



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Vaidotas Vaišis

**NAFTOSPRODUKTŲ ŠUGERIANČIŲ BIOSORBENTŲ
TYRIMAS IR ĮVERTINIMAS**

**Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštovaizdis (04T)**

Vilnius 2005

Disertacija rengta 2001 – 2005 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Pranas Baltrėnas (Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštovaizdis – 04T)

TURINYS

	DISERTACIJOJE NAUDOJAMŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	5
	ĮVADAS	6
1.	NAFTOS PRODUKTUS SORBUOJANČIOS MEDŽIAGOS IR JŲ TAIKYMO TECHNOLOGIJOS	10
1.1	Taršos naftos produktais specifiška	10
1.1.1	Žemės gelmių tarša nafta ir jos produktais	11
1.1.2	Paviršinių vandens telkinių tarša nafta ir jos produktais	14
1.1.3	Naftos produktų migraciją įtakojantys procesai	18
1.2	Naftos produktais užteršto grunto valymo technologijos	23
1.3	Naftos produktų sorbavimui naudojamos medžiagos ir jų įvertinimas	34
1.4	Biosorbentų taikymo privalumai	40
1.5	Sorbcijos proceso matematinis modeliavimas	44
1.6	Išvados	51
2.	NAFTOS PRODUKTŲ SORBENTŲ FIZIKINIŲ BEI SORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI	52
2.1	Įvadas	52
2.2	Tyrimų metodika	52
2.3	Pramoninių naftos produktų sorbentų tyrimai	60
2.3.1	Tyrimų rezultatai ir jų analizė	60
2.4	Biosorbentų, pagamintų iš vietinių žaliavų, tyrimai	69
2.4.1	Tyrimų rezultatai ir jų analizė	69
2.5	Išvados	74
3.	BIOSORBENTO FRAKCIJOS ĮTAKA SORBCIJOS PROCESUI	75
3.1	Įvadas	75
3.2	Tyrimų metodika	75
3.3	Tyrimų rezultatai ir jų analizė	76
3.4	Išvados	80

4.	BIOSORBENTO TERMINIO MODIFIKAVIMO TYRIMAI	81
4.1	Įvadas	81
4.2	Tyrimų metodika	81
4.3	Tyrimų rezultatai ir jų analizė	82
4.4	Išvados	90
5.	UŽTERŠTO VANDENS VALYMO BIOSORBENTU EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI	91
5.1	Įvadas	91
5.2	Tyrimų metodika	92
5.3	Tyrimų rezultatai ir jų analizė	96
5.4	Išvados	100
6.	SORBCIJOS PROCESO MATEMATINIS MODELIAVIMAS	101
6.1	Įvadas	101
6.2	Sorbcijos greičio nuo vandens paviršiaus modelis	105
6.3	Sorbcijos greičio nuo dirvožemio paviršiaus modelis	108
6.4	Modeliavimo rezultatų palyginimas su eksperimentiniais duomenimis	112
6.5	Išvados	114
7.	DARBE NAUDOTA APARATŪRA, PRITAIKYTOS METODIKOS IR EKSPERIMENTINIAI STENDAI	115
7.1	Įvadas	115
7.2	Biosorbentų sorbcinių charakteristikų nustatymo metodikos	115
7.3	Sorbcijos tyrimas dinaminėmis sąlygomis	117
7.4	Biosorbento terminio modifikavimo eksperimento metodikos	118
7.5	Biosorbento filtracinių savybių tyrimo metodikos	121
7.6	Patentinė paraiška	123
	BENDROSIOS IŠVADOS	127
	LITERATŪRA	129
	DISERTANTO PUBLIKACIJOS	137
	SKAITYTI PRANEŠIMAI	138

DISERTACIJOJE NAUDOJAMŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

AAK – Aplinkos apsaugos katedra;

abs. – absorbcija, sugertis – vienos medžiagos sugėrimas iš dujų arba skysčių visu absorbento tūriu;

ads. – adsorbcija, įgertis – medžiagos sugėrimas iš dujų arba skysčių absorbento paviršiumi;

AM – Aplinkos ministerija;

DLT – didžiausia leidžiama tarša;

E – teršalų valymo efektyvumas;

GVT – grunto valymo technologijos;

HN – higienos norma;

IR – infraraudonieji spinduliai;

LAND – Lietuvos aplinkos normatyvinis dokumentas;

LR – Lietuvos respublika;

LT – Lietuva;

pH – rodiklis, nusakantis vandenilio jonų koncentraciją;

PAM – paviršiaus aktyviosios medžiagos;

sorb. – sorbcija, gertis – reiškinyms kai kieti kūnai arba skysčiai sugeria dujas, garus, arba medžiagas iš tirpalų, bendras absorbcijos ir adsorbcijos pavadinimas;

VG TU – Vilniaus Gedimino technikos universitetas;

VPB – Valstybinis patentų biuras;

IVADAS

Problema

Pagrindiniai gruntą teršiantys teršalai yra organiniai junginiai (nafta ir jos produktai, riebalai ir t. t.), metalų junginiai, buitinės atliekos. Buitinės atliekos bei riebalai, lyginant su nafta ir jos produktais, negausiai teršia gruntą. Be to, šie teršalai daugiausiai patenka iš buitinių nutekamųjų vandenų, kurie dažniausiai valomi. Todėl Lietuvoje šiuo metu didžiausias dėmesys skiriamas naftos ir jos produktų pašalinimui iš dirvožemio.

Gruntas nafta užteršiamas, kai į jį patenka įvairūs naftos produktai (mazutas, mineraliniai tepalai, žibalas, benzinas). Naftos produktų patekimas į gamtinę aplinką galimas dėl šios žmonių ūkinės veiklos:

- naftos produktų transportavimo metu – dėl geležinkelių, autosisternų, laivų, tiekimo trasų avarių, talpų ir atskirų mazgų nesandarumo;
- eksploatuojant šiuos išteklius vidaus degimo varikliuose, automobiliuose, geležinkelių lokomotyvuose, laivuose, lėktuvuose;
- mašinų gamybos, statybinių medžiagų, chemijos, žemės ūkio pramonėse;
- atliekant autotransporto, geležinkelių, laivų, lėktuvų remonto darbus;
- vykdant naftos produktų užpylimo, perpilimo darbus degalinėse bei naftos terminaluose;
- eksploatuojant naftos produktų gavybos telkinius;
- eksploatuojant karinius poligonus bei vykdant karinę veiklą.

Pastaruoju metu Lietuvoje, kaip ir kitose šalyse, viena iš labiausiai žemės gelmes bei vandenį teršiančių medžiagų yra naftos produktai. Tiesioginiais tyrimais šalyje jau išaiškinta daugiau kaip 300 žemės gelmių užteršimo naftos produktais vietų. Gruntas ir požeminis vanduo užterštas beveik visuose tyrinėtuose naftos produktų sandėliavimo ar realizavimo objektuose (naftos bazėse, degalinėse, katilinėse ir kt.), kurių Lietuvoje yra keletas tūkstančių.

Nafta ir jos produktais teršiamos jūros ir vandenynai. Jų taršą pagrindinai skatina naftos telkinių eksploatavimas, intensyvi laivyba, žaliavinės naftos bei jos produktų transportavimas.

Įvertinus pažeidimų mastą, pavojingumą ir taršos likvidavimo priemonės bei kaštus, galima teigti, kad grunto teršimas naftos produktais yra aktuali ekologinė problema.

Darbo aktualumas

Žmogaus ūkinės veiklos pasėkoje į gamtinę aplinką išsiliejusi nafta padaro didelę žalą aplinkai. Nafta ir jos produktai, patekę į vandenį bei dirvožemį, gali lokalizuotis, sudarydami plėveles arba disperguoti, sudarydami naftos ir vandens emulsijas, bei iš dalies ištirpti.

Dauguma naftos produktais užterštų teritorijų yra išsidėsčiusios vandenviečių sanitarinės apsaugos zonose, kuriose žemės gelmių teršimas neišvengiamai mažina vandenviečių išteklius ir blogina jų kokybę. Patekus naftai į vandenį, viena tona naftos pasklinda 12 km² plote. Susidariusi plėvelė neleidžia patekti deguoniui į vandenį. Esant 0,1 mg/l naftos produktų koncentracijai žuvų, mėsa įgauna nemalonų kvapą, kurio negalima pašalinti technologiniais procesais. Esant 2 g/kg naftos produktų koncentracijai, grunte sutrinka augalų vegetacija, atsiranda morfologinių pakitimų [1].

Patekus naftos produktams į aplinką visų pirma atliekama teršalų lokalizacija. Tam naudojami sorbentai. Todėl potencialios taršos naftos produktais vietose būtinos jų atsargos. Siekiant įvertinti šių medžiagų kiekio pakankamumą, būtini detalūs naftos produktų sorbcijos tyrimai. Be to, sorbentai turi atitikti aplinkosauginius reikalavimus: jie turi būti lengvai surenkami, kad net ir likę gamtoje nedarytų jai žalos, biodegraduojantys, su perspektyviomis utilizacijos galimybėmis. Būtent šiuos reikalavimus atitinka biosorbentai, kurie gaminami iš natūralių gamtinių išteklių.

Avarijų metu išsiliejusi nafta padaro didžiausią žalą aplinkai, todėl labai svarbu atlikti kompleksinius priemonių, skirtų taršos likvidacijai, tyrimus.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas – atlikti kompleksinius naftos produktus sugeriančių biosorbentų tyrimus ir išanalizuoti sorbcijos procesą. Panaudoti vietines žaliavas naftos produktų išsiliejimų likvidacijai.

Darbo uždaviniai:

- įvertinti naftos produktų taršos likvidavimui naudojamų medžiagų sorbcines savybes;
- identifikuoti optimaliausią medžiagą sorbento gamybai iš vietinių žaliavų;
- atlikti kompleksinius eksperimentinius sorbcijos proceso tyrimus;

- nustatyti naftos produktų sorbentų fizikinius parametrus;
- atlikti eksperimentinius vandens įgerties tyrimus;
- atlikti sorbcijos efektyvumo nuo vandens paviršiaus tyrimus;
- nustatyti liekamąją sorbuojamos medžiagos dalį;
- atlikti pilnutinio sorbcijos talpumo eksperimentinius tyrimus;
- atlikti terminės biosorbentų modifikacijos tyrimus;
- nustatyti sorbento frakcijos įtaką sorbcinėms savybėms;
- atlikti užteršto vandens valymo biosorbentais eksperimentinius tyrimus;
- atlikti sorbcijos proceso matematinį modeliavimą.

Darbo naujumas

Darbo naujumą sudaro kompleksinis naftos produktų biosorbento tyrimas, apimantis teorinę sorbcijos proceso analizę, eksperimentus ir kompiuterinį modeliavimą. Darbe nagrinėjamos lietuviškų medžiagų panaudojimo galimybės biosorbentų gamybai. Tuo tikslu buvo:

- atlikta naftos produktų taršos likvidavimui naudojamų medžiagų apžvalga;
- išskirta optimaliausia medžiaga sorbento gamybai iš vietinių žaliavų;
- sukurtos ir pritaikytos eksperimentinių tyrimų metodikos;
- apibūdinti ir kompleksiškai ištirti naftos produktų biosorbentai;
- tyrimų metu atlikti skirtingų frakcijų biosorbento vandens įgerties, sorbcijos efektyvumo nuo vandens paviršiaus, liekamosios sorbuojamos medžiagos dalies nustatymo, pilnutinės sorbcijos talpumo eksperimentiniai tyrimai;
- atlikti sorbento terminio modifikavimo eksperimentiniai tyrimai nustatant optimalius kaitinimo režimus;
- atlikti biosorbento, kaip užteršto vandens valymo filtro įkrovos, eksperimentinius tyrimai. Nustatytas filtracijos efektyvumas esant skirtingiems užpildo aukščiams bei filtracijos greičiams.

Ginamieji disertacijos teiginiai

- iki šios Lietuvoje nėra atlikta kompleksinių naftos produktų biosorbentų tyrimų, apimančių sorbentų fizikinių charakteristikų, sorbcijos greičio nuo vandens, dirvožemio paviršių, vandens filtravimo eksperimentinius tyrimus bei sorbcijos proceso matematinį modeliavimą;
- biosorbentą galima gaminti iš Lietuvoje augančių samanų kiminių;

- samanų kiminių sorbentas gali būti naudojamas naftos produktų išsiliejimams likviduoti tiek nuo dirvožemio, tiek nuo vandens paviršių;
- biosorbentas gali būti naudojamas kaip vandens valymo filtrų įkrova;
- matematinio modeliavimo rezultatai patvirtina eksperimentų metu gautus rezultatus.

Darbo praktinė vertė

Atlikti eksperimentiniai tyrimai bei jų metu gauti rezultatai parodė, kad biosorbentas, gaminamas iš vietinių žaliavų gali būti sėkmingai naudojamas likviduojant naftos produktų išsiliejimus. Biosorbentas sorbcinėmis savybėmis nenusileidžia pramoniniams sorbentams, be to, jis gali būti naudojamas kompleksškai – surenkant naftos produktus nuo dirvožemio bei vandens paviršių ir naudojamas kaip užteršto vandens filtro įkrova.

Tyrimų pagrindu pateikta patentinė paraiška „Biosorbentas“ Lietuvos respublikos patentui gauti. Gautas teigiamas sprendimas ir patentinė paraiška paskelbta Valstybinio patentų biuro 2005 m. Nr. 1 biuletenyje.

Rezultatų aprobavimas

Doktorantas paskelbė 11 mokslinių publikacijų: 1 mokslinis straipsnis užsienio žurnale su ISI citavimo indeksu; 2 mokslo straipsniai užsienio žurnaluose; 3 mokslo straipsniai žurnaluose, įrašytuose į LL sąrašą; 5 mokslo straipsniai kitoje Lietuvos spaudoje.

Disertacijos rezultatai aptarti 3 tarptautinėse, 4 respublikinėse mokslinėse konferencijose bei išspausdintos 6 mokslinės publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje.

Gautas teigiamas sprendimas Lietuvos respublikos išradimo patentui „Biosorbentas“ gauti. Patentinė paraiška bus paskelbta Valstybinio patentų biuro 2005 m. Nr. 1 biuletenyje. Darbo tematika dalis mokslinių tyrimų atlikta bei žinios gilintos 2003 m. Mikkeli politechnikos mokykloje, Suomijoje.

Darbo apimtis ir struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, 7 skyriai, bendrosios išvados, bendros literatūros, autoriaus publikacijų bei skaitytų pranešimų darbo tematika sąrašai. Darbo apimtis 137 teksto puslapiai, 73 paveikslai, 4 lentelės.

