromagnetinė maišyklė 3 – reaktorių, 4 – UV lempa, 5 – ozono tiekimo sistema.

2.3.2 AA/TiO₂/UV/O₃ sistema

Tiriamajame darbe, fotokatalizinis sorbentų aktyvumas buvo tiriamas tame pačiame reaktoriuje naudojant tą patį bandinio kiekį bei taip pat paruoštą diklofenako tirpalą kaip ir 2.3.1. skyrelyje. Tik šį kartą kartu su O₃ dujų tiekimu buvo jungiama ir UV lempa. Kaip UV šviesos šaltinis buvo naudota Philips HPV 40W galingumo lempa. Palyginimui buvo atliktas ir savaiminis tirpalo fotodegradacijos eksperimentas. Viso atlikta 20 eksperimentų.

Diklofenako ir jo skilimo produktų redukcijai įvertinti apskaičiuotas skaidymo efektyvumas X:

$$X = \frac{C^0 - C^t}{C^0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Čia C⁰ ir C^t – diklofenako koncentracijos vertės atitinkamai reakcijos pradžioje ir laiko momentu t.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

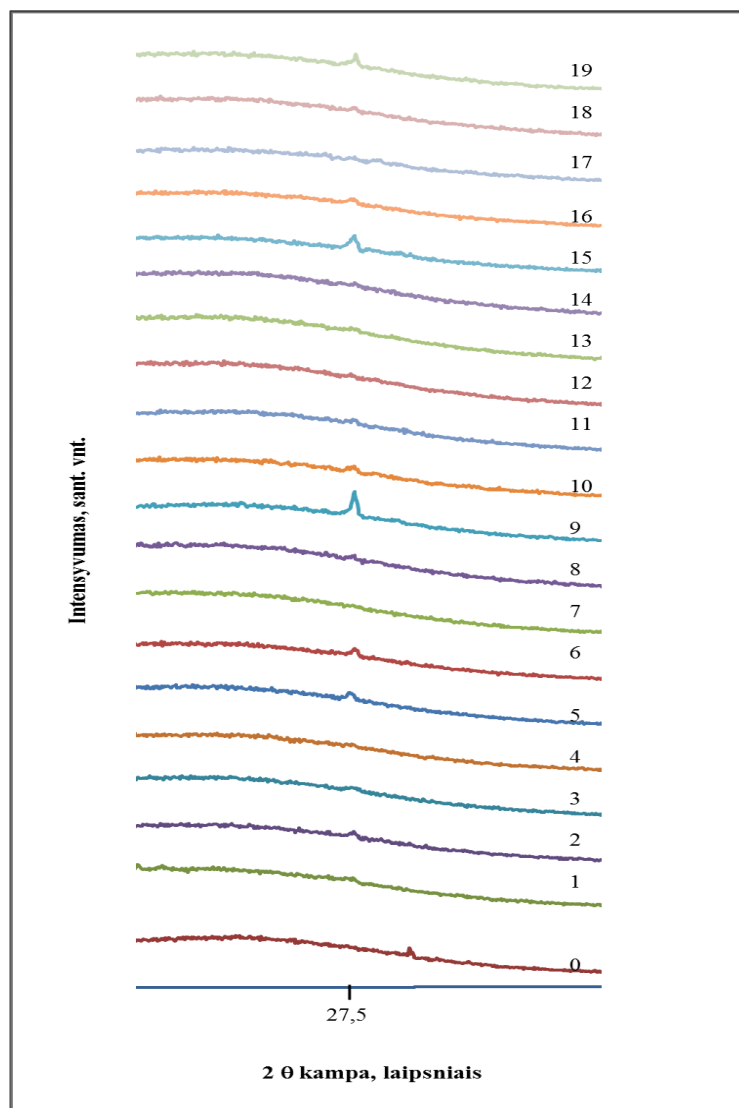
Pradiniame tiriamojo darbo etape buvo vykdoma titano dioksido dangos sintezė pasirinktu cheminiu garų nusodinimo metodu. Ši technologija yra viena iš perspektyviausių komercinių ir laboratorinių metodų naudojamų plonų sluoksnių dengimui (Khan, 2003). Tai viena iš moderniausių metodikų plačiai taikomų įvairių medžiagų epitaksiniams, kristaliniams bei amorfiniams sluoksniams auginti. Remiantis literatūriniais šaltiniais, šia technologija padengtų dangų fazinė sudėtis, kristališkumas, morfologinės ir kt. savybės labai priklauso nuo taikomos reakcijos tipo, aktyvacijos būdo, reagento parametrų, substrato savybių, eksperimentinių sąlygų (temperatūros, dujų nešėjų srauto, nusodinimo trukmės ir t. t.) bei kitų veiksnių, todėl šį metodą apima sudėtingų vienas nuo kito priklausomų ryšių visuma.

Darbe atliktus tyrimus galima išskirti į dvi grupes: eksperimentiniai tyrimai, skirti titano dioksido nusodinimui ant aktyvintos anglies ir nusodintų sluoksnių analizės tyrimai. Tik tiriant nusodinimo sąlygų daromą įtaką gaunamų dangų savybėms, galima įvertinti tinkamiausias technologines sąlygas reikalingų savybių dangoms gauti.

3.1 Sorbentų charakterizavimas

3.1.1 Nusodintų dangų struktūrinių savybių įvertinimas

Cheminiu garų nusodinimo metodu pagamintų dangų struktūrinės savybės buvo analizuojamos rentgeno difrakcinės analizės metodu. Gautos rentgenogramos atskleidė, kad bandiniuose ryškiausiai titano dioksidas egzistuoja rutilo kristalografinėse modifikacijose (rutilo 2θ kampas – $27,5^\circ$). Tuo tarpu anatazo fazė, kurios 2θ kampas – $25,3^\circ$, aptinkama labai neryškiai, nors būtent ji pripažinta kaip aktyviausia fazė skaidanti organinius junginius vandenyje (žr. 13 pav.) (Ding, Hu, Yue, Lu, Greenfield, 2001).