1. NAFTOS PRODUKTUS SORBUOJANČIOS MEDŽIAGOS IR JŲ TAIKymo TECHNOLOGIJOS

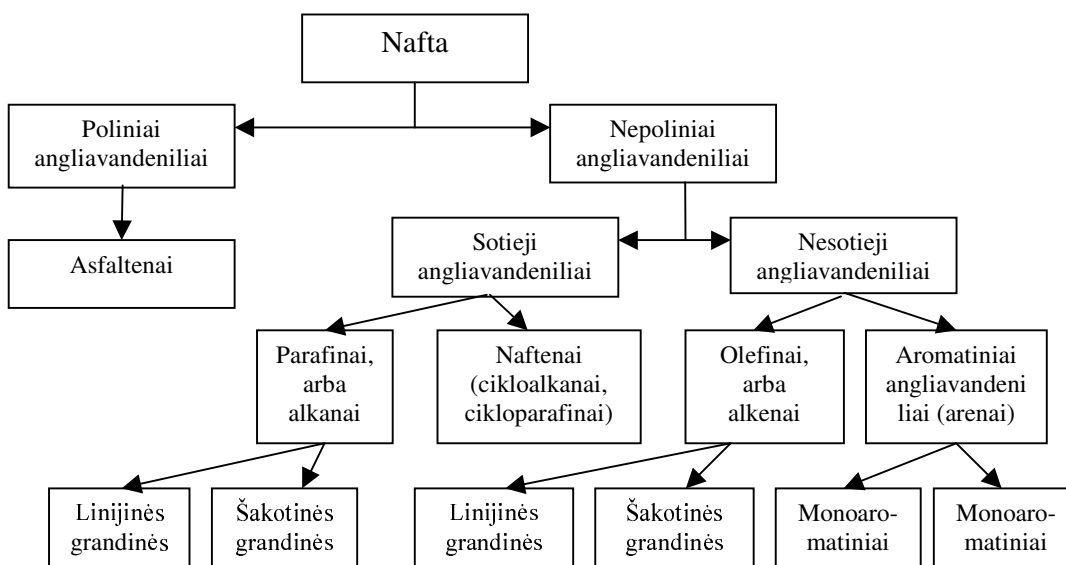
1.1 TARŠOS NAFTOS PRODUKTAIS SPECIFIKA

Daugeliui mūsų naftos produktai asocijuojasi su gyvybinius poreikius tenkinančiu šaltiniu. Taip iš tikrųjų yra, kai jie naudojami pagal paskirtį – gaminti šilumą, elektros energiją. Tačiau vos tik patekę į aplinką naftos produktai tampa grėsmingu teršalu, naikinančiu visa, kas gyva.

Naftos produktų yra daugybė rūšių. Kiekvienos jų savybės skirtingos. Naftos bei jos produktų savybės lemia jų sudarantys angliavandeniliai bei jų kiekiai.

Nevienodas ir jų kenksmingumas aplinkai. Pavojingiausi yra lakūs, aplinkoje greitai sklaidytis gebantys naftos produktai. Tai benzinas, žibalas, dyzelinis kuras ir kiti, paprastai skysti, produktai. Kieto fizinio būvio naftos produktai (pvz., bitumas) aplinkai mažai arba visiškai nepavojingi, todėl toliau sakant "naftos produktai" bus turima omenyje tik skysto pavidalo medžiagos [7, 9, 13, 32, 63].

Neapdirbta (žalia, natūrali) nafta yra daugelio rūšių angliavandenilių ir jų junginių sudėtingas mišinys. Angliavandenilius galima išskirti į keturias pagrindines grupes (1.1 pav.): parafinus (alkanus), naftenus (cikloparafinus, cikloalkanus), aromatinis angliavandenilius (arenus) ir olefinus (alkenus) [8, 15].



1.1 pav. Naftą sudarančių angliavandenilių skirstymo bendroji schema [8]

1.1.1. ŽEMĖS GELMIŲ TARŠA NAFTA IR JOS PRODUKTAIS

Žemės gelmės – ypatinga aplinkos dalis. Oro, paviršinio vandens teršimą žmogus pastebi ir pajunta greit. Tuo tarpu žemės gelmių teršimas vyksta nematomai, todėl daugumai visuomenės ši ekologinė problema nesuprantama. Ilgą laiką buvo manoma, jog ekologines problemas galima išspręsti, teršalus paslėpus po žeme. Tikriausiai kaip tik ši samprata, o ne kitos priežastys, daugiausia lėmė, jog šiandien žemės gelmių tarša įgauna regioninį pobūdį ir tampa viena aktualiausių aplinkosauginių problemų, galinčių pakenkti gyvybiniam visuomenės interesams [7, 17, 12, 60].

Aplinkosauginių problemų, atsirandančių dėl žemės gelmių teršimo, aktualumo priežastis - tai žemės gelmėse slūgsantis gėlas vanduo. Mūsų kraštas geria ir buityje naudoja išimtinai tik požeminį vandenį. Tai bene svarbiausias Lietuvos žemės gelmių turtas, be kurio Lietuvos ūkį ir visuomenės gyvenimą būtų sunku įsivaizduoti. Tuo tarpu kokybė ir ištekliai gausa neatsiejama nuo žemės gelmių švaros. Realybė ta, jog šiandien gruntinis vanduo daugelyje vietų, jau užterštas. Tarša pamažu skverbiasi gilyn ir vietomis jau užteršti gilūs tarp sluoksniai vandenys [16, 66].

Žemės paviršiuje gamta geba gana gerai pati kovoti su teršalais, tačiau žemės gelmių imunitetas teršai yra be galo silpnas ir trapus. Tarša čia gali išsilaikyti dešimtmečius, o gal ir ilgiau. Susigėrę į žemę teršalai nebūna statinės būsenos. Patekę į vandeningus sluoksnius, kartu su požeminiu vandeniu jie migruoja ir sklaidosi iškrovos zonų - upių, ežerų link. Dėl intensyvios požeminio vandens gavybos didesnėje Lietuvos dalyje tokiomis iškrovų zonomis yra tapusios miestų ir miestelių vandenvietės, nelyginant piltuvai traukiantys į save vandenį kelių ar net keliolikos kilometrų spinduliu. Suprantama, į šį piltuvą neišvengiamai siurbiami ir į žemę susigėrę teršalai. Tai dar pagreitina teršalų sklaidą ir padidina jų paplitimo lauką. Jau yra atvejų, kai teršalai pasiekė pačias vandenvietes [16, 61, 66].

Lietuvoje yra beveik 200 stambesnių vandenviečių. Kiekvienos vandenvietės paieška ir statyba atsieina milijonus litų. Todėl akivaizdu, jog jų užteršimas duotų ne vien abstraktų ekologinį, bet ir labai didelį konkretų ekonominį nuostolį.

Svarbiausi žemės gelmių teršimo naftos produktais židiniai yra stacionarūs naftos verslo, energetiniai bei transporto objektai – naftos produktų sandėliai, degalinės, katilinės, šiluminės elektrinės, autotransporto įmonės, autoservisai ir kt.

Žemės gelmių taršos naftos produktais ypatumai

Susigėrę į žemę naftos produktai kontaktuoja su gruntu, vandeniu ir oru. Kontakto metu pasireiškia fizikiniai-cheminiai, cheminiai bei biocheminiai procesai, dėl kurių keičiasi naftos produktų fizinis būvis ir cheminė sudėtis. Dėl to žemės gelmėse jie gali būti vienfazio fluideo, tikrojo tirpalo, emulsijos, garų pavidalo, taip pat adsorbuoti ant grunto grūdelių paviršiaus plėvelės pavidalo.

Visiškai įsotinus naftos produktais tam tikrą tūrį sauso smėlingo grunto, skysta jų fazė užima maždaug (60–70) % porinės erdvės, maždaug (20–25) % užstringa grunto kapiliaruose ir apie (5–10) % adsorbuosis ant grūdelių paviršiaus [1, 8 – 17]. Tai reiškia, jog vienas m³ sauso smėlio gali adsorbuoti maždaug (50–70) ltr. naftos produktų. Ši grunto geba adsorbuoti naftos teršalus yra be galo svarbi aplinkosauginiu požiūriu, nes tai lemia į žemę susigėrusių teršalų išsisklaidymo galimybes, o drauge ir taršos pavojingumą aplinkai. Kuo grunto grūdeliai smulkesni, tuo daugiau teršalų jis sulaiko, ir atvirkščiai. Greičiausiai ir toliausiai naftos produktai sklinda žvyringame grunte.

Prasisunkę per sausą gruntą, naftos produktai pasiekia gruntinio vandens paviršių, čia kaupiasi ir pradeda plisti horizontalia kryptimi. Plintant vandens paviršiumi, dalis naftos produktų ištirpsta gruntiniame vandenyje, kita dalis jų migracijos kelyje adsorbuojama uolienų. Svyruojant gruntinio vandens lygiui, ant jo susikaupę naftos produktai išstumiami arba nugramzdinami į švarias aeracijos zonos bei vandeningo sluoksnio uolienas, kuriose dalis jų taip pat adsorbuojami. Tokiu būdu iš mažo taršos židinio žemės gelmėse gali susiformuoti kelių kilometrų ilgio ir pločio taršos arealai. Atskiro fizinio būvio naftos produktai požemyje migruoja ir sklaidosi savaip [16].

Dujinių angliavandenilių judėjimą uolienose lemia dujų difuzija ir gruntinio vandens lygio svyravimai. Vandens lygiui krintant, į gruntą įsiurbiamas tam tikras kiekis oro ir angliavandenilių garų koncentracija jame sumažėja. Kai vandens lygis kyla, atmosferinis oras iš grunto porų išstumiamas. Šiuo metu angliavandenilių koncentracija grunte didėja. Skysti naftos produktai uolienose juda veikiami gravitacijos. Kaip jau buvo minėta anksčiau, aeracijos zonoje jų migracija vertikali. Barjeras vertikaliai migracijai yra mažiau laidžios uolienos arba gruntinio vandens paviršius. Pasiekę šiuos barjerus, naftos produktai kaupiasi ir migruoja jų paviršiumi.

Tuo atveju, kai migracija vyksta vandens paviršiumi, didelę svarbą jos tempui turi gruntinio vandens paviršiaus hidraulinis nuolydis, uolienų mechaninė sudėtis ir homogeniškumas filtraciniu atžvilgiu.

Vandenyje ištirpę ir emulguoti naftos produktai migruoja, pernešami filtracinio srauto ir difuzijos. Migracijos tempui ir kryptčiai lemiamą įtaką turi filtracinio srauto tėkmė. Todėl dažniausiai naftos produktai nuo taršos epicentro išplinta tik viena kryptimi.

Ištirpusių ir emulguotų naftos produktų taršos arealas visais atvejais susiformuoja didesnis, nei išplinta skystas fluidas. Tai priklauso nuo daugelio hidrodinaminių, litologinių ir kitų faktorių. Nustatyta, jog Lietuvos sąlygomis, t.y. ledyninės kilmės nuogulose, skystų naftos produktų arealas dažniausiai tesudaro apie (40–60) % ištirpusių naftos produktų išplitimo ploto. Literatūros šaltiniai nurodo, jog šių arealų santykis gali siekti net 1/81.

Svarbią reikšmę taršos migracijos vandeningame sluoksnyje tempui turi taršos arealo amžius. Paprastai intensyvus teršalų plitimas vyksta pradinėje stadijoje. Vėliau šis procesas stabilizuojasi. Dar vėliau vyksta atvirkštinis procesas – taršos arealas pradeda trauktis. Kaip rodo faktiniai tyrimų duomenys, tokios plėtos būsenos šiuo metu yra dauguma Lietuvos žemės gelmėse susiformavusių taršos naftos produktais arealų.

Remiantis beveik 200 potencialių taršos naftos produktais židinių tyrinėjimo duomenimis, pagal žemės gelmių užteršimo lygį juos galima suskirstyti į tris grupes: neužterštus arba mažai užterštus, užterštus ir labai užterštus [18, 24, 28, 32, 59, 66].

Pirmosios grupės židiniuose teršalai aptinkami tik sausame (aeracijos zonos) grunte ir gruntiniame vandenyje. Užteršimo lygis yra artimas didžiausiam leidžiamam. Antrosios grupės židiniuose jau užterštas ir vandeningo sluoksnio gruntas, tačiau tik adsorbuotos formos naftos produktais. Trečiosios grupės židiniuose be užteršto gruntinio vandens ir vandeningo sluoksnio grunto dalis naftos produktų yra skysto pavidalo ir plūduriuoja ant gruntinio vandens paviršiaus. Pastarieji taršos židiniai aplinkai pavojingiausi. Pirmosios grupės židiniai sudaro apie 42 % visų potencialių taršos židinių, antrosios grupės – 46 % ir trečiosios – 12 %.

Lyginant susiformavusių taršos arealų ir taršos židinių plotus, matyti, jog taršos arealai vidutiniškai (8–10) kartų didesni. Tokiu būdu, apytiksliai žinant bendrą taršos židinių plotą ir jų taršos lygį, galima daryti prielaidą, jog naftos produktais užterštos teritorijos plotas Lietuvoje siekia (50–60) km² arba (0,08–0,09) % visos Lietuvos teritorijos.

Didžiausi taršos arealai iki šiol yra išaiškinti buvusių Vilniaus, Alytaus, Valčiūnų naftos bazių rajonuose, Zoknių aerouoste.

Nafta užterštų žemės klodų valymas – labai sudėtingas procesas, reikalaujantis didelių materialinių, finansinių ir intelektualinių išteklių. Be to, pasaulyje nėra žinoma nei vieno atvejo, kad naftos produktais užterštos žemės gelmės būtų visiškai išvalytos. Nepaisant to, daugelyje valstybių, taip pat ir Lietuvoje, tai atliekama.

1.1.2. PAVIRŠINIŲ VANDENS TELKINIŲ TARŠA NAFTA IR JOS PRODUKTAIS

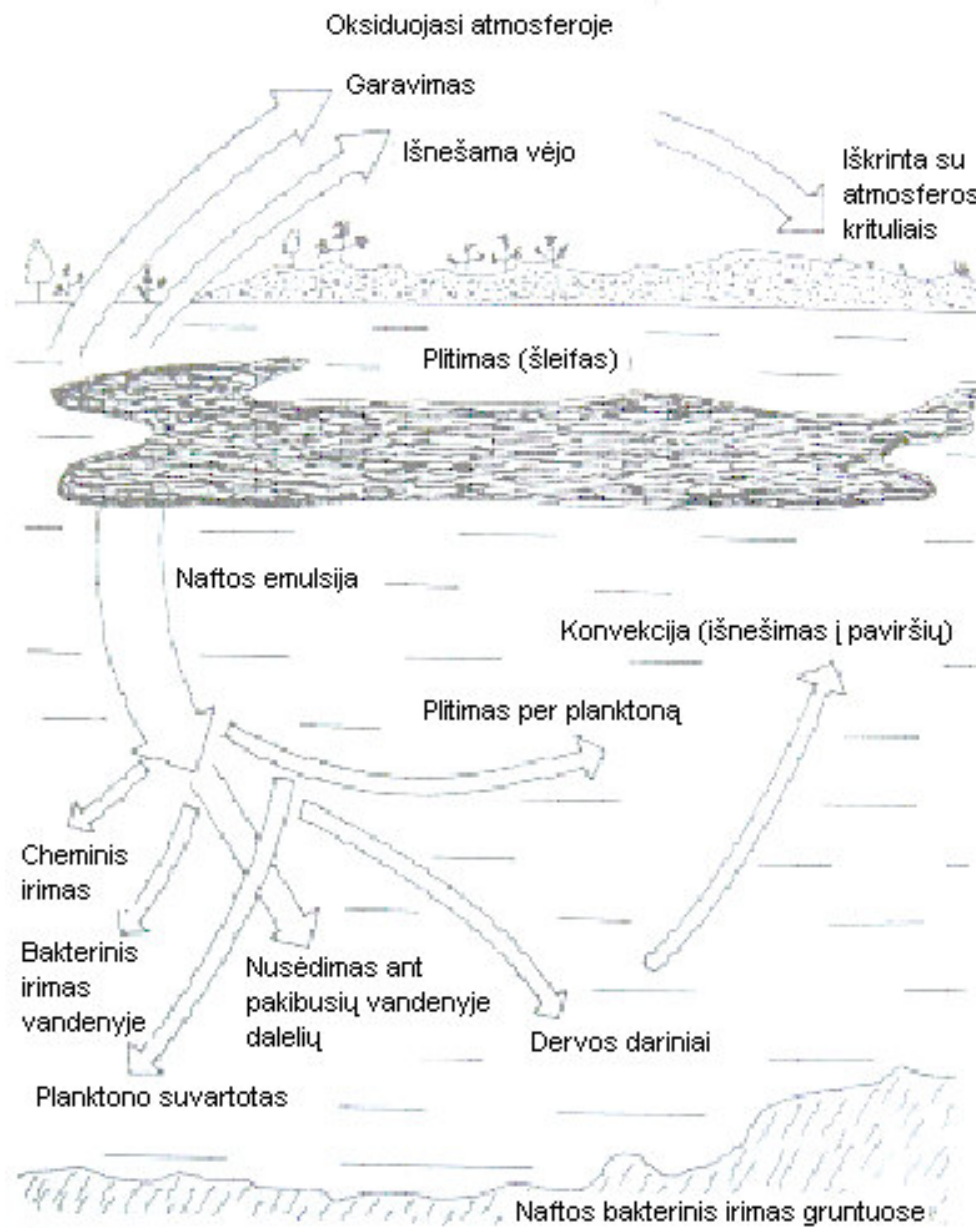
Tiek grunto, tiek ir paviršinių vandens telkinių tarša nafta ir jos produktais tampa vis aktualesne ekologine problema. Didesni ar mažesni šių produktų kiekiai praktiškai paplitę beveik visame jo plote. Nafta į vandenyną patenka įvairiais būdais. Per metus patenkančios naftos kiekis siekia ne mažiau kaip 6 mln. tonų. Apie 1/3 šio kiekio atplukdo upės [18, 24, 28, 32, 59, 66].

Lietuvos atveju reikėtų išskirti Baltijos jūrą ir jos vandens užterštumą. Lietuvos ekonominei zonai priklausanti jūros dalis yra supama ūkio objektų, kurių veikla yra susijusi su nafta ir jos produktais: Būtingės naftos terminalas, specializuotas skystų naftos produktų terminalas Klaipėdos uoste, intensyvi laivyba ir neteisėtas nafta užterštų vandenų išleidimas atviroje jūroje. Kasmet į Baltijos jūrą įvairiais keliais patenka apie 20-70 tūkst. t naftos teršalų. Apie 80 % visų šių teršalų patenka iš sausumoje esančių žmogaus ūkinės veiklos šaltinių tiesiogiai į Baltijos jūrą, per atmosferą ar su upių nuotėkiu. Nemažai naftos teršalų į vandenį patenka avarių metu [7, 9 – 12].

Nafta yra sudėtingas angliavandenių mišinys, todėl išsiliejus naftai vyksta keli procesai:

- naftos produktų garavimas,
- naftos tirpimas vandenyje,
- emulsijos su vandeniu susidarymas,
- emulsijos irimas,
- naftos produktų grimzdimas į dugną ir kaupimasis dugno nuosėdose,
- naftos produktų išmetimas į krantą.

Naftos produktų pasiskirstymo vandenyje ir jos degradacijos procesai pavaizduoti 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Išsiliejusios naftos produktų plitimas ir irimas vandens telkiniuose [8]

Avarijos, kurios metu išsiliejo nafta, vietoje vandens paviršius pasidengia naftos plėvele, kuri keliauja priklausomai nuo vėjų, bangavimo, srovių intensyvumo ir krypties.

Lakūs naftos produktai (žibalas, benzinas, dyzelinis kuras) išgaruoja, ištirpsta vandenyje ar suyra jo paviršiuje gana greitai. Tai paskatina audringesnė jūra, stipresni vėjai, aukštesnė vandens temperatūra.

Sunkesnės frakcijos naftos produktai (žaliavinė nafta) suyra lėtai ir dažnai reikalingos papildomos priemonės teršalams surinkti.

Prie stipresnių vėjų, intensyvesnio bangavimo naftos plėvelė susiskaido į fragmentus, įvairaus dydžio naftos granules, kurioms plūduriuojant vandenyje susidaro vandens – naftos emulsijos. Suirimui atspariausios yra emulsijos – „vanduo naftoje“.

Pastarosios gali išlikti jūroje keletą mėnesių ar metus ir tai priklauso nuo jų sudėties, aplinkos sąlygų, iš jų ir vandens temperatūros. Šiltesnėje jūroje šių emulsijų egzistavimo laikas trumpesnis, nei šaltesnėje [32, 33, 44, 45, 48, 87].

Naftos teršalus, esančius vandens paviršiuje, taip pat veikia deguonis, UV saulės spinduliai, jūros vandenyje ištirpusios medžiagos. Dėl to susidaro labiau tirpios ar stabilesnės ir toksiškesnės naftos frakcijos (pvz., dervos).

Naftai suirti padeda kai kurie mikroorganizmai. Yra žinoma apie 100 bakterijų ir grybų rūšių, savo augimui ir metabolizmui panaudojančių naftos produktus. Neužterštuose vandenyse jie sudaro apie (0,1–1,0) % visų heterotrofinių bakterijų gausumo, o nafta užterštuose vandenyse apie (1–10) %. Naftos biodegradaciją skatina aukštesnė vandens temperatūra, didesni biogeninių medžiagų ir deguonies kiekiai vandenyje [1, 8 – 12].

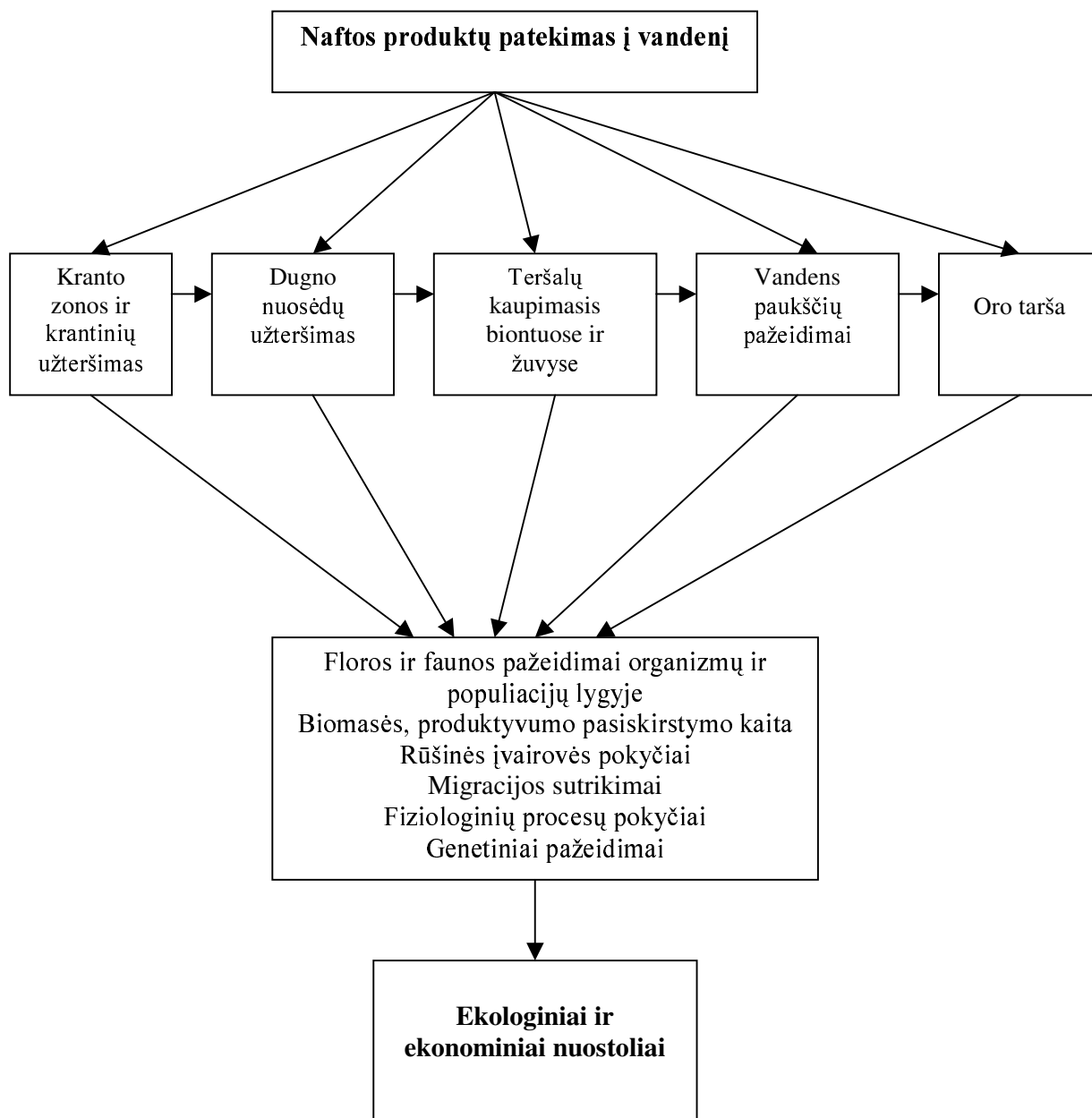
Sunkesnės naftos frakcijos nugrimzta į dugną, kur gali išlikti gana ilgą laiką.

Sunkios, neįrančios ir neskeičančios naftos granulės išlieka vandens paviršiuje ar kaskart išmetami į paplūdimius. Tokios naftos granulės gali išbūti jūroje keletą mėnesių ar metus, atvirame vandenyne keletą metų. Jų ciklas baigiasi pamažu jiems degraduojant vandens storumėje ar jūros dugne [89].

Nemaža dalis išsipykusios naftos, veikiant aplinkos sąlygų kompleksui, suyra natūraliai, t.y. išgaruoja, nugrimzta į dugną ar ištirpsta vandenyje, daug jos perdirba naftą oksiduojančios bakterijos, tad reikia apmąstyti, ar verta naudoti cheminius detergentus, apie kurių poveikį gyvajai gamtai žinome labai mažai.

Išsiliejus naftai didžiausią pavojų gyviems organizmams kelia naftos plėvelė vandens paviršiuje (trukdo patekti deguoniui į vandenį), naftos teršalai, iškrintantys į dugno nuosėdas bei vandens – naftos emulsijos vandens storumėje.

1.3 pav. pateikiama paviršinių vandens telkinių taršos naftos produktais bei jos poveikio gyvajai gamtai principinė schema [4].



1.3 pav. Paviršinių vandens telkinių taršos naftos produktais poveikis gyvajai gamtai

Vandens kokybės apsaugos atžvilgiu ypatingą reikšmę turi savybės, nulemiančios naftos produktų išplitimą uolienose ir vandens aplinkoje: klampumas ir tirpumas vandenyje, santykinis svoris, paviršiaus ypatumai.

Klampumas turi didelę įtaką naftos produktų plitimo greičiui žemėje. Kaip taisyklė, angliavandenilių klampumas didėja augant molekulinei masei ir virimo

temperatūrai. Skirtingi (žalios) naftos tipai labai skiriasi pagal klampumą, priklausomai nuo kilmės vietos.

Santykinis svoris. Visos naftos rūšys ir didesnė dalis naftos produktų lengvesni už vandenį. Santykinis medžiagų svoris didėja kylant virimo temperatūrai, pvz.: nuo benzino iki dyzelinio kuro ir mazuto.

Paviršiaus įtempimas įtakoja šių medžiagų judėjimą dėl kapiliarinių jėgų poveikio ir emulsinių naftos medžiagų vandenyje susidarymą.

Naftos angliavandenilių tirpumas vandenyje yra svarbiausia savybė paviršinių vandenų užtaršos mastui. Pagrindinių angliavandenilių grupių tirpumas didėja tokia seka: parafinai – ciklanai – olefinai – aromatinės medžiagos [7 – 12].

1.1.3 NAFTOS PRODUKTŲ MIGRACIJĄ ĮTAKOJANTYS PROCESAI

Supančioje gamtinėje aplinkoje egzistuoja gausybė fizinių-cheminių faktorių ir procesų, kurie vienaip ar kitaip įtakoja teršalo migraciją požemyje. Sisteminant šiuos faktorius ir procesus neišvengiamai susiduriama su būtinybe turėti unifikuotą klasifikaciją, apjungiančią medžiagos chemines savybes, tirpumą, pH ir termodinamines sąlygas, hidrogeocheminius procesus bei hidrodinامينius ir hidrobiologinius veiksnius [95, 100, 103].

Schematizuotas tokios klasifikacijos pavyzdys pateikiamas 1.1 lentelėje [12].