13 pav. Bandinių rentgeno difrakcinės kreivės

Literatūriniais duomenimis amorfinio titano dioksido fazinis virsmas į anatazą dažniausiai vyksta 350 – 600 °C temperatūrų intervale (Mohamed, 2011). Kaip buvo minėta 1.2. poskyryje, anatazo kristalinė būseną yra metastabili, tai reiškia, kad aukštų temperatūrų sąlygomis iš jos formuojasi termodinamiškai stabilus rutilas. Verta pabrėžti, kad anatazo virtimas į rutilą vyksta priklausomai nuo tam tikrų faktorių: kristalitų dydžių, jų kontaktinio ploto, priemaišų, eksperimentų metu naudojamų kaitinimo sąlygų ir kt. (Girdzevičius, 2012). Literatūros šaltinių duomenimis, rutilas gali susidaryti labai plačiame temperatūrų intervale nuo 400 iki 1000 °C. Lyginant su rutilu, anatazui būdinga didesnė geba produkuoti OH^- jonus, kas sąlygoja anatazo didesnę pritaikymą fotokatalitiniuose procesuose.

Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenų matyti, kad tik 8 iš visų 19 mėginių yra pasidengę kristalinės būsenos TiO_2 danga. Pasidengę: AA₂, AA₅, AA₆, AA₉, AA₁₀, AA₁₅, AA₁₆ ir AA₁₉ mėginiai. Gauti duomenys atskleidžia, kad efektyviausiai išsikristalinusi titano dioksido danga gauta esant 450 °C reaktoriaus temperatūrai, 80 °C titano (IV) izopropoksido išgarinimo temperatūrai,

500 ml/min azoto dujų debitui bei dviejų valandų dengimo trukmei. Visų likusių 11 mėginių paviršiuose nebuvo aptikta kristališkai pasidengusio titano dioksido. Kita vertus, teigti, kad šie mėginiai yra visiškai nepasidengę – negalime, nes titano dioksidas juose gali būti nusodintas amorfinės būsenos, kurios XRD analizė mums neparodo. Tarp kristalinio pasidengimo ir visų TiO_2 nusodinimui taikytų kintamųjų (N_2 debito, reagento išgarinimo temperatūros, reaktoriaus temperatūros, dengimo trukmės), ryšiai buvo silpni.

Cheminio garų adsorbcijos metodo metu, galima gauti įvairios struktūros ir dydžio dangas (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008.), todėl vienas iš neryškių difrakcinių kreivių gavimo priežasčių, gali būti per mažas XRD detektorių jautrumas galimai esamų titano dioksido nanokristalinių sluoksnių matavime. Kitas iš galimų variantų, kad susiformuoja amorfinis titano dioksidas, kurio XRD analizė neparodo. Iš rentgeno difrakcinės analizės duomenų galime spręsti, kad mūsų eksperimente naudotas reaktorius ir kintamųjų parametrų variacijos, netinkamos norint susintetinti anatazo kristalinės fazės titano dioksidą, kuris yra efektyviausias iš visų titano dioksido kristalinių fazių fotokatalizinėse reakcijose.

Siekiant įvertinti rutilo didesnio kristališkumo priklausomybes nuo reakcijos kintamųjų (N_2 debito, reagento išgarinimo temperatūros, reaktoriaus temperatūros, dengimo trukmės) iš rentgeno difrakcinėje analizėje gautų duomenų buvo išskirti tik kristališkai pasidengę sorbentai (t.y. AA₂, AA₅, AA₆, AA₉, AA₁₀, AA₁₅, AA₁₆, AA₁₉). Pastarieji suklasifikuoti į mažesnę kristališkumą turinčius (AA₂, AA₁₀, AA₁₆) ir didesnę kristališkumą turinčius (AA₅, AA₆, AA₉, AA₁₅, AA₁₉) sorbentus. Atlikus koreliacinę šių duomenų analizę paaiškėjo, kad tarp reagento išgarinimo temperatūros, reaktoriaus temperatūros bei dengimo trukmės, patikimų ryšių nėra. Tačiau egzistuoja stiprus patikimas neigiamas ryšys tarp nešančiųjų dujų debito ir didesnio kristališkumo. Tai reiškia, kad didėjant debitui, tuo pačiu ir dalelių judėjimo intensyvumui, kristalinis pasidengimas – mažėja. Tai galima būtų aiškinti dėl per didelio dalelių judėjimo, sulėtėjusiu reagentų skilimo ir nusėdimo greičiu (Ostachevičiūtė, 2014). Kita vertus, reagento koncentracija esanti reaktoriuje yra vienas iš pagrindinių efektyvaus reaktoriaus veikimo priežasčių, todėl optimalaus nešančiųjų dujų debito parinkimas yra labai svarbus veiksnys (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008.).

3.1.2 Savitojo paviršiaus ploto analizė

Siekiant įvertinti sorbentų paviršiaus plotų parametrus, buvo atlikta Brunauerio – Emeto – Telerio (BET) analizė. Ji ištyrė visų devyniolikos sorbentų savituosius paviršiaus plotus. 2 lentelėje pateikti eksperimentinių sąlygų ir gautų BET analizės duomenų suvestinė.

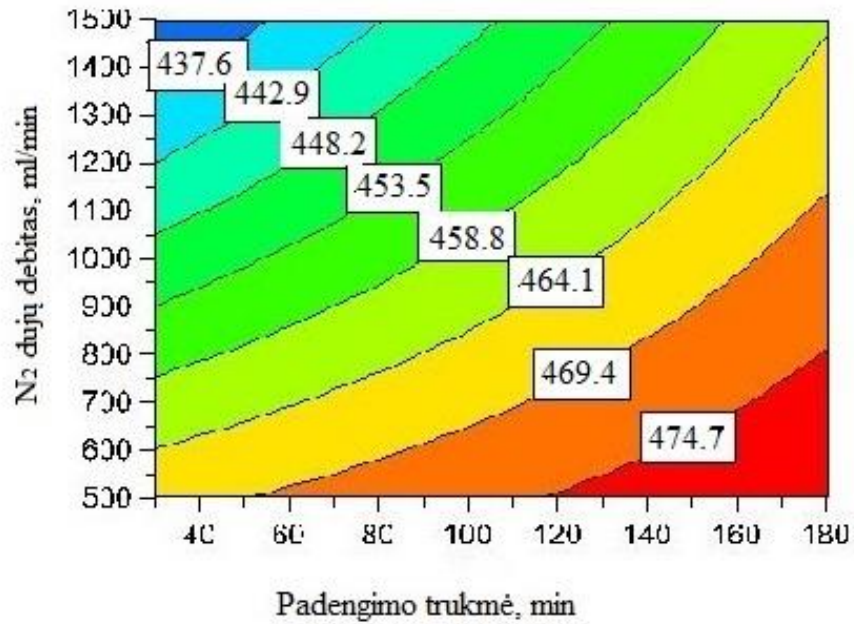
2 lentelė. Eksperimentinių sąlygų ir BET analizės rezultatų suvestinė