1.1 lentelė. Teršalo migraciją sąlygojantys procesai

Grupė	Pagrindiniai procesai
Medžiagos pernešimas	Molekulinė difuzija Difuzinis – konvekcinis masės pernešimas
Medžiagos eliminavimas iš požeminio vandens	Hidrolizė, sorbcija ir jonų mainai Mažai tirpių junginių nusėdimas ant paviršių Stambiadiispersinės medžiagos filtracija Bioakumuliacija
Remobilizacija	Tirpimas ir iššarminimas Desorbcija
Remobilizacijos ir eliminavimo procesų sąveika	Kompleksinių junginių sintezė Oksidacinės ir biocheminės reakcijos Skilimas (įskaitant ir radioaktyvųjį skilimą)
Vandens molekulių tarpusavio veika	Jonų mainai, membranos paviršiaus efektai Skiedimas ir koncentracijos didėjimas Požeminis garavimas ir užšalimas

Tarp įvairių fizinių-cheminių procesų nepertraukiamai egzistuoja besikeičiantys tamprūs tarpusavio priklausomybės ryšiai. Kaip ir gamtoje, taip ir sistemoje „požeminis vanduo-uoliena-dujos-organinė medžiaga-gyvasis organizmas“ veikia visuotinas entropijos dėsnis: kiekviena sistema stengiasi užimti būvį, atitinkantį mažiausiai termodinaminio-energetinio potencialo reikšmei, t. y. pusiausvyros būklei. Šio būvio pastovumą požemio aplinkoje apsprendžia joje vykstančių procesų negrįžtamumas.

Naftos ir jos produktų migracijai bei būsenai uolienoje ir požeminiame vandenyje esminės įtakos turi fizikinės ir fizikinės-cheminės jų savybės (tankis, klampumas, virimo temperatūra, tirpumas vandenyje ir kt.) ir požemio sąlygose tarp patekusios medžiagos ir aplinkos vyksta procesai (emulgacija, oksidacija, sorbcija, difuzija, remobilizacija, biodegradacija ir kt.).

Charakterizuosime pačius reikšmingiausius iš jų.

Emulgacija tiesiogiai įtakoja naftos ir jos produktų perėjimą į vandenį. Emulsija sukurama mechaniškai maišant du įprastomis sąlygomis nesimaišančius skysčius, maišymo metu sumažinant šių skysčių paviršiaus įtempimo jėgas fazių „nafta-vanduo“ kontaktinėje riboje.

Paprastai gamtoje esantys skysčiai yra dispersinių sistemų ar stambiamolekulinių junginių tirpalai. Dispersinė sistema yra tokia sistema, kai vienos ar kelių medžiagų smulkios dalelės yra pasiskirsčiusios kitoje tolydėje medžiagoje [7 – 12].

Emulsijų dispersiškumo laipsnis nėra didelis: dispersinės masės lašelių matmenys yra (0,01–0,0001) cm. Emulsiją sudarantys skysčiai praktiškai yra tarpusavyje netirpūs ir žymiai skiriasi polingumu. Vienas jų dažniausiai būna vanduo, kitas – mažai polinis arba nepolinis organinis, su vandeniu nesimaišantis, skystis – aliejus, benzolas, benzinas, žibalas ir kt. Šį antrą skystį, nepriklausomai nuo jo cheminės sudėties, priimta vadinti *aliejumi*. Be vandens ir aliejaus emulsijos sudėtyje paprastai yra ir trečias komponentas – *emulgatorius*, didinantis emulsijos agregatinį patvarumą. Vanduo ir aliejus sudaro dviejų tipų emulsijas. Vieno tipo emulsijose dispersinė terpė yra vanduo, dispersinė fazė – smulkiais lašeliais pasiskirstęs vandenyje aliejus. Tai aliejaus emulsijos vandenyje, sutrumpintai žymimos A/V. Kito tipo emulsijose vanduo yra dispersinė fazė, lašeliais pasiskirsčiusi dispersinėje terpėje. Tai vandens emulsijos aliejuje, žymimos V/A. Emulsijos tipas priklauso nuo skystų fazių tūrių santykio, nuo emulsijos gaminimo sąlygų ir, svarbiausia, nuo emulgatoriaus prigimties. Emulgatorius

užtikrina emulsijos patvarumą, t. y. šios medžiagos sistemoje adsorbuojasi lašelių paviršiuje, trukdydamas jiems sulipti.

Technologiškai emulsijos, kaip ir koloidinės sistemos, gaunamos kondensacijos ir dispergacijos metodais. Pirmieji naudojami labai retai, pvz., angliavandenilio garų kondensacija vandenyje. Dažniau naudojami dispergacijos metodai: vienas skystis disperguojamas kitame, mechaniškai kratant arba maišant. Pastaruoju metu šiam tikslui taikomas ultragarsas.

Smulkinant skystį lašeliais, smarkiai padidėja dviejų skystų fazių sąlyčio paviršius, o kartu ir laisvosios paviršiaus energijos perteklius. Tokia sistema esti nepatvari, joje vyksta savaiminiai procesai, kurių metu tas energijos perteklius sumažėja. Jis sumažėja susilieant paskiriems dispersinės fazės lašeliams; toks reiškinys vadinamas *koalescencija*. Vykstant koalescencijai, dispersinė sistema palaipsniui išsisluoksniuoja į du nesimaišančius sluoksnius. Šiuo principu veikia naftos produktų valymo įrenginiai – koalescencinių plokščių separatoriai.

Gamtoje gruntiniame ir paviršiniame vandenyje visada yra tam tikras kiekis mineralinės ar organinės kilmės dalelių - dirvožemio dulkių, augalinės ir gyvulinės kilmės liekanų, mikroorganizmų, kurie, sąlytyje su naftos produktu, sulimpa su mikroskopiniais naftos produkto lašeliais ir nuo paviršiaus juos gali pernešti į gilesnius vandens sluoksnius, sudarydami tam tikros koncentracijos naftos produkto emulsiją vandenyje. Požemyje emulsijos susidarymą skatina ir užtikrina jos stabilumą paviršiaus aktyvios medžiagos, kurių vaidmenį atlieka ištirpusių angliavandenilių molekulės ir angliavandenilių degradacijos produktai (aldehidai ir įvairios riebalinės rūgštys, kurios neleidžia lašeliams sulipti).

Kaip minėta, esminę įtaką paviršiaus įtempimo jėgų mažinimui turi maišomų skysčių sudėtyje esantys emulgatoriai. Jais naftos produktuose paprastai yra poliarinės dalelės, o požemio terpėje jais gali būti uolienoje ir požeminiame vandenyje esančios organinės medžiagos, bei naftos degradacijos pasėkoje susiformavę nauji dariniai. Emulgacijos proceso greičiui tiesioginės įtakos turi turbulentinis požeminio vandens judėjimas [8 – 12, 76, 79].

Sorbcija plačiaja prasme yra savaiminis vienos medžiagos sugėrimas kita. Skysta ar kieta sugeriančioji medžiaga vadinama *sorbentu*, o sugeriamoji - *sorbtyvu*. Sorbcijos reiškiniai gali vykti tik paviršiuje, bet, prasidėję paviršiuje, kartais apima visą sorbento tūrį. Pirmuoju atveju procesas vadinamas *adsorbcija*, antruoju – *absorbcija*. Taigi, adsorbcija ir absorbcija yra atskiri sorbcijos atvejai. Adsorbcijoje dalyvaujančios

medžiagos – sugeriančioji bei sugeriamoji – atitinkamai vadinamos *adsorbentu* ir *adsorbtyvu*.

Adsorbcija apskritai yra savaiminis komponentų koncentracijos pakitimas fazių sąlyčio paviršiuje. Jai būdingas didelis greitis ir selektyvus pobūdis. Adsorbcija gali būti ir grįžtama (*desorbcija*).

Pačiam sorbcijos procesui įtakos turi visa eilė sorbento ir sorbtyvo savybių (skysčių paviršiaus tempimo jėgos, tirpiklio ir ištirpusios medžiagos prigimtinės savybės), tačiau praktiškai žymiausiai pasireiškia proceso pereinamybė nuo koncentracijos. Langmiūro lygtis rodo, jog didėjant adsorbtyvo koncentracijai, adsorbcija didėja iki ribinio dydžio ir toliau didinant koncentraciją adsorbcija nekinta.

Angliavandenilių sklaidos požemyje atveju sorbcijos procesas pasireiškia naftai ir jos produktams patekus į gruntą. To pasekoje jie supančio grunto adsorbuojami skystame pavidale. Šiam procesui didžiausią įtaką daro naftos poliariniai komponentai (naftos rūgštys, dervos, asfaltenai). Angliavandenilių eilėje gebėjimas adsorbuotis mažėja tokia seka: olefinai (nesotieji angliavandeniliai) – aromatiniai angliavandeniliai – cikloparafinai (naftenai) – parafinai (alifatiniai angliavandeniliai). Iš kitos pusės, sorbcija yra įtakojama supančios uolienos kapiliarinių jėgų. Todėl adsorbuotų naftos produktų kiekis uolienos tūrio vienetu priklauso nuo bendro laisvo kapiliarų ir porų tūrio, o tai tiesiogiai priklauso nuo uolienos granulimetrinės sudėties ir uolienos drėgnumo [8 – 12]. Duomenys apie skirtingų nuogulų tipų gebą adsorbuoti naftos produktus (sorbcinė talpa) pateikiami 1.2 lentelėje.

Uoliena sugeba adsorbuoti mažesnę kiekį naftos, nei vandens. Kita vertus, kuo uoliena daugiau prisotinta vandeniu, tuo mažesnė jos geba adsorbuoti naftą.

1.2 lentelė. Gruntų sorbcinė talpa naftos produktams

Gruntas (granulimetrinės sudėties frakcijos skersmuo, mm)	Grunto laidumas vandeniui (filtracijos koeficientas), m/parai	Sorbcinė talpa naftai, l/m³
Stambus žvyras (20 – 40), rieduliai (200 – 800)	100	–
Žvyras (2 – 10), stambiagrūdis (2 – 1) smėlis	100 – 10	8

1.2 lentelės tęsinys

Smėlis: stambiagrūdės (2 – 1), vid. grūdėtumo (0,5-0,25)	10 – 1	15
vid. grūdėtumo (0,5 – 0,25), smulkiagrūdės (0,25 – 0,10)	0,1 – 0,01	25
molingas (0,002 – 0,001), molis (mažiau 0,001)	0,1 – 0,01	40

Apvandeninta uoliena gali adsorbuoti tokį naftos kiekį, kuris užpildys tik liekantį laisvą kapiliarų – porų tūrį. Šiuo požiūriu viršnorminis naftos kiekis paprastai yra pašalinamas ir kaupiasi gruntinio vandens lygio bei aeracijos zonos kontaktinėje srityje.

Difuzija vyksta dėl netvarkingo molekulių šiluminio judėjimo bei koloidiniuose tirpaluose dalelių Brauno judesių. Proceso metu medžiaga persikelia iš didesnės koncentracijos srities į mažesnės koncentracijos sritį, o pats procesas yra negrįžtamas ir vyksta iki tol, kol koncentracija visame tūryje išsilygina. Proceso greitis priklauso nuo tirpalo dispersiškumo. Skirtumas tarp difuzijos tikruose tirpaluose ir koloidiniuose tirpaluose yra kiekybinis; jis pasireiškia skirtingu difuzijos greičiu, priklausančiu nuo dalelių dydžio ir formos. Difuzijos greitis yra tuo mažesnis, kuo didesnės dalelės. Koloidinės dalelės difunduoja žymiai lėčiau, negu tikrųjų tirpalų molekulės arba jonai.

Difuzija kiekybiškai apibūdinama Fiko dėsnio, kuris teigia, kad difuzijos greitis tiesiogiai priklauso nuo medžiagos kiekio difunduojančio pro skerspjūvio ploto vienetą per laiko vienetą, kai koncentracijos gradientas lygus vienetui ir atvirkščiai proporcingas dalelių diametru. Todėl koloidiniuose tirpaluose difuzija yra šimtus ir tūkstančius kartų lėtesnė, negu tikruose tirpaluose.

Remobilizacijos procesai. Požeminės aplinkos hidrocheminių sąlygų pasikeitimas dažnai iššaukia jau neutralizuotų teršalų atsinaujinimą bei požeminio vandens teršimą šia nauja remobilizuota teršalo forma. Dažniausiai remobilizacijos procesus bei požeminio vandens antrinę teršimą sąlygoja šios priežastys:

1) požeminio vandens pH sumažėjimas lokaliaje teritorijoje dėl mikrobiologinio aktyvumo ar kitų priežasčių; dėl užteršto technogeninio skysčio (teršalo) infiltracijos į požeminę hidrosferą; dėl karbonatų gamtinio trūkumo natūraliame dirvožemyje ar aeracijos zonos grunte; dėl rūgštaus lietaus kritulių [16];

- 2) požeminio vandens pH sumažėjimas dėl deguonies eliminavimo iš požemio aplinkos, aktyviai vystantis mikrobiologiniams procesams (ištirpsta geležies ir mangano oksidai bei hidroksidai);
- 3) požeminio vandens pH didėjimas kai kuriuose oksidaciniuose procesuose;
- 4) požeminiame vandenyje esant arba dirbtinai įvedus kompleksinių junginių susidarymą skatinančių natūralių arba sintetinių medžiagų;
- 5) staigiai padidėjus požeminio vandens mineralizacijai (dėl aukštos mineralizacijos vandens intruzijos iš jūros arba požemyje);
- 6) išnykus požemyje gyviesiems organizmams, kurie iki to savyje buvo akumuliravę teršimo medžiagų;
- 7) staigiai pakitus požeminio vandens temperatūrai.

Remobilizacinių procesų pasėkoje susidariusios naujos kokybės teršimo medžiagos savo poveikiu dažniausiai būna labiau pavojingos, nei pirminis teršalas. Kaip reprezentatyvų tiek proceso, tiek jo produktų pavyzdį tikslinga paanalizuoti gamtinės ir technogeninės kilmės organinių junginių buvimą Lietuvos požeminiame vandenyje. Juolab, kad kitose šalyse atlikti tyrimai rodo, kad ir jose ši problema yra labai aktuali. Chloruotų angliavandenilių koncentracijos geriamajame vandenyje, nors ir nedidelės, tačiau nustatytos Vokietijoje, Japonijoje, JAV, Anglijoje ir kitose šalyse. Pasaulio sveikatos apsaugos organizacija (WHO) nurodo, kad JAV trichloreto iš 113 tirtų miestų vandenviečių buvo rasta 28-iose. 1,2-Dichloreto koncentracija 28 JAV miestų vandenvietėse siekė iki 6 µg/l. Tetrachloreto koncentracija siekė 0,2 – 3,1 µg/l. Neseni tyrimai Drezdene (Vokietija) parodė, kad tetrachloreto koncentracija požeminiame vandenyje svyruoja nuo 0,5 iki daugiau kaip 5000 µg/l. Trichloreto ir tetrachloreto būdingas ir Australijos, Anglijos bei Japonijos požeminiam vandeniui [18, 24, 28, 32, 59, 66].