Eksperimento Nr.	Azoto dujų debitas, ml/min	Dengimo trukmė, val.	Reakcijos temperatūra, °C	Titano (IV) izopropoksido išgarinimo temperatūra, °C	Savitasis paviršiaus plotas, m²/g
1	500	2	450	30	411
2	1500	2	450	30	397
3	500	5	450	30	588
4	1500	5	450	30	504
5	500	2	600	30	655
6	1500	2	600	30	386
7	500	5	600	30	401
8	1500	5	600	30	393
9	500	2	450	80	479
10	1500	2	450	80	504
11	500	5	450	80	547
12	1500	5	450	80	319
13	500	2	600	80	387
14	1500	2	600	80	382
15	500	5	600	80	489
16	1500	5	600	80	593
17	1000	3,5	525	55	550
18	1000	3,5	525	55	381
19	1000	3,5	525	55	390

Skirtingų sorbentų savitasis paviršiaus plotas, buvo lyginamas su, titano dioksido nusodinimo reakcijose naudotos nedengtos aktyvintos anglies savituoju paviršiaus plotu, kuris buvo – 382 m²/g. Iš 2 lentelėje pateiktų BET analizės duomenų matome, kad plotų kitimas svyravo nuo 319 iki 655 m²/g. Didžiausias savitasis paviršiaus plotas fiksuotas AA₅ bandinyje, kuris yra 655 m²/g, tai reiškia, kad savitasis paviršiaus plotas pakito 273 m²/g. Pastarojo eksperimentiniai parametrai buvo: 500 ml/min azoto dujų debitas, 600 °C reaktoriaus temperatūra, 2 val. dengimo trukmė ir 30 °C reagento išgarinimo temperatūra. Mažiausią savitąjį paviršiaus plotą turėjo AA₁₂ sorbentas, kuris buvo 319 m²/g (lyginant su nedengtos aktyvintos anglies plotu), sumažėjęs net 63 m²/g. Lentelėje matome, kad šiam eksperimentui buvo naudotas 1500 ml/min azoto dujų debitas, 450 °C reaktoriaus temperatūra, 5 val. dengimo trukmė ir 80 °C reagento išgarinimo temperatūra.

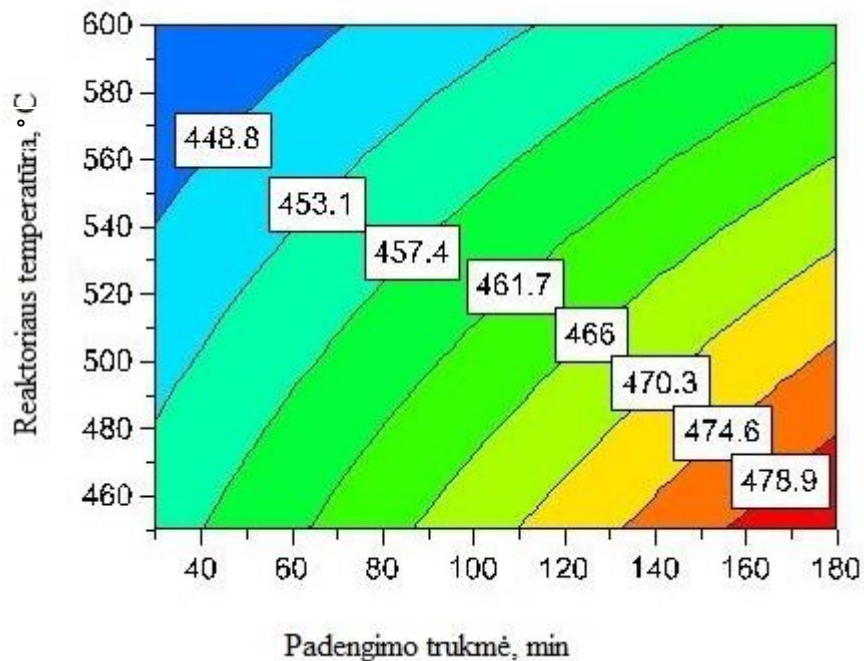
Siekiant įvertinti eksperimentinių parametrų (N₂ debito, reagento išgarinimo temperatūros, reaktoriaus temperatūros, dengimo trukmės) daromą įtaką savitajam paviršiaus plotui, duomenys buvo apdoroti ir analizuoti Modde 7 programa. Lyginant savitojo paviršiaus ploto didėjimo ir nešančiųjų

dujų debito bei eksperimento trukmės priklausomybes, iš 14 pav. matome, kad savitasis paviršiaus plotas didėja esant žemesniam dujų debitui ir ilgesnei eksperimento trukmei.



14 pav. Savitojo paviršiaus ploto priklausomybė nuo dujų debito (N₂) ir eksperimento trukmės

Lyginant savitojo paviršiaus ploto didėjimo ir reaktoriaus temperatūros bei eksperimento trukmės priklausomybes, iš 15 pav. matome, kad savitasis paviršiaus plotas didėja esant mažesnei reaktoriaus temperatūrai ir ilgesnei eksperimento trukmei.

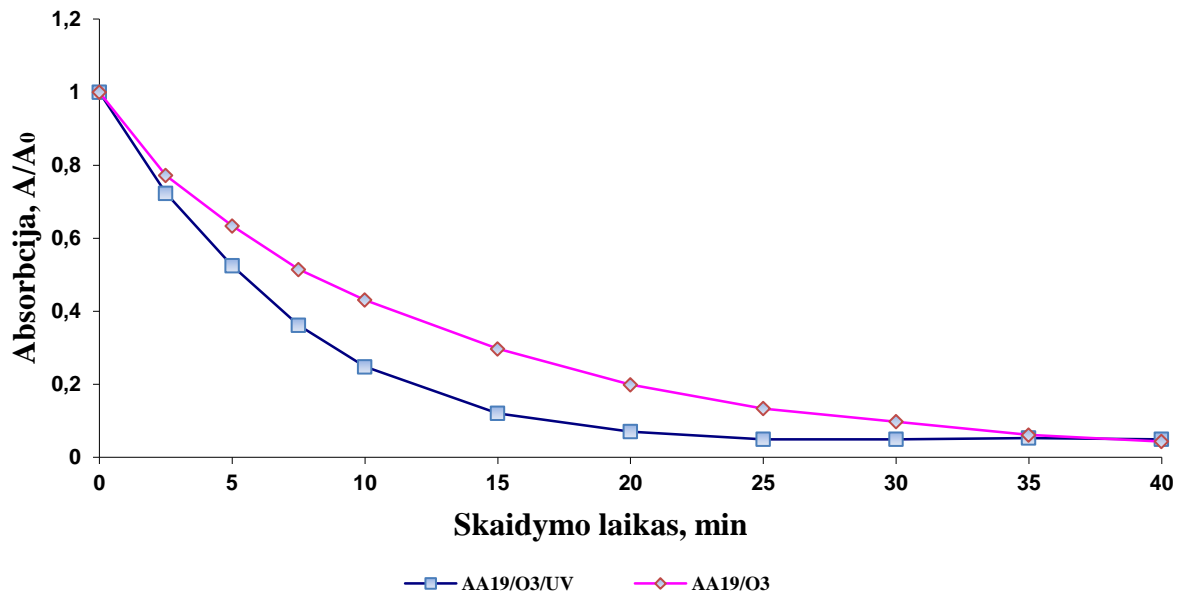


15 pav. Savitojo paviršiaus ploto priklausomybė nuo reaktoriaus temperatūros ir eksperimento trukmės

Lyginant 14 ir 15 paveiksluose esančius duomenis, galime teigti, kad savitasis paviršiaus plotas didėja esant mažesniai dujų debitui, žemesnei reakcijos temperatūrai ir ilgesnei reakcijos trukmei. Kita vertus, vykstant titano dioksido nusodinimo ant aktyvintos anglies reakcijoms, titanas adsorbuojasi ant akyto ir porėto aktyvintos anglies paviršiaus, taip mažindamas savitą aktyvintos anglies plotą. Todėl, iš analizės duomenų galime teigti, kad efektyviausias titano dioksido pasidengimas vyksta esant didesniai dujų debitui, aukštesnei reakcijos temperatūrai ir trumpesniam reakcijos laikui. Tai iš dalies patvirtina ir literatūros šaltiniai (Sudarshan, 2001). Pastarųjų duomenimis, temperatūra yra viena iš sąlygų lemiančių aukštą dangų padengimo lygį, nes nuo jos priklauso, prie substrato vystančių cheminių reakcijų kinetika. Keičiant reaktoriaus temperatūrą kinta temperatūrinis gradientas, tuo pačiu, difuzinio sluoksnio storis, reagentų skilimo ir atomų migracijos greičiai, dangų fazinė sudėtis, paviršiaus šiurkštumas ir kt. (Petrėnienė, 2009). Taip pat, efektyviam proceso veikimui, didelę reikšmę turi masių pernaša, t. y. į reaktorių patenkanti reagento koncentracija. Šis procesas priklauso nuo reagento išgarinimo temperatūros bei nešančiųjų dujų debito (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008.). Tačiau, Greenfield ir kt. tyrė dangų nusodinimą esant aukštai temperatūrai ir dideliui debitui, pasidengimas buvo blokuojamas (Ding, Hu, Yue, Lu, Greenfield, 2001). Verta priminti, kad CVD metodas yra universalus, unikalus, daugybę faktorių apimantis nusodinimo metodas, todėl visų kintamųjų daromos įtakos įvertinimas ir optimizavimas yra sudėtingas uždavinys.

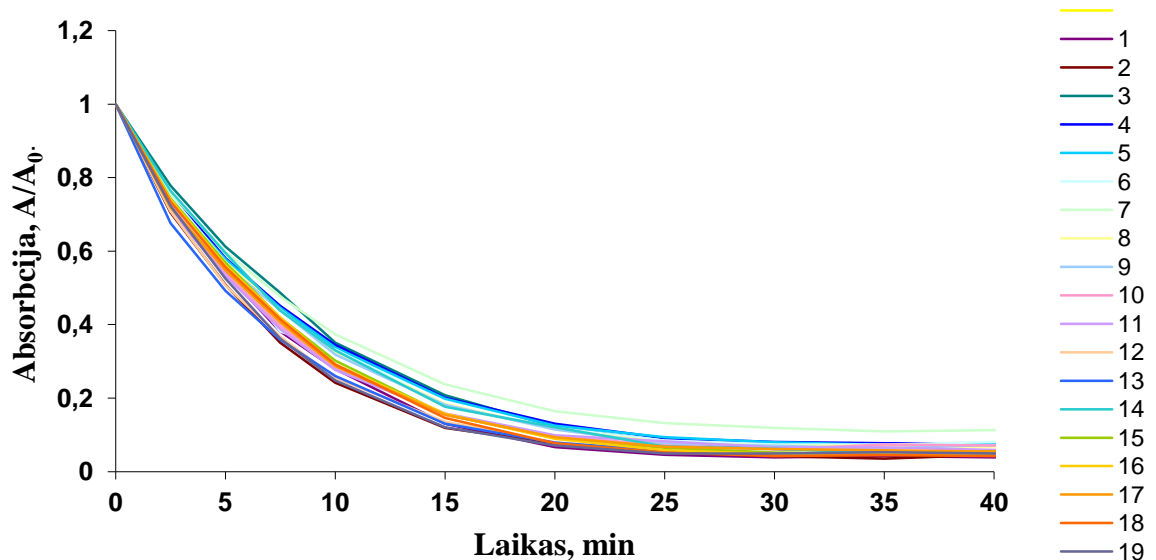
3.1.3 Skaidymo efektyvumo įvertinimas AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose

Sorbentų fotokatalitinio aktyvumo tyrimai AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose, atlikti fotocheminiame reaktoriuje, kurio principinė schema pateikta 12 paveiksle. Eksperimento metu paruoštas diklofenako tirpalas (2.3 poskyryje aprašytu būdu) buvo skaidomas valandą laiko. Analizuojant bandinius pastebėta, kad tirpale esantis diklofenakas ir jo pirminiai skilimo produktai suskyla per 30 – 40 min. Tą puikiai parodo 16 paveiksle pateikta AA₁₉ bandinio skaidymo kinetika. Kaip matyti iš diagramos per 40 min tiek AA/TiO₂/O₃, tiek AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose diklofenako praktiškai nebelieka (fiksuojamasis teršalo likutis yra prietaiso paklaidų ribose).