1.2 NAFTOS PRODUKTAIS UŽTERŠTO GRUNTO VALYMO TECHNOLOGIJOS

Naftos ir jos produktų pašalinimui iš dirvožemio užsienyje, o šiuo metu ir Lietuvoje skiriamas didelis dėmesys. Geležinkelio sankasose aptinkami labai užteršti grunto plotai. Toks gruntas turi būti valomas, kadangi jame esantys teršalai gali skliti į aplinką garuodami ar, dar blogiau, migruodami gilyn ir užteršdami net gruntinius

vandenį. Todėl šiai problemai spręsti turi būti pritaikomi atitinkami grunto valymo metodai.

Bet jų parinkimas reikalauja gana daug žinių. Neteisingai parinkus grunto valymo metodą bei vietą, galima papildomai užteršti aplinką (dažniausiai tai atsitinka valant gruntą tam nepritaikytose aikštelėse ir netinkamais metodais).

Valant gruntą susiduriama su daugeliu problemų. Viena iš jų – tai valomo grunto tipas. Pagrindinės grunto dalys yra smėlis, molis ir juodžemis. Prieš valymą labai dažnai reikalinga grunto sudėties analizė, kadangi pagal jo sudėtį parenkamas valymo būdas [10 – 12]. Pvz.: jei didesnę grunto dalį nei 60 % sudaro molis, netinka naudoti grunto plovimo, kadangi smulkios molio dalelės dėl didelio paviršiaus ploto stipriai absorbuoja teršalus, be to, plovimui naudotas tirpalas smarkiai užteršiamas molio dalelėmis, kurios blogina plovimo kokybę bei padidina valomo grunto nuostolius. Atvirkščiai vyksta plaunant užterštą gruntą, kurio didesnę nei 60 % dalį sudaro smėlis. Šiuo atveju pasiekiamas didelis išvalymo efektyvumas ir patiriami labai maži grunto nuostoliai.

Labai didelę įtaką grunto išvalymui turi teršalų tipas ir jų savybės bei koncentracija. Ypač didelės naftos teršalų koncentracijos (daugiau kaip 10 %) gali žymiai apsunkinti grunto valymą, mat toks gruntas negali būti valomas biologiniu būdu, nes tokios koncentracijos yra kenksmingos naftą degraduojantiems mikroorganizmams. Toks gruntas jau turi būti papildomai valomas, siekiant sumažinti naftos teršalų koncentracijas iki netoksiškų mikroorganizmams. Nemažą įtaką išvalymui turi ir teršalų tipas. Vieni teršalai iš grunto pašalinami greitai, per kelias dienas ar savaites, kiti reikalauja daug ilgesnių ir didesnių laiko bei valymo kaštų. Pvz.: lengvosios naftos frakcijos, dyzelinis kuras iš grunto pašalinamos daug greičiau ir lengviau nei sunkiosios frakcijos (mazutas, dervos), kadangi garavimas yra vienas pagrindinių lengvųjų naftos frakcijų pašalinimo iš grunto būdų. Be to, lengvosios naftos frakcijos daug lengviau įsisavinamos grunto biotos. Biologinis grunto valymas pritaikomas labai plačiai, bet ir čia reikalingas papildomas jo apdorojimas vandeniu, maistinėmis medžiagomis, aeravimas.

Todėl reikia kurti ir diegti naujas technologijas bei tobulinti senus užteršto grunto valymo būdus, kad pasiektume kuo ekonomiškesnių rezultatų.

Atsižvelgiant į grunto geologines, hidrologines, klimato, derlingumo ir kitas fizines savybes, skiriami labai įvairūs grunto tipai. Gruntas pasižymi plačia cheminės

sudėties įvairovė, dažnai padedančia labai žymiai sumažinti teršalų toksiškumą, juos surišant ar sorbuojant grunte.

Dauguma gruntų yra multifazinės sistemos, sudarytos iš jonizuotų mineralinių matricų ir organinių medžiagų, apgaubtų vandens plėvele.

Neprisotintuose vandenių dirvožemio sluoksniuose grunto poros yra užpildytos dujomis, prisotintuose – skysčiu.

Šviežiai išsiliejusios lengvosios naftos (angliavandenilių) frakcijos gali iš grunto išgaruoti. Garavimas yra vienas iš pagrindinių angliavandenilių pašalinimo nuo grunto paviršiaus būdų ir dalinis iš mažiau laidžių grunto sluoksnių. Auto-, termo- ar fotooksidacija bei biodegradacija gali padidinti sunkiųjų naftos (angliavandenilių) frakcijų tirpumą vandenyje ir, galbūt, jų bioprieinamumą [12]. Didesnio poliaringumo junginiai kartais padidina naftos teršalų migraciją per vandeniu neprisotintas grunto sritis, net iki gruntinių vandenų.

Su vandeniu nesimaišantys (nepoliariniai) angliavandeniliai taip pat gali migruoti, nors ir daug lėčiau. Bet, vis dėlto, jie tampa grunto multifazinės sistemos dalimi, kuri gali labai smarkiai pakeisti grunto drėgnumo savybes.

Išanalizavus užsienio firmų patirtį valant gruntą, užterštą nafta bei jos produktais, didelė reikšmė ir prioritetas teikiamas biovalymo projektams. Iš esmės, šiuos projektus galima skirstyti taip:

- grunto deponavimas;
- izoliavimas nuo aplinkos ir pasyvus sanavimas;
- izoliavimas ir maišymas su substratais;
- grunto plovimas;
- deginimas;
- mišrūs projektai.

Iš užsienio firmų darbų ir projektų analizės matyti, kad pagrindinė technologijų tendencija yra selektyvių mikroorganizmų, degraduojančių naftą ir jos produktus, panaudojimas. Šis būdas yra pigiausias ir efektyviausias.

Lietuvoje ir užsienyje jau naudojamos “Biocentro” sukurtos landfarmingo technologijos (Lietuvos Respublikos patentai LT3111B ir LT3112B, 1992 m.; JAV patentas Nr. 5494580, 1996 m.). Dabartiniu metu “Biocentras”, bendradarbiaudamas su Vilniaus Gedimino technikos ir Kauno technologijos universitetais bei Biotechnologijos institutu, kuria užteršto grunto valymo technologiją, kuri leis išspręsti ankščiau minėtas problemas. Pagrindinis užteršto grunto valymo būdas yra grunto apdorojimas naftą

biodegraduojančiomis bakterijomis. Tik prieš degradaciją užterštas gruntas yra plaunamas su biologinės kilmės paviršiaus aktyviomis medžiagomis, kurios yra visiškai nepavojingos aplinkai ir, patekusios į ją, tampa maistu mikroorganizmams (šias paviršiaus aktyvias medžiagas sintetina naftą biodegraduojančios bakterijos). Išplautas gruntas yra perkeliamas į tam skirtas aikštes ir apdorojamas naftą biodegraduojančiais mikroorganizmais. Tokiu būdu yra išsprendžiamos kelios problemos [12 – 21, 53 – 67]:

- jei grunte naftos koncentracijos yra didesnės nei 10 % (mikroorganizmams jos yra toksiškos), plovimo metu jos yra sumažinamos iki netoksiškų.
- plovimui panaudoti tirpalai yra nekenksmingi aplinkai.
- valymo metu į aplinką nepatenka dujinių ar skystų teršalų, kadangi plovimui naudotas tirpalas yra valomas tam suprojektuotuose valymo įrenginiuose.
- plovimo metu žymiai sumažėja naftos teršalų koncentracija, todėl biodegradacija trunka daug trumpesnį laiką, nei paprastai.
- išvalytas gruntas nepraranda savo savybių, skirtingai nei valant cheminiais ar terminiais būdais.

Šiuo metu eksperimentiniame ceche atliekant bandymus su gruntu, užterštu nafta ir jos produktais, kurios pradinė koncentracija yra iki 200 g/kg, po plovimo lieka grunte (10–15) g/kg naftos produktų, kurie toliau nesunkiai biodegraduojami mikroorganizmais iki leidžiamos normos 5 g/kg. Tokio tipo cechai yra nebrangūs, nesudaro antrinės taršos ir gali būti pritaikomi bet kokio tipo ir bet kokio užteršimo laipsnio gruntams valyti. Tuo būdu baigiama sukurti pramoninę naftos teršalais užteršto grunto valymo technologiją, kurią bus galima taikyti Lietuvoje ir kitose šalyse, turinčiose grunto, užteršto nafta ir jos produktais, valymo problemas.

1995 m. birželio mėn. pradėtas eksploatuoti Kiškėnų (Klaipėdos raj.) neregeneruojamų naftos produktų utilizavimo cechas, priklausantis AB “Naftos terminalas”. 1997 m. birželyje Lietuvos Respublikos įstatymais nustatyta tvarka minėtos įmonės bazėje buvo įsteigta ir įregistruota viešoji įstaiga “Grunto valymo technologijos”. Čia biologiniu būdu (mikroorganizmų) valomas naftos produktais užterštas dirvožemis, gruntas, dumblas, atgabentas iš užterštų teritorijų, vandens valymo įrenginių ir kt. Be to, čia valomas ir labai stipriai naftos produktais užterštas vanduo. Lygiagrečiai šioje atviroje aikštelėje atliekami bandymai, valant naftos produktais užterštą dirvožemį aukštesniaisiais augalais (avižos, vikiai, pievinės miglės). Imta ieškoti tinkamesnių Lietuvos sąlygomis technologijų ir štamų: bakterijų, mikromicetų,

žodžiu, aktyviausiai naftą „valgančių“ mikroorganizmų ir tų mikroorganizmų kombinacijų.

Laikas, per kurį degraduojami teršalai yra svarbus rodiklis: kuo sparčiau sukasi sąlyginis konvejeris, tuo daugiau vienoje valymo aikštelėje apdorojama grunto [7 – 12]. O tai priklauso nuo sugebėjimo atrasti tinkamiausią užterštos žemės susluoksniavimo su atitinkamais priedais būdą ir atitinkamai skatinti atsišviežinimo procesą. Negana to, reikia, jog šaltuoju metų laiku nenutrūktų, arba kuo trumpiau sustotų tas išganingas dirvai mikroorganizmų darbas. Nemažiau svarbu, kokį grunto kiekį vienu metu galima apdoroti vienoje aikštelėje – ploną sluoksnėlį, ar didelį kaupą. Svarbi išvalymo kokybė: kiek, koks procentas teršalų, kokios jų frakcijos liko neįveikiamos biopreparato mikroorganizmams.

Įvairūs biotechnologijų vystymo klausimai VŠĮ „Grunto valymo technologijos“ (GVT) sprendžiami gana sėkmingai (veikia Klaipėdos filialas Kiškėnuose, Vilniaus eksperimentinė bazė Širvintų rajone ir Kauno grunto valykla Paderiškių kaime, Kauno rajone). Pvz.: 1999 m. lapkričio mėn. užpatentuotas išradimas, kaip padidinti valymo efektyvumą valant didelį kiekį grunto, užteršto nafta arba naftos produktais, panaudojant grunte esančius organizmus ir sudarant palankias sąlygas jų gyvybinei veiklai ir biologiniam aktyvumui: pasiekta, kad kuo intensyviau daugintųsi ir kuo daugiau „valgytų“ grunte esantys mikroorganizmai [11, 12].

Ieškoma naujų naftą ardančių mikroorganizmų: bakterijų, grybelių, grybmielių. Svarbu, kad jie tarpusavyje „nesipeštų“, o veiktų išvien.

Įvairius techninius ir ypač biologinius reikalus nebūtų pajėgūs išspręsti vieni GVT darbuotojai. Jiems talkina labai aukštos kvalifikacijos mokslininkai, specialistai. Nuolatiniai padėjėjai – Botanikos institutas. Pvz.: instituto Biodestruktorių tyrimo laboratorijos bendradarbiai išskyrė štamus iš gamtinių šaltinių, atliko jų atranką ir identifikavo bei išskyrė į grynas kultūras. Gamybai šio preparato, kuris ruošiamas sunkiai įkandamu būdu naftos angliavandenilių oksidavimui, parinko 3-jų štamų asociaciją – perspektyvų derinį.

Paprastai naftą ir jos produktus dorojantis štamas įvedamas į bioreaktorių, į skystą terpę – ten jis dauginasi. Tačiau, įvykus avarijai, iš Kiškėnų (Klaipėdos raj.) gabenti keliolika ar keliasdešimt tonų to biologiškai aktyvaus skysčio gana nepatogu ir nepigu. GVT bendradarbiauja su buvusio susivienijimo „Fermentas“ biosintezės padaliniu. Viena šio bendravimo krypčių – pagaminti sausą, miltelių pavidalo biopreparatą, t. y. išdžiovinti skystąją terpę taip, kad mikroorganizmai būtų gyvybingi.

Labai svarbu patobulinti valymo technologiją dar viena kryptimi – paspartinti naftos produktų degradaciją čia pat – įvykio vietoje, o ne vežti į specialias aikšteles. Galima (ir tai daroma) aikšteles parengti avarijos pašonėje, bet dar patogiau – nekasti grunto, o atitinkamai neutralizuoti teršalus jų avarinio išsiliejimo vietoje. Dabar turimi preparatai pajėgūs prasiskverbti iki arimo gylio, geriausiu atveju – iki vieno metro. O slūgsantis giliau gruntinis vandeningasis horizontas dar beveik veltui šauktųsi pagalbos.

Viešojo įstaiga per metus apvalo apie 10 tūkst. kubinių metrų naftos produktais užteršto grunto ir maždaug 2 tūkst. kub. metrų skystų mišinių. Gruntas, užterštas iki (25–30) g/kg, išvalomas iki normatyvų, t. y. iki 2 g/kg grunto [12]. Tie tūkstančiai kubų – tai apie 85 % visos Lietuvoje nuo naftos išgrynintos žemės, dirvožemio. Ir tai pasiekama, taikant gamtoje funkcionuojančias, tik atitinkamai paruoštas mikroorganizmų terpes, kuriose nėra svetimkūnių aplinkai bei metabolitų.

Užterštam gruntui valyti yra naudojami šie metodai [12, 32, 88]:

- 1) terminiai;
- 2) fizikiniai–cheminiai;
- 3) biologiniai;
- 4) in situ;
- 5) ex situ.