16 pav. AA₁₉ bandinio skaidymo kinetika AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose

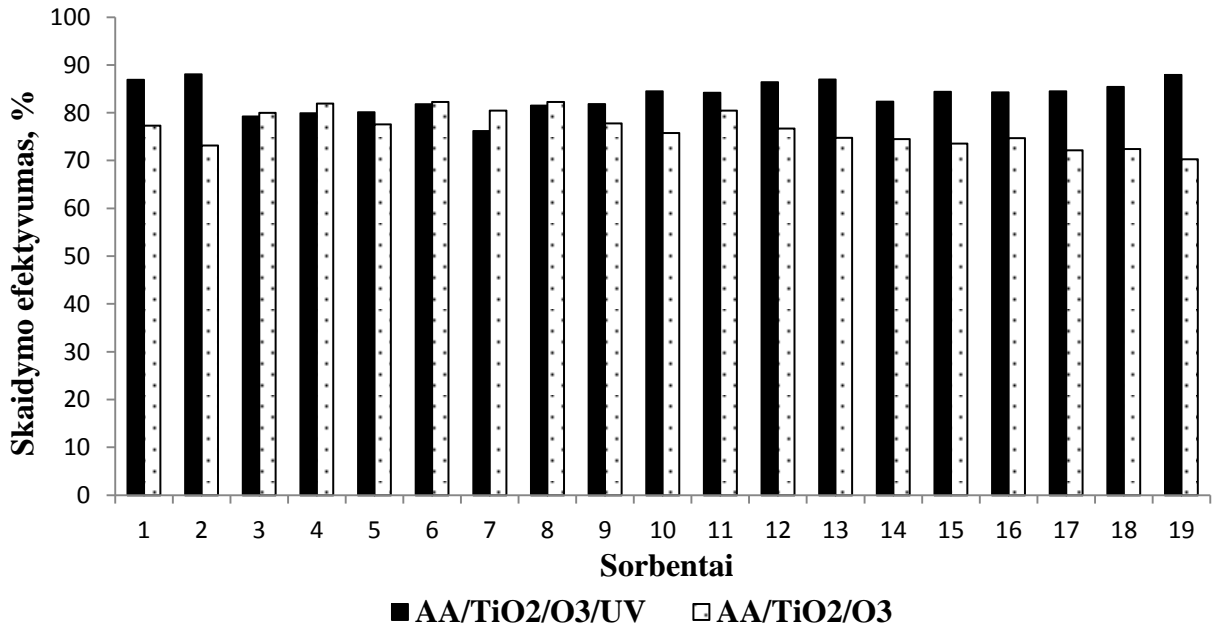
17 paveiksle pateikta 19 pagamintų sorbentų diklofenako ir jo skilimo produktų skaidymo diagrama AA/TiO₂/UV/O₃ sistemoje. Kaip matyti, tirpale esantys teršalai, pakankamai tolygiai mažėja visų sorbentų atžvilgiu. Skaidymo efektyvumas tarp mažiausiai ir efektyviausiai veikiančio sorbento, svyruoja apie 10 proc. (laikome, kad 100 proc. atitinka 1 (absorbcijos A/A₀) santykinis vienetas).



17 pav. Skaidymo kinetika AA/TiO₂/UV/O₃ sistemoje

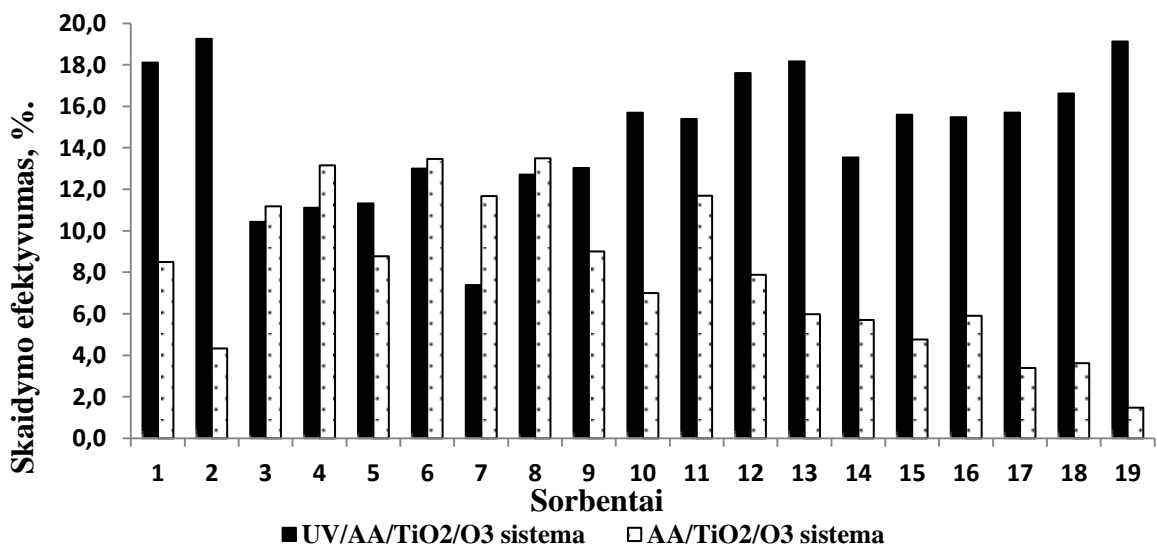
Iš 16 paveiksle pateiktos diagramos matyti, kad didžiausias skaidymo skirtumas, tarp abiejų sistemų yra tarp 10 – 20 min, todėl siekiant įvertinti atskirų sistemų (AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃) teršalų skaidymo efektyvumą laike ir atskirai kiekvieno sorbento skaidymo galimybes, buvo pasirinkta

analizuoti reikšmes po 15 min. 18 paveikslo diagrama palygina tiriamų sistemų skaidymo efektyvumą po 15 min (skaidymo efektyvumas X (%), apskaičiuotas taikant 3 formulę). Kaip matyti, teršalų skaidymas efektyviau vyksta dalyvaujant UV spinduliams. Šiose sistemose kai kuriais atvejais matomas iki 20 proc. efektyvumas (žr. 18 pav.).