Terminiai metodai grindžiami temperatūros pakėlimu tam, kad, pasinaudojus teršalo lakumo savybėmis, atskirtume jį nuo grunto. Toliau keliant temperatūrą jis gali skilti į nepavojingus produktus arba oksiduotis (visiškai sudegti). Kartais teršalai su gruntu išlydomi ir pavojingos medžiagos tiesiog oksiduojamos inertiškos masės lydinyje.

Fizikiniai-cheminiai metodai grindžiami teršalo ar užterštos terpės junginių skirtingomis fizinėmis savybėmis, siekiant atskirti ar suardyti teršalo molekules. Fizikiniai metodai panaudoja fazinius skirtumus tarp teršalų ar užterštos terpės, cheminiai metodai – chemines medžiagas, chemines reakcijas, kurių metu keičiasi teršalo cheminė struktūra, dėl ko jis tampa arba nebepavojingas, arba lengviau atskiriamas nuo užterštos fazės. Valant užterštą terpę ją negalima teršti kitais teršalais, pvz.: acetonu. Cheminės medžiagos (oksidatoriai) nesulaukia platesnio pritaikymo dėl didelių kaštų ir kenksmingo poveikio aplinkai.

Elektrocheminiai metodai naudoja elektros lauką užterštoje terpėje, surenkant teršalo molekules. Taip pat yra sukurta technologija, kur šie metodai panaudojami kompleksiskai.

Biologiniai metodai grindžiami gyvojo pasaulio sugebėjimu panaudoti įvairius junginius, kaip maisto ar energijos šaltinį. Bakterijos, grybai, dumbliai ir net aukštesnieji augalai gali transformuoti arba visiškai suskaidyti įvairiausius teršalus. Gamtoje galima rasti stebėtinai prisitaikiusių rūšių, ardančių teršalus su nepaprastu aktyvumu.

Dažniausiai naudojami fiziniai ir biologiniai metodai. Kiekvieno metodo efektyvumas priklauso nuo paties teršalo fizinių savybių ir gamtinių sąlygų.

Pagal valymo darbų organizavimą, grunto valymo technologijas galima skirstyti į in-situ arba ex-situ tipus [12].

In situ tipas reiškia, kad grunto valymas vyksta užteršimo vietoje, nenaudojant transporto. Dažnai atsisakoma ir kasinėjimo darbų. Tai gerokai supaprastina ir atpigina valymo darbus, tačiau pats procesas vyksta ilgiau ir yra sudėtingiau kontroliuojamas.

Ex situ tipas reiškia, kad užterštas gruntas yra iškasamas ir apdorojamas kitoje vietoje. Tai gali būti specialiai paruošti poligonai - aikštelės teršalų apdorojimui. Jeigu teršalai nesukelia didelio pavojaus, tai gali būti minimaliai parengta laikina aikštelė.

In-situ metodu paprastai valomas skystais produktais (pvz.: benzinu) užterštas gruntas, o ex-situ – klampiais produktais užterštas gruntas.

Tarp *terminių metodų* daugiausia yra paplitę deginimas, pirolizė ir terminė desorbcija.

Naudojant terminius valymo metodus pasiekiami labai geri rezultatai, išvaloma daugiau kaip 99 % naftos teršalų [11]. Šio metodo trūkumai – labai didelė valymo savikaina bei po deginimo liekantis gruntas, neturintis jokių gyvybingumo, derlingumo savybių.

Deginimas. Teršalai deginami aukštoje temperatūroje (870 - 1200)°C specialiose krosnyse. Tokiose krosnyse, tinkamai išlaikant deginimo technologiją, galima pasiekti labai aukštą išvalymo laipsnį – iki 99,99 %, bet sudega ir gruntas [12-26]. Šio metodo paplitimą riboja labai aukšta valymo savikaina. Jis gana populiarus užsieny, ypač JAV.

Pirolizė labai tinka organinėms medžiagoms, kurios suardomos keliant slėgį ir temperatūrą daugiau kaip 430 °C bedeguonėje terpėje. Kadangi technologija sukurta išlaikyti bedeguonę terpę, pirolizės metu vis tiek vyksta dalinė teršalų oksidacija.

Vykstant pirolizės procesui, teršalai skaidomi į dujinius komponentus, iš jų į anglies monoksidą, vandenilį, angliavandenilius. Tačiau pirolizės metu susidaro nedideli kiekiai skysčių ir kokso. Susidariusios dujos arba surenkamos ir kondensuojamos, arba toliau apdorojamos antrinėje degimo kameroje.

Terminės desorbcijos metu teršalai kaitinami, kol pradeda garuoti vanduo ir organiniai junginiai. Dujos nešėjos ar vakuuminė sistema išgarintas medžiagas perduoda į dujų apdorojimo sistemą, kur teršalai atskiriami. Žemų temperatūrų terminė desorbcija vyksta (90 - 320)°C intervale, o aukštų temperatūrų – (320–560)°C. Valant gruntą terminės desorbcijos būdu, reikalingos hermetiškos grunto valymo talpos, kad nekiltų antrinė tarša išgaravusiomis organinėmis medžiagomis.

Tarp *fizikinių* – *cheminių* metodų labiausiai sutinkami hidrodinaminis išsiurbimas, vakuuminis išsiurbimas, grunto garų ekstrakcija, grunto plovimas, sukietinimas – stabilizavimas.

Hidrodinaminis išsiurbimas. Valomasis šios sistemos efektas paremtas depresinio piltuvo grunto vandens paviršiuje sudarymu ir ant jo susikaupusių skystų naftos produktų patraukimu į eksploatacinius gręžinius. Tam, kad išpumpavimo metu būtų išlaikytas vandens lygis natūraliai užterštame sluoksnyje ir kartu pasiektas maksimalus hidraulinis gradientas bei teršalų išsiurbimo tempas, išpumpuotas vanduo tam tikrose vietose per infiltracinius šulinius turi būti grąžinamas atgal į grunto vandens sluoksnį ir sukuriamas inversinis lygio piltuvas. Pagrindinis kriterijus – grunto vandens lygio svyravimo intervalas. Lietuvoje jis paprastai svyruoja nuo 0,5 m iki 1,5 m [8, 10 – 12]. Taikant šį metodą būtina žinoti intervalus, natūraliai užterštą grunto sluoksnį, reikia tinkamai išdėstyti gręžinius. Lietuvoje hidrodinaminis išsiurbimas in-situ būdu buvo taikytas 7 objektuose. Valyti nereikia, jei taršos arealas nebedidėja. Kartu dažnai naudojami keli metodai, pvz. hidrodinaminis ir biologinis: iš grunto sluoksnio išsiurbiamas vanduo, aeruojamas, prisotinamas bakterinių preparatų ir vėl infiltruojamas į vandeningą sluoksnį. Tuo pačiu metu skysti naftos produktai pašalinami ir degraduojami. Naftos produktų skaidymas padidėja, kai pašalinami skysti naftos produktai.

Hidrodinaminio išsiurbimo efektyvumas iki 70 %, jei labai laidūs gruntai.

Vakuuminis išsiurbimas. Jo konstrukcinę sistemą sudaro oro ir fluideo išsiurbimo bei separavimo įranga bei eksploataciniai gręžiniai, įrengti į valomą sluoksnį. Išsiurbimo įrangos pagrindiniai komponentai yra vakuuminis siurblys ir oro – fluideo bei

fluido separatoriai. Vakuuminis siurblys per hermetiškus vamzdžius sujungiamas su eksploataciniais gręžiniais. Sistemoje tarp siurblio ir gręžinių įmontuotas oro - fluído separatorius. Įjungus vakuuminį siurblį, sistemoje siurblys – gręžiniai sukuriamas vakuumas, kurio dėka iš gręžinių pradedamas siurbti oro – fluído mišinys. Pastarasis patenka į oro - fluído separatorių, kuriame fluidas ir oras atskiriamas į atskiras fazes. Iš jo oras teka į vakuuminį siurblį ir, praėjęs specialų filtrą, išmetamas į atmosferą. Fluidas iš separatoriaus išleidžiamas į vandens – naftos produktų išdiferencijavimo talpą. Iš jos atskirti nuo vandens naftos produktai išpumpuojami į naftos produktų saugojimo talpyklą, vanduo grąžinamas atgal į valomą sluoksnį.

Tą patį gręžinį galima naudoti ir vakuuminio išsiurbimo, ir hidrodinaminio išsiurbimo atveju. Valymo sistemos veikimo efektyvumas labai priklauso nuo eksploatacinių gręžinių įrengimo. Visų pirma, gręžinių darbinė dalis turi būti įleista į maksimalaus užteršimo zoną. Antra, darbinė gręžinio dalis turi būti patikimai izoliuota nuo atmosferos. Naudojant vakuuminį metodą iš grunto galima ištraukti (98–99) % visų teršalų [13]. Šis metodas taikomas uolienoms, kurių filtracijos koeficientas ne didesnis už 3 m/parą. Lietuvoje vakuuminis išsiurbimas buvo naudojamas 3 objektuose.

Grunto garų ekstrakcija naudojama norint atskirti lakius ar pusiau lakius teršalus nuo grunto. Paprastai užterštame grunte sukuriamos vakuumo sąlygos, dėl ko lakios medžiagos surenkamos ir po to, atsižvelgiant į technologines sąlygas, arba panaudojamos, arba sunaikinamos. Greitesniam ir visapusiškam lakių medžiagų atskyrimui panaudojami perkaitinti vandens garai arba karštas oras, arba gruntas kaitinamas sukuriant elektros lauką, arba ultravirpesiais [12].

Grunto plovimas – tai mažai kenksmingas užteršto grunto valymo metodas. Grunto plovimui daugiausia naudojamas vanduo, ištirpinantis ar suspenduojantis teršalus skystoje fazėje. Dauguma teršalų linkę susirišti cheminiais ar fizikiniais ryšiais prie molio, dumblo ar žemės organinių dalelių. Tokiu būdu, plaunant žemę teršalus galima sukonzcentruoti grunto atžvilgiu nedidelėje smulkių dalelių frakcijoje, kuri suspenduojama vandenyje geresniam teršalų atsiskyrimui, dažnai naudojamos įvairios paviršiaus aktyvios medžiagos [12]. Kartais teršalų atskyrimui nuo grunto panaudojami organiniai tirpikliai. Dyzelinis kuras (1 kg užteršto grunto išplauti sunaudojama 2 – 3 l dyzelinio kuro) tinka labai užterštam (daugiau kaip 100 g/kg) mazutu gruntui valyti. Po plovimo grunte likęs dyzelinis kuras išplaunamas vandeniu (tonai grunto išplauti reikia 0,5 m³ vandens) [13]. Šio metodo trūkumas – čia susiduriama su antrinės taršos

problema, kadangi plovimui yra naudojamos sintetinės paviršiaus aktyvios medžiagos, kurios nedegraduoja ir, išleistos į kanalizaciją, labai blogina vandens kokybę.

Sukietinimo – stabilizavimo metodo tikslas yra fiksuoti teršalus kietoje fazėje – stabilioje matricoje taip, kad jie toliau nesklistų aplinkoje. Tam naudojami neorganiniai priedai, tokie kaip cementas, kalkės, molio arba organiniai – tai termoplastiniai junginiai, organiniai polimerai, kapsulės sudarantys junginiai.

Biologiniai metodai turi savų trūkumų ir privalumų. Šie grunto atstatymo metodai grindžiami gyvosios gamtos gebėjimu ardyti teršalus, veikimo sąlygų pagerinimu. Grunto biologiniam valymui tinkamiausias biogeninių elementų šaltinis yra amonio nitratas, koncentruotas miltinis superfosfatas, kalio magnio sulfatas. Tyrimais nustatytos šių junginių normos, jų panaudojimo laikas ir būdas priklausomai nuo užterštumo dydžio.

Šį natūralų procesą galima pagreitinoti pagerinus aeraciją, suregulius optimalias pH, temperatūros, drėgmės reikšmes, įvedus specialiai atrinktus iš gamtos labai aktyvius mikroorganizmus.

Biologiniai metodai yra glaudžiai susiję tarpusavyje, todėl juos sunku griežtai atskirti. Galima paminėti biodegradaciją, biovėdinimą, kompostavimą, landfarmingą, fitoatstatymą.

Biodegradacija – tai procesas, kada vietiniai ar papildomai įvesti mikroorganizmai skaldo (metabolizuoja) organinius teršalus [12]. Aerobinėmis sąlygomis daugelį organinių teršalų įmanoma suardyti iki anglies dioksido ir vandenilio. Preparatai įterpiami per gręžinius arba laistant. Įterpimo būdas priklauso nuo užterštos terpės vietos: jei ji giliai, tai mikroorganizmai įterpiami per gręžinius. Biodegradacijos metodu valant in-situ būdu į dirvožemį įvedami vamzdžiai, kuriais paduodamas azoto, fosforo trąšų tirpalas, oras, jei būtina – reguliuojamas dirvožemio rūgštingumas. Kartais vietoj oro paduodamas vandenilio peroksido tirpalas. Biodegradacijos metu yra reikalinga aeracija, pakankamas drėgmės bei maistinių medžiagų kiekis. Pagrindinis šio metodo trūkumas – tai ribotos jo panaudojimo galimybės, kadangi šaltuoju metų periodu biodegradacija beveik visiškai sustoja ir vėl prasideda tik sušilus orams. Kitas šio metodo trūkumas yra tas, kad dideliais naftos kiekiais (per 10 %) užterštas gruntas sunkiai valomas, kadangi didelės naftos koncentracijos yra toksiškos mikroorganizmams [13]. Be to, valymo laikas yra pakankamai ilgas ir, atsižvelgiant į teršalų savybes bei koncentraciją, gali siekti ne vienerius metus.

Dabartiniu metu pradedama taikyti ir anaerobinė biodegradacija. Tačiau jos pritaikymas yra sudėtingesnis ir reikalauja daug daugiau įrengimų. Anaerobinės biodegradacijos metu į orą išsiskiria dujos (metanas), kurios gali lengvai sprogti, todėl jas reikia surinkti ir nukenksminti. Be to, anaerobinę degradaciją atliekantys mikroorganizmai yra pavojingi higieniniu požiūriu, gali lengvai sukelti ligas, todėl anaerobinės degradacijos panaudojimas yra problematiškas.

Biovėdinimas – tai metodas tokiems teršalams ir tokiomis gamtinėmis sąlygomis, kada gyvagai gamtai trūksta tik deguonies. Į dirvožemį įvestais vamzdžiais paduodamas oras, kuris kartais tarnauja kaip teršalų, iš dalies metabolizavusių, nešėjas per gruntą, kur juos toliau skaldo mikroorganizmai.

Kompostavimas – tai kontroliuojamas biologinis procesas, kada biodegraduojamos pavojingos medžiagos yra suardomos iki nepavojingų inertiškų metabolitų. Šiam metodui reikalinga aukštesnė temperatūra, paprastai (50–55) °C [12]. Ši temperatūra pasiekama veikiant dirvožemio mikroorganizmams, skaidant organines medžiagas. Atsižvelgiant į grunto tipą kartais dedami įvairūs priedai – medžio pjuvenos, gyvulių mėšlas, augalinės atliekos.

Galimi trys pagrindiniai kompostavimo būdai: aeruojamas statinis kompostavimas krūvose (kai užterštas gruntas supilamas į krūvas ir aeruojamas per vamzdžius jose, pučiant arba traukiant orą); kompostavimas pylimuose (kada gruntas suformuojamas į pylimus ir aeruojamas perpilant gruntą mobilią technika) bei mechaniskai permaišomas bei aeruojamas specialiuose reaktoriuose.

Užteršto grunto arimas (Landfarmingas) – tai plačios apimties bioatstatymo metodas, kada užterštas gruntas, dumblas supilamas ant žemės paviršiaus ir atitinkamai ariant ar naudojant kitą techniką yra vartomas, kad aeruotųsi. Pagal vietovės biologinių parametrų ir teršalų pavojingumą, landfarmingo aikštelės dugnas yra izoliuojamas specialiomis medžiagomis ir įrengiama sistema surinkti užterštam skysčiui, besisunkiančiam iš užteršto grunto. Taip pat į užterštą gruntą yra įvedamos papildomos maistinės medžiagos bei teršalus degraduojantys mikroorganizmai.

Fitoatstatymas – kai užterštos aplinkos valymui naudojami augalai. Šis metodas grindžiamas kai kurių augalų sugebėjimu neutralizuoti tam tikras medžiagas. Fitodegradacija – augalų sugebėjimas teršalus degraduoti savo fermentinėmis sistemomis. Fitoekstrakcija – augalų savybė siurbti ir kaupti teršalus savo audiniuose. Mažai mazutu užterštą gruntą, kai tarša siekia (6–8) g/kg, geriausia valyti aukštesniaisiais augalais – naudoti varpinių ir ankštinių augalų mišinį: veikiant augalų

rizosferos komponentams, mazutas visiškai suardomas [13]. Tačiau šie metodai yra mažiau paplitę, nei tie, kuriuose naudojami mikroorganizmai.

Naftos produktų biodegradacijos procese dalyvauja ir pedobiontai (pirmuonys, mikropodai, sliekai). Kalifornijos sliekai (*Eisenia foetida*) tinka mazutu (6–8) g/kg užterštam gruntui valyti, prieš tai gruntą praturtinus organinėmis medžiagomis.

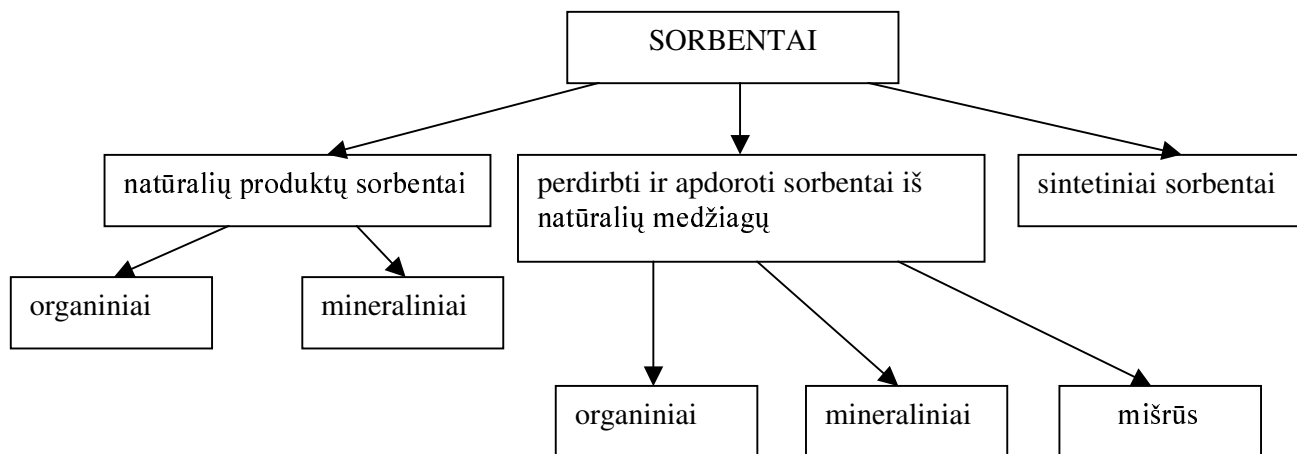
Mazutu užterštą gruntą biologiškai valyti tikslinga dviem etapais: pirmiausia 2 m storio grunto krūvose per (1,5–2) mėnesius mazuto kiekį sumažinti iki (5–6) g/kg, o po to užteršto grunto biovalymą atlikti biodegradavimo aikštelėse, 0,45 m storio grunto sluoksnį užsėjus varpinių ir ankštinių augalų mišiniu, ir vėliau, jei reikia, biodegradacijai naudoti Kalifornijos sliekus.

1.3 NAFTOS PRODUKTŲ SORBAVIMUI NAUDOJAMOS MEDŽIAGOS IR JŲ ĮVERTINIMAS

Šiuo metu pasaulyje naftos taršos likvidavimui dažniausiai naudojamos įvairių rūšių sorbuojančios medžiagos (sorbentai).

Sorbentai yra netirpios medžiagos arba medžiagų mišiniai, naudojami šalinti skysčius absorbcijos, adsorbcijos arba iškart abiejų mechanizmų dėka. Absorbentai – tai medžiagos, kurios savo molekulinės struktūros dėka sugeria ir sulaiko skysčius ir tokiu būdu išbrinksta (50 % ir daugiau). Absorbentai privalo būti mažiausiai 70 % netirpūs sorbuojamame skystyje. Adsorbentai yra netirpios medžiagos, kurios ant savo paviršiaus, porose ir kapiliaruose, sulaiko skystį, neišbrinkdamos daugiau kaip 50 % pertekliniame skystyje [10 – 12]. Kad sorbentus galima būtų panaudoti išsiliejusiems naftos produktams šalinti, jie turi pasižymėti oleofilinėmis savybėmis (gerai sugerti naftos produktus), bet kartu būti ir hidrofobiški (atstumiantys vandenį). Nors sorbentai gali būti naudojami nedideliems naftos išsiliejimams šalinti, tačiau jie labai dažnai naudojami naftos produktų likučiams šalinti, arba tose vietose, kurių neįmanoma pasiekti su separatoriais (griebtuvais). Sorbentai, panaudoti naftos produktams utilizuoti (regeneruoti), privalo būti šalinami, atsižvelgiant į aprobuotas vietinės ar valstybinės reikšmės taisykles, reikalavimus. Visi naftos produktai, išgauti po sorbento regeneracijos, turi būti tinkamai pašalinami arba perdirbami.

Naftos produktus sorbuojantys sorbentai (1.4 pav.) gali būti skirstomi į 3 pagrindines grupes [39 – 49]:



1.4 pav. Sorbentų klasifikacija pagal medžiagos kilmę

Natūralūs organiniai sorbentai. Šiems sorbentams priskiriamos durpynų samanos (kiminai), šiaudai, šienas, medžio pjuvenos, kukurūzų burbuolių kotai, plunksnos ir kitos panašios medžiagos. Organiniai sorbentai gali adsorbuoti nuo 3 iki 15 kartų daugiau naftos, nei patys sveria. Tačiau jie turi tam tikrų trūkumų. Kai kurie sorbentai yra linkę adsorbuoti vandenį taip pat gerai, kaip ir naftos produktus ir dėl to kartais skęsta. Daugelis organinių sorbentų yra birūs, sudaryti iš atskirų laisvų dalelių (pvz. pjuvenos), todėl juos sudėtingiau surinkti paskleistus ant vandens paviršiaus. Tačiau minėtų problemų galima išvengti pridėjus flotacinių priedų (pavyzdžiui, pritvirtinus tuščiavidurius cilindrus prie sorbento gniutulo, ir tokiu būdu išvengiant sorbento nuskendimo), arba įvynioti sorbentą į tam tikrą tinklėlį, kad jis neišsisklaidytų.

Natūralūs neorganiniai sorbentai. Jiems priskiriamas molis, diatomitai, perlitas, vermikulitas, smėlis, vulkaniniai pelenai ir pan. Neorganiniai sorbentai, kaip ir organiniai sorbentai, yra pakankamai pigūs, jų dideli kiekiai. Tačiau šio tipo sorbentų neįmanoma panaudoti naftos produktų surinkimui nuo vandens paviršiaus, nes jie skęsta kartu su naftos produktais. Be to, šie sorbentai nepasižymi geromis įgerties savybėmis (70–150) % naftos atžvilgiu ir visiškai nesulaiko lengvų frakcijų, tokių kaip benzinas, žibalas, dyzelinis kuras. Kalbant apie utilizavimo galimybes, praktiškai vienintelis šių sorbentų utilizavimo metodas yra jų praplovimas vandeniu su paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis (PAM), taip pat išdeginimas.

Sintetiniai sorbentai dažniausiai naudojami šalyse su stipriai išvystyta naftos pramone, tokiose kaip JAV, Japonija. Sintetiniai sorbentai, gaminami iš poliuretano, polietileno, polipropileno, skirti sugerti naftos produktus adsorbcijos būdu ant sorbento

paviršiaus (kaip kempinė). Kita dalis sintetinių sorbentų, sudarytų iš polimerinių medžiagų, absorbuoja teršalus ir išbrinksta. Daugelis sintetinių sorbentų geba absorbuoti net iki 70 kartų daugiau naftos negu kad patys sveria [24]. Sintetiniai polimerai gaminami naudojant įvairius cheminius reagentus: polivinilo alkoholį, etileno oksidą, polivinilpirolidoną ir pan. Polimerai labai brangūs, absorbavę nuotekas sudaro gelio pavidalo substanciją, kurią sunku surinkti ir nuo dirvožemio, ir nuo vandens paviršiaus. Būtina atsižvelgti ir į tai, kad šių absorbentų cheminė prigimtis gali sudaryti nemažų problemų, norint juos sunaikinti.

Parenkant vienos ar kitos rūšies sorbentą, skirtą naftos taršos likvidavimui, turi būti atsižvelgta į tam tikras sorbentų bei naftos produktų savybes (charakteristikas) [17]:

- Absorbcijos greitis. Absorbcija yra greitesnė, kai sorbuojami lengvesni naftos produktai. Kartą absorbuotas naftos produktas iš sorbento nebeatgaunamas. Absorbcija yra efektyvi, kai yra sorbuojami lengvų frakcijų angliavandeniliai (pvz., benzinas, dyzelinis kuras, benzolas).
- Adsorbcijos greitis. Klampesni naftos produktai adsorbuojasi ant adsorbento paviršiaus žymiai efektyviau, lyginant su lengvesniais.
- Naftos išlaikymas. Surinkus sorbentą nuo vandens paviršiaus, jis gali atpalaiduoti savo porose sukauptą naftą. Be to, reikia pastebėti, kad mažesnės klampos naftos produktai atpalaiduojami iš porų daug lengviau, nei klampesni.
- Sorbento pritaikymas. Sorbentai į naftos taršos židinius gali būti tiekiami rankiniu arba mechanizuotu (naudojant orapūtes, ventiliatorius) būdais. Tačiau kai kurie natūralūs neorganiniai sorbentai, tokie kaip molis ir vermikulitas, dulka, juos sunku tiekti prapūtimo metodu. Be to, šie sorbentai, patekę į kvėpavimo takus, gali potencialiai juos sudirginti.

Daugelis natūralių sorbentų yra modifikuoti ir pritaikyti naftos produktų sugėrimui. Šie pakeitimai daro sorbentus lengvai naudojamais bei padidina jų regeneravimo galimybes. Tačiau tuo pačiu kyla sorbentų kaina.

Sorbentai taip pat klasifikuojami pagal jų panaudojimo specifiką:

- sorbentai, skirti sugerti naftos produktus nuo žemės paviršiaus;
- sorbentai, skirti sugerti naftos produktus nuo vandens paviršiaus;
- sorbentai, skirti sugerti pramoninius teršalus.

Palyginimui pateikiami plačiausiai rinkoje siūlomi naftos produktų sorbentai: šeši organiniai sorbentai, vienas neorganinis ir devyni sintetiniai sorbentai [4] (1.3 lentelė).

1.3 lentelė. Natūralūs ir sintetiniai sorbentai

Natūralūs sorbentai	Sintetiniai sorbentai
1. Alfob	8. Alisorb II
2. CCD Wood Chips (medienos drožlės)	9. Eco Oil Sorbent
3. Molis	10. E100
4. Kamščiamedžio žievė	11. Foam “X”
5. Oclansorb	12. Graboil
6. Pjuvenos	13. Hazorb
7. Vilna	14. Matasorb
	15. Pig Skimmer
	16. Slikwik (Anderson S100)

Sorbentų kiekybinės ir kokybinės charakteristikos. Viena iš kiekybinių charakteristikų – naftos įgerties dydis; kokybinės analizės tikslas – įvertinti sorbento fizinę būklę po ilgo kontakto su testuojančiu skysčiu (naftos produktu).

Reikia pastebėti, kad sintetiniai sorbentai pasižymi geresnėmis naftos įgerties savybėmis bei potencialiomis pakartotino panaudojimo (regeneravimo) galimybėmis, lyginant su natūraliais organiniais sorbentais.

Natūralūs (gamtiniai) sorbentai. Iš visų apžvelgtų 7 natūralių sorbentų, geriausiomis naftos įgerties ir pakartotino panaudojimo (regeneracijos) savybėmis pasižymėjo **vilna**. Vilna gali būti pakartotinai naudojama iki 10 kartų, sorbuojant cikloheksaną ir tolueną, ir iki 5 kartų, sorbuojant dyzelinį kurą, žalią naftą.

Tiriant medienos produktus, **pjuvenas** ir **medienos drožles**, pastebėta, jog pjuvenos pasiekė žymiai didesnę naftos įgertį, negu medienos drožlės. Tai lėmė didesnis pjuvenų paviršiaus plotas. Tačiau pjuvenų pakartotinai panaudoti yra neįmanoma, o medžio drožlės gali būti panaudotos dar kartą, sorbuojant cikloheksaną. Be to, reikia pažymėti, jog kuo smulkesnės drožlės, tuo lengviau išspausti naftą presavimo būdu.