18 pav. Teršalų skaidymo efektyvumas po 15 min AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose

19 paveikslo diagrama atskleidžia didesnę AA/TiO₂/UV/O₃ sistemos pranašumą. Pabrėžtina, kad ši diagrama yra sudaryta iš abiejų sistemų eliminavus O₃ efektyvumo reikšmes. Kaip matyti, 14 iš 19 sorbentų efektyviau veikia sistemoje su UV spinduliais. Iš šio pasiskirstymo galėtume spręsti apie titano dioksido egzistavimą sorbentuose.



19 pav. Fotokatalitinis bandinių aktyvumas po 15 min AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃ sistemose

Iš diagramoje pateiktų duomenų matyti, kad po 15 min didžiausias diklofenako ir jo skilimo produktų skaidymo efektyvumas UV/AA/TiO₂/O₃ sistemoje buvo AA₂ sorbento – 19,3 proc. ir AA₁₉ mėginio, kuris buvo 19,1 proc. Tai reiškia, kad AA₂ mėginio koncentracija sumažėjo nuo 10,1 iki 2,1 mg/l, o AA₁₉ – nuo 9,7 iki 1,2 mg/l. Dar vieni iš didžiausių skaidymo efektyvumą turinčių mėginių UV/AA/TiO₂/O₃ sistemoje buvo AA₁, AA₁₂ ir AA₁₃, kurių efektyvumas atitinkamai buvo 18,1; 17,6 ir 18,2 proc. Tuo tarpu, šioje sistemoje mažiausias efektyvumas fiksuotas AA₇ bandinio, tik 7,4 proc.

Didžiausias efektyvumas AA/TiO₂/O₃ sistemoje buvo AA₄, AA₆ ir AA₈ sorbentų, kurie per 15 min suskaidė atitinkamai 13,2; 13,5 ir 13,5 proc. tiriamojo tirpalo. Tai reiškia, kad AA₄ mėginio koncentracija sumažėjo nuo 86 iki 1,9 mg/l, AA₆ – nuo 8,5 iki 1,6 mg/l, AA₈ – nuo 9,5 iki 2,0 mg/l. Mažiausiai efektyvūs buvo AA₂, AA₁₄, AA₁₅, AA₁₆, AA₁₇, AA₁₈, AA₁₉, kurių efektyvumas buvo 5,2; 4,3; 5,7; 4,8; 5,9; 3,4; 3,6; 1,5 proc. Iš 15 paveikslo matome, kad diklofenako ir jo skilimo produktų kiekis tirpale mažėja eksponentiškai, todėl iš 17 pav. galime spręsti, apie gautų rezultatų panašų reikšmių pasiskirstymą ir kitais laiko momentais.

Lyginant analizuotas sistemas (AA/TiO₂/O₃ ir AA/TiO₂/UV/O₃), iš 18 paveiksle pateiktos diagramos matyti, kad skaidymo sistemos, kuriose buvo naudojamas UV šviesos šaltinis, buvo efektyvesnės, lyginant su AA/TiO₂/O₃ sistemomis. 16 paveiksle pateikta AA₁₉ mėginio diklofenako tirpalo skaidymo diagrama abejose sistemose, patvirtina minėtą tiesą. Iš gautų reakcijų kinetinių duomenų galėtume daryti išvadą, kad efektyviausiai veikiantys sorbentai yra AA₂ ir AA₁₉. O efektyviau veikianti sistema yra naudojant ultravioletinę spinduliuotę.

Iš atliktų savitojo paviršiaus ploto matavimų, kristalinio pasidengimo analizės bei fotokatalitinio aktyvumo rezultatų, matyti labai įvairus ir netolygus duomenų pasiskirstymas. Iš 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 skyreliuose gauti rezultatai atskleidžia, kad mažiausią savitąjį paviršiaus plotą turi AA₁₂ ir AA₁₈ mėginiai, kas sąlygoja jų didesnę TiO₂ pasidengimą, tačiau XRD analizės metu šiuose bandiniuose kristalinių titano dioksido fazių nebuvo aptikta, gali būti, kad jis mėginiuose yra amorfinės būsenos. Didžiausiu fotokatalitiniu aktyvumu pasižymi AA₁, AA₂, AA₁₂, AA₁₃ ir AA₁₉ mėginiai, tuo tarpu tik AA₂ ir AA₁₉ bandiniai yra padengti kristaline titano dioksido faze. Tai paaiškina jų didesnę fotokatalitinį aktyvumą. Iš dalies, dėl galimai esamos amorfinės titano dioksido būsenos, gali būti paaiškinamas ir AA₁₂ ir AA₁₈ bandinių didesnis skaidymo efektyvumas, tačiau priežastis, kodėl kiti mėginiai turi didesnę poveikį fotokatalitiniam aktyvumui, nėra aiški. Vienas iš galimų variantų yra tai, kad titano dioksido dengimo metu šie sorbentai įgavo didesnę paviršiaus plotą (lyginant su nedengtos aktyvintos anglies paviršiumi) (žr. 2 lent.), kas galėjo lemti aktyvintos anglies didesnę sorbcinę gebą. Kitas galimas variantas yra dėl galimai susiformavusios amorfinės titano dioksido būsenos. Verta pabrėžti, kad fotokatalitiniuose procesuose labai svarbus ne tik katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas, bet ir kiti faktoriai tokie, kaip defektai, dalelių dydis, priemaišų kiekis, kristalografinė forma ir

kt. Vis dėl to, lyginant fotokatalitinių reakcijų gautus rezultatus ir 3.1.2 skyrelyje pateiktus BET analizės (savitųjų paviršiaus plotų) rezultatus, ryšys tarp šių sistemų yra per silpnas, kad galėtume padaryti konkrečias išvadas. Kadangi objektyviai įvertinti esamų rezultatų priežastis ir susieti gautus rezultatus – negalime, konkrečių išvadų taip pat nedarysime.

Yra daugybė galimų faktorių lemiančių nusodinamų dangų savybes ir patį pasidengimą. Vienas jų – pasirinkto reagento parametrai. G. Li Puma, ir kt. CVD (MO) technologija padenginėjo titano dioksida, kaip ir mes, reagentu pasirinkę titano (IV) izopropoksida. Norimiems rezultatams gauti pasirinkta pirminė medžiaga nebuvo efektyvi. Išvadose minima, kad norint gauti veiksmingas TiO_2 dangas, reikia keisti titano (IV) izopropoksida kita pradine medžiaga (Puma, Bono, Krishnaiah, Collin, 2008.). Nemažą įtaką gali daryti ir substratas, ant kurio dengiamas oksido sluoksnis, nes jis turi įtakos sluoksnio mikrostruktūrinėms bei sluoksnio paviršiaus morfologijos savybėms, taip pat nuo substrato priklauso adsorbciniai procesai vykstantys reakcijų skilimo metu. Kaip jau buvo minėta 3.1.2 poskyryje, svarbus faktorius yra reaktoriaus temperatūra, nes nuo jos priklauso temperatūrinis gradientas lemiantis reakcijų kinetiką. Labai svarbus kontakto laikas, reagento koncentracija reaktoriuje, nešančiųjų dujų pasirinkimas ir kiti parametrai (Tamulevičienė, 2012). Verta priminti, kad CVD metodas yra daugybę, vienas nuo kito priklausančių faktorių apimantis nusodinimo metodas.

Kadangi, sorbentų tyrimų metu, nebuvo aptikta stiprių ryšių tarp visų mūsų reakcijoje naudotų kintamųjų (N_2 debito, reagento išgarinimo temperatūros, reaktoriaus temperatūros, dengimo trukmės) ir gautų rezultatų, todėl bijodami padaryti klaidingas išvadas ir norėdami išvengti netikslių duomenų disponavimo, nustatyti optimalias titano dioksido pasidengimo sąlygas, negalime. Todėl siekiant tikslių ir patikimų rezultatų, reikėtų atlikti išsamesnius, daugiau faktorių apimančius tyrimus, keičiant reagentus, sorbentus bei reakcijų parametrus.

APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS

1. Modifikuoti sorbentai vis plačiau taikomi kombinuotose vandens valymo sistemose. Atlikus katalizatorių padengimo metodų lyginamąją analizę, tyrimui pasirinkta cheminio garų nusodinimo technologija.
2. Vertinant nešančiųjų dujų (N_2) debito (500, 1000 ir 1500 ml/min), reagento išgarinimo temperatūros (30, 80 ir 55 °C), reaktoriaus temperatūros (450, 600 ir 525 °C) ir nusodinimo laiko (120, 300 ir 210 min) daromą įtaką TiO_2 dangos susiformavimui ant aktyvios anglies, atliktas planuotas eksperimentas. Paruošta 19 modifikuotų sorbentų.
3. Titano dioksidas turi tris kristalografines fazes: rutilo, anatazo ir brukito, kurios pasižymi skirtingomis savybėmis. Atlikus paruoštų sorbentų rentgenodifrakcinę analizę, nustatyta, kad susiformavusiose TiO_2 dangose dominavo rutilo kristalinė fazė.
4. Išmatuotas tirtų sorbentų savitasis paviršiaus plotas kito nuo 319 iki 655 m^2/g . Įvertinus dujų (N_2) debito, reaktoriaus temperatūros ir nusodinimo trukmės įtaką savitojo paviršiaus plotui nustatyta, kad jis didėja esant mažesniai dujų debitui, žemesnei reakcijos temperatūrai ir ilgesnei reakcijos trukmei.
5. Naudojant paruoštus sorbentus, ištyrus diklofenako ir jo tarpinių skilimo produktų šalinimo efektyvumą AA/ TiO_2 /UV/ O_3 ir AA/ TiO_2 / O_3 sistemose, nustatyta, kad dėl vykstančios fotokatalizės skaidymo efektyvumas buvo didesnis AA/ TiO_2 /UV/ O_3 sistemoje.
6. Pagal gautus rezultatus optimalios sorbentų dengimo sąlygos yra: azoto dujų debitas 1000, 1500 ml/min, reagento išgarinimo temperatūra 30, 55 °C, reaktoriaus temperatūra 450, 525 °C ir nusodinimo laikas 2 ir 3,5 val. Ateityje tikslinga atlikti tyrimus parenkant anatazo kristalinei fazei susiformuoti palankesnes sąlygas bei išbandant ir kitas aktyvios anglies rūšis.

LITERATŪRA

1. **Acıkyıldız M., Gurses A., Karaca S.** (2014). Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, p.45–49.
2. **Bandura L., Franus M., Józefaciuk G., et al.** (2015) Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel* 147, p. 100–107.
3. **Byun D. Jin Y., Kim B., Lee J. K., Park D.** (1999). Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials B73*, p. 199–206.
4. **Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., et al.** (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, p. 229–246.
5. **Čižauskaitė S.** (2009). Perovskito struktūros aluminatų ir kobaltatų sintezė zolių – gelių metodu. Daktaro disertacijos santrauka. Fiziniai mokslai, chemija. Vilnius: Vilniaus universitetas.
6. **Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P.** (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, p. 442– 448.
7. **Ding Z., Hu X. Yue P.L., et al.** (2001). Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition. *Catalysis Today* 68, p.173–182.
8. **Duminica F. D., Maury F., Hausbrand R.** (2007). Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface & Coatings Technology*. 201, p. 9304–9308.
9. **Eidikonis V.** (2006). Lignino atliekų pritaikymas naftos produktų sorbcijai ir degradacijai. Magistro baigiamasis darbas. Ekologija. Vilnius: Vilniaus universitetas.
10. **El-Sayed G. O., Yehia M., Asaad A.** (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 7-8, p. 66–75.
11. **El-Sheikh A. H., Newman A. P., Al-Daffaee H., et al.** (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface & Coatings Technology*, 187, p. 284– 292.
12. **Esplugas S., Bila D. M., Gustavo L., et al.** (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149, p. 631–642.
13. **Fatta-Kassinos D., MERIC S., Nikolaou A.** (2011) Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research *Anal Bioanal Chem*, 399, p. 251–275.
14. **Fent K., Weston A. A., Caminada D.** (2006). Fate of the pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment. *Aquatic Toxicology*, 76, p. 122–159.

15. **Girdzevičius D.** (2012). Nestechiometrinio titano oksido, gauto vandens garų plazmoje, elektrinių savybių tyrimas. Magistro baigiamasis darbas. Kaunas: Vytauto Didžiojo universitetas.
16. **Heberer T.** (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, p. 5–17.
17. **Yoon Y., Hwang Y., Kwon M. et al.** (2014) Application of O₃ and O₃/H₂O₂ as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a membrane filtration system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5, p. 2801–2805.
18. **Yuan R., Guan R., Zheng J.** (2005). Effect of the pore size of TiO₂ loaded activated carbon fiber on its photocatalytic activity. *Scripta Materialia*, p. 1329–1334.
19. **Kazlauskienė E.** (2012). Metalo kompleksinių dažiklių sorbcija jonitais. Daktaro disertacija. Fiziniai mokslai. Vilnius: Vilniaus universitetas.
20. **Khan A. Y.** (2003). Titanium dioxide coated activated carbon: a regenerative technology for water recovery. *Master thesis. Engineering.* University of Florida.
21. **Litter M. I.** (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Springer-Verlag*. P. 325–366.
22. **Liu K., Kanjo Y., Mizutani S.** (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science Of The Total Environment*. 407, p. 731–748.
23. **Makuška R.** (2011). Polimerų tyrimo metodai. UAB TEV.
24. **Matamoros V., Salvadó V.** (2013). Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of Environmental Management*, 117, p. 96–102.
25. **Mehinto A. C.** (2009). Impacts of the human pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment. Dissertation. Biological Sciences.
26. **Mohamed. E.F.** (2011). Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. Dissertation. Environment. National Polytechnic Institute of Toulouse.
27. **Mukherjee S., Kumar S., Misra A. K., et al.** (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal* 129, p. 133–142.
28. **Murgoloa S., Petronella F., Ciannarella R., et al.** (2015). UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*. 240, p. 114–124.
29. **Nguyen S.T., Roddick F.A.** (2010). Effects of ozonation and biological activated carbon filtration on membrane fouling in ultrafiltration of an activated sludge effluent. *Journal of Membrane Science*. 363, p. 271–277.

30. **Nowicki P., Kazmierczak J., Pietrzak R.** (2014). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology* 269, p. 312–319.
31. **Ostachevičiūtė S.** (2014). WO_3 , Se- WO_3 ir TiO_2/WO_3 fotokatalizatorių sintezė, struktūra ir aktyvumas. Daktaro disertacija. Fiziniai mokslai, chemija. Kaunas: Kauno technologijos universitetas.
32. **Petrėnienė L.** (2009). Oksidinių medžiagų, taikomų elektrokatalizėje ir fotokatalizėje, plonų sluoksnių nusodinimas iš cheminių garų fazės ir tyrimas. Daktaro disertacija. Fiziniai mokslai, chemija. Vilnius: Vilniaus universitetas.
33. **Puma G. L., Bono A., Krishnaiah D., Collin J. G.** 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials* 157, p. 209–219.
34. **Rajackas T.** (2013). Titano dangų oksidavimas reaktyvioje vandens garų plazmoje. Magistro baigiamasis darbas. Fiziniai mokslai. Kaunas: Vytauto Didžiojo universitetas.
35. **Rimkutė D., Mažeikienė A.** (2011). Naftos produktais užterštų nuotekų valymo metodai.
36. **Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M. I., et al.** (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93, p.1268–1287.
37. **Sin J., Lam S., Mohamed A. R., et al.** (2012). Degrading endocrine disrupting chemicals from wastewater by TiO_2 photocatalysis: a review. *International Journal of Photoenergy*, p 23.
38. **Speteliūnaitė A.** (2009). Sunkieji metalai (Pb, Cd, Hg) nuotekose ir gamtiniuose vandenyse: analizė ir šalinimas. Magistro darbas. Chemija. Vilnius: Lietuvos edukologijos universitetas.
39. **Sudarshan. T.S.** (2001). Chemical vapour deposition. https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=oQ3wW4cQdLYC&oi=fnd&pg=PP7&dq=chemical+vapor+deposition&ots=FH6qLt7_WA&sig=ysI0eF3haa05fNt2-nrQ0cIib5g#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=false (2015 – 05 – 07).
40. **Tamulevičienė A.** (2012). Amorfinės anglies nanokompozitai optiniams taikymams. Daktaro disertacijos santrauka. Technologijos mokslai. Kaunas: Kauno technologijos universitetas.
41. **Ternes T., Meisenheimer M., McDowell D., et al.** (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 3855–3863.
42. **Umar M., Aziz H. A.** (2013). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. ISBN: 978-953-51-0948-8, InTech, DOI: 10.5772/53699.
43. **United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).** (1998). Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. Washington, DC 20460.
44. **Urbonavičius M.** (2011). Titano oksidų formavimas vandens garų plazmoje. Magistro baigiamasis darbas. Fiziniai mokslai. Kaunas: Vytauto Didžiojo universitetas.

45. **Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M. et al.** (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. 389, p. 416–428.
46. **Zhang W., Zou L., Wang L.** (2011). A novel charge-driven self-assembly method to prepare visible-light sensitive TiO₂/activated carbon composites for dissolved organic compound removal. *Chemical Engineering Journal* 168, p. 485–492.
47. **Zhang X., Zhou M., Lei L.** (2005). Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD. *Carbon* 43, p.1700–1708. –TiO₂ir AA sistema.
48. <http://jessedavenport.com/wordpress/2014/05/geo-photo-of-the-day-xrd/> (žr. 2015 – 06 – 07).
49. <http://sujatacarbons.com/activated-carbon.html> (žr. 2015 – 06 – 06).
50. <http://www.bouzic-perigord.fr/spip.php?article130> (žr. 2015 – 06 – 07).
51. <http://www.medcoat.us/dlc-coatings/> (žr. 2015 – 06 – 06).
52. <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water> (žr. 2015 -06 - 06).
53. <http://en.wikipedia.org/wiki/Diclofenac> (žr. 2015-06-07).