Oclansorb – modifikuotų durpynų samanų produktas pasižymi aukštesne įgertimi sorbuojant tolueną bei dyzelinį kurą, lyginant su kitais naftos produktais. Pakartotino panaudojimo galimybės nedidelės, kai sorbuojami lengvieji angliavandeniliai, tačiau sorbuojant sunkiąją naftą šios galimybės ryškiai didėja. Šį sorbentą galima naudoti apie 5 kartus.

Alfob – perdirbto celiuliozės pluošto sorbentas geriausiomis sorbcinėmis savybėmis pasižymi sorbuojant sunkiąją naftą. Testuojant su kitų tipų naftos produktais, įgerties dydis žymiai mažesnis. Be to, šis sorbentas nepasižymi geromis pakartotino naudojimo galimybėmis (nuo 1 iki 2 kartų). Naftos įgertis svyruoja nuo 2 iki 5,8 g/g (g naftos produktų / g sorbento).

Cork (kamščiamedžio žievė) sorbentas geriau sorbuoja lengvesnius angliavandenilius (tolueną, dyzelinį kurą), nei sunkiuosius. Šį sorbentą galima naudoti iki 5 kartų. Maksimali naftos produktų įgertis siekia 5,0 g/g.

Molis pasižymi prastomis absorbcinėmis savybėmis. Jo neįmanoma regeneruoti. Be to, kaip paaiškėjo tyrimų metu, šis sorbentas praktiškai akimirksniu skęsta naftos produkte. Naftos produktų įgertis neviršija 1,59 g/g.

Apibendrinant matyti, kad iš visų aptartų gamtinių sorbentų geriausiomis sorbcinėmis savybėmis pasižymi vilnos sorbentas. Maksimali naftos įgertis yra 19,8 g/g. Šis sorbentas išsiskiria itin geromis daugkartinio naudojimo galimybėmis. Vidutinė vandens įgertis 0,31 g/g. Pakankamai geras naftos sorbcines savybes turi ir “Oclansorb”. Naftos įgertis (5,51–9,36) g/g. Gana perspektyvus pakartotino naudojimo atžvilgiu. Vandens vidutiniškai įgeria apie 0,07 g/g.

Sintetiniai sorbentai. Dažniausiai naudojami šie sintetiniai serbentai:

- minkštos plaušinės struktūros (Alsorb II, E100, Graboil, Matasorb ir S100);
- granulinės struktūros sorbentai (Eco Oil Sorbent, Foam “X”, Hazorb ir Pig Skimmer).

Graboil iš visų sintetinių sorbentų aiškiai išsiskyrė geriausiomis sorbcinėmis savybėmis, sorbuojant cikloheksaną, tolueną ir dyzelinį kurą. Vidutinė įgertis užfiksuota įgeriant sunkesnius naftos produktus. Be to, šis sorbentas aiškiai išsiskiria geriausiomis potencialaus daugkartinio naudojimo galimybėmis, sorbuojant bet kokios klamos naftos produktus.

Eco Oil Sorbent (smulkios struktūros polietileninė medžiaga) geriausias įgerties savybes pasiekia sorbuojant žalią naftą, o **Alsorb II** – Bunker C.

Alsorb II, Eco Oil Sorbent, Graboil ir S100 – visi minėti sorbentai pasižymi perspektyviomis pakartotino panaudojimo galimybėmis sorbuojant įvairius naftos produktus.

Sorbentai **E100** ir **S100** yra labai panašios struktūros. Tačiau E100 geriau sorbuoja naftos produktus, nei S100. Bet sorbento S100 potencialaus daugkartinio naudojimo galimybės didesnės, nei sorbento E100.

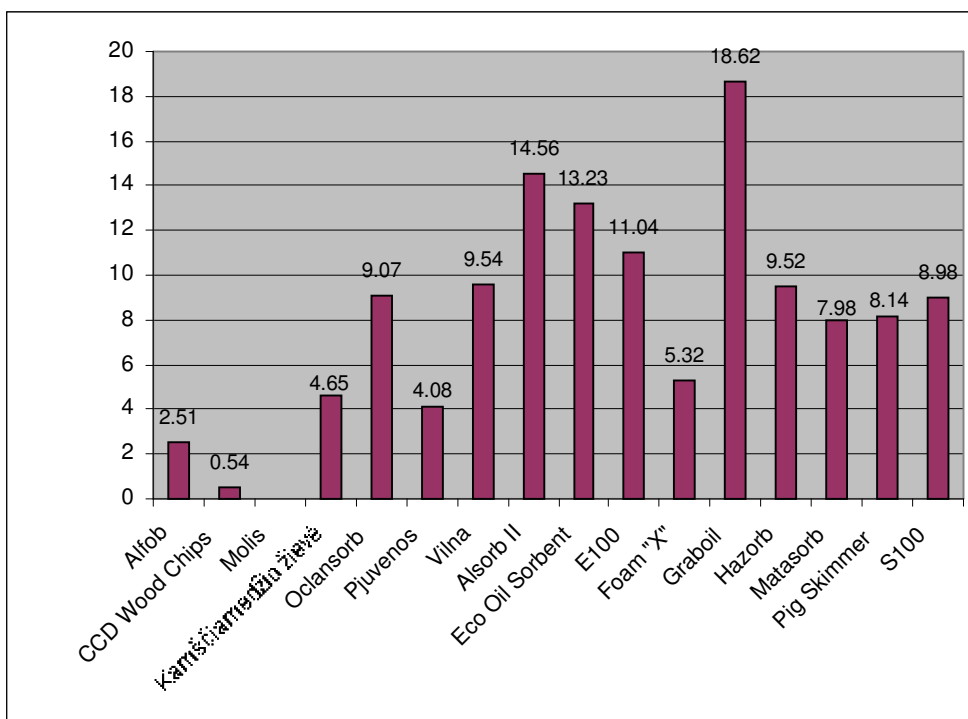
Matasorb (taip pat pluoštinės struktūros sorbentas) sorbcinės savybės labai panašios į sorbento S100. Matasorb sorbentas, naudojamas įgerti lengvesnius naftos produktus, gali būti pakartotinai naudojamas žymiai ilgiau, nei sorbuojant sunkiąją naftą.

Sorbentai **E100**, **S100** ir **Matasorb** pasižymi labai panašiomis sorbcinėmis savybėmis. Visi trys sorbentai žymiai geriau sorbuoja klampesnius naftos produktus, nei tolueną, cikloheksaną ar dyzelinį kūrą.

Likusiųjų 3 sorbentų (**Foam "X"**, **Hazorb** ir **Pig Skimmer**) naftos įgerties ir pakartotino naudojimo galimybės yra vidutiniškos ar net šiek tiek mažesnės.

Reikia pastebėti, kad kai kurie sorbentai, ypač Graboil, po regeneracijos įgeria žymiai daugiau vandens. Vandens įgertis didėja, kai plonėja naftos produkto sluoksnis ant vandens paviršiaus.

Tiek gamtiniai, tiek ir sintetiniai sorbentai pasižymi įvairiomis naftos produktų įgerties savybėmis. Bendram palyginimui 1.5 pav. pateikiama vidutinė apžvelgtų sorbentų dyzelinio kuro įgertis.



1.5 pav. Vidutinė gamtinių ir sintetinių sorbentų dyzelinio kuro įgertis

1.4 BIOSORBENTŲ TAIKYMO PRIVALUMAI

Racionalus žaliavų ir energijos šaltinių išdėstymas eksploatuojamos technologinės įrangos atžvilgiu bei racionalus medžiagų ir energijos naudojimas sumažina bendrą faktinę aplinkos taršą. Tokių veiksnių būtinumas verčia ieškoti naujų technologijoms ar prevenciniam aplinkos taršos sulaikymui reikalingų medžiagų tarp vietinių gamtinių išteklių ir vietinės pramonės atliekų, tuo pačiu įgalindamas tirti šių medžiagų fizikines chemines savybes. Lietuvos sąlygomis tokiais medžiagomis galėtų būti medžio apdirbimo, celiuliozės ir popieriaus pramonės atliekos, pelenai, metalinių pusfabrikačių ėsdinimo proceso atliekos, kalcio hidrosilikatai (kaip atliekų perdirbimo produktai), vietinės uolienos opoka ir glaukonitas [12].

Vienas iš pirmųjų naudotų natūralių sorbentų buvo *medvilnės pluoštas* gaunamas iš tekstilės atliekų [24]. Sugretinus šios medžiagos sorbcines savybes su polipropilenu (sintetinis sorbentas) buvo nustatyta jog medvilnės pluošto sorbcinės charakteristikos yra žymiai geresnės nei sintetinio [21]. Esant sunkių naftos produktų išsiliejimui geri surinkimo rezultatai pasiekiami naudojant *medžio žievės sorbentus* [21].

Biosorbentų paviršiaus ypatumai lemia hidrofobiškas jų savybes. Tai užtikrina jų naudojimą surenkant naftos ir jos produktus ne tik nuo dirvožemio, bet ir nuo vandens paviršių. Labai geras sorbcines savybes turi biosorbentai, į kurių sudėtį yra įmaišoma sintetinių sorbentų. Tai suteikia stiprumo bei formos išgavimo galimybes.

Biosorbentų privalumai[21]:

- biodegradyvumas;
- atsinaujinantys žaliavos ištekliai;
- atliekų biodegradavimo intensyvumas;
- mažesni grunto valymo įkainiai;
- mažesnė įtaka ekosistemoms (net ir likę nesurinkti nedaro antrinės taršos);
- visuomenės pritarimas naudoti aplinkai neagresyvias medžiagas.

Biosorbentų neigiamos savybės:

- užsiliepsnojimo galimybė saugojimo metu;
- dulėjimas vykdant valymo bei kasimo darbus;
- biologinių kenkėjų galimas poveikis sorbcinėms medžiagoms;
- kai kurių medžiagų mažesnis efektyvumas.

Surenkant naftos teršalus sorbentais neišvengiamas dalies sorbento pasilikimas aplinkoje. Globaliniu mastu įvertinus visą ūkinę veiklą, galima tvirtinti, kad daugelio paplitusių aplinkosaugos technologijų efektyvumas bendro aplinkos taršos sumažinimo požiūriu yra menamas [24]. Naudojant biosorbentus gamtinė pusiausvyra atsistato žymiai greičiau (1.6 pav.).



1.6 pav. Biosorbentų panaudojimas likviduojant naftos produktų išsiliejimus [21]

Pirma, nė vienos valymo technologijos negalima vertinti atskirai nuo energetinių sąnaudų, todėl reikia taikyti optimalias, o ne "lengviausiai prieinamas" ar "praktiškai pasiteisinusias" technologijas, nes didesnės energetinės sąnaudos savaime reiškia didesnę aplinkos taršą.

Antra, aplinkosaugos technologijų įrangai, kaip ir įprastiems vartojamiems produktams gaminti, taip pat reikalingos žaliavos, kurių išgavimas keičia per amžius susiformavusias ekologines sistemas.

Ūkinė veikla Lietuvoje turėtų būti vykdoma prisilaikant bendro aplinkos teršalų kiekio mažinimo sąlygų. Lietuvoje ir užsienyje esama mokslinių tyrimų, skirtų vietinių gamtinių išteklių panaudojimui aplinkosaugos technologijose. Šios medžiagos tinka naudoti surenkant naftos produktus. Todėl daugelio vietinių žaliavų fizikinių cheminių savybių tyrimas yra svarbi aplinkosaugos inžinerijos dalis. Pavyzdžiui, Los Alamos nacionalinės laboratorijos (JAV) „žaliosios chemijos“ (Green Chemistry) programa apima visų cheminių procesų aspektus ir tipus, įskaitant sintezę, katalizę, analizę, monitoringą, separaciją ir kitas sritis, kurios padeda mažinti kenksmingą poveikį žmonių sveikatai ir aplinkai bei taupo energiją [33 – 38].

Medžio apdirbimo ir celiuliozės popieriaus pramonės atliekų taikymas

Cheminiais reagentais modifikuotos pjuvenos naudojamos naftos produktų sorbentams gaminti. Pavyzdžiui, celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas, paveikti rūgštimis ir iškaitinti didesnių temperatūrų (100–500) °C sąlygomis, įgyja geras sorbcines savybes. Medžio pjuvenas paveikus 5% H₃PO₄, po to 2 val. iškaitinus 200°C temperatūroje, gaunamas adsorbentas, tinkantis sunkiųjų metalų jonų (Cd²⁺ ir Pb²⁺) ir kenksmingų dujų (NH₃, etilaminas, metilaminas, izopropilaminas) šalinimui.

Celiuliozės popieriaus gamybos nutekamuose vandenyse esti nemažai cheminių medžiagų, pasižyminčių koaguliantų (kaolinas, kurio pagrindą sudaro kaolinitas Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), sorbentų (to paties kaolino, celiuliozės dalelės) ir flokulantų (poliakrilamidas) savybėmis. Šias nuotekas maišant santykiais nuo 0,25:1 iki 1:1 su naftos produktais užterštomis nuotekomis (pradinė naftos produktų koncentracija 20,65 mg/l), pasiekiamas (77–94) % išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas [37].

Lietuvos uolienu taikymas aplinkosaugos technologijose

Opoka – vienas iš gamtinių adsorbentų – yra Vidurio ir Rytų Europai būdinga nuosėdinė uoliena [25]. Lietuvoje ši uoliena randama Stoniškių telkinyje (Šilutės raj.). Kadangi tai yra vienas iš nedaugelio Lietuvoje randamų gamtinių adsorbentų, tai opokos panaudojimo aplinkosaugos technologijose galimybių tyrimai yra svarbūs.

Opoka gali būti regeneruojama, ją kalcionuojant 800°C sąlygomis. Regeneruotos opokos adsorbcinis pajėgumas net padidėja. Naudojant opoką tepalų regeneravimui, kai aktualus tepalų eksploatavimo metu susidarančių rūgščių šalinimas, pastebimas opokos adsorbcijos gebos sumažėjimas, didėjant šių rūgščių molekulinei masei [26].

Gamtinis katijonitas glaukonitas yra viena iš plačiai Pabaltijyje ir kitose Rytų Europos regionuose randamų molio rūšių. Vienas iš didžiausių glaukonito telkinių Lietuvoje yra Jonavos rajone, Šaltiškioose. Glaukonito buvimas dirvožemyje sumažina sunkiųjų metalų jonų plitimą į paviršiaus vandenį, todėl ši uoliena gali būti naudojama kaip pigus katijonitas sunkiesiems metalams iš nuotekų šalinti [26].

Kalcio hidrosilikatų taikymas aplinkosaugos technologijose

Iš daugelio pramoninių atliekų, kurių pagrindą sudaro silicio dioksidas, galima sintetinti kalcio hidrosilikatus, kuriuos galima taikyti aplinkosaugos technologijose.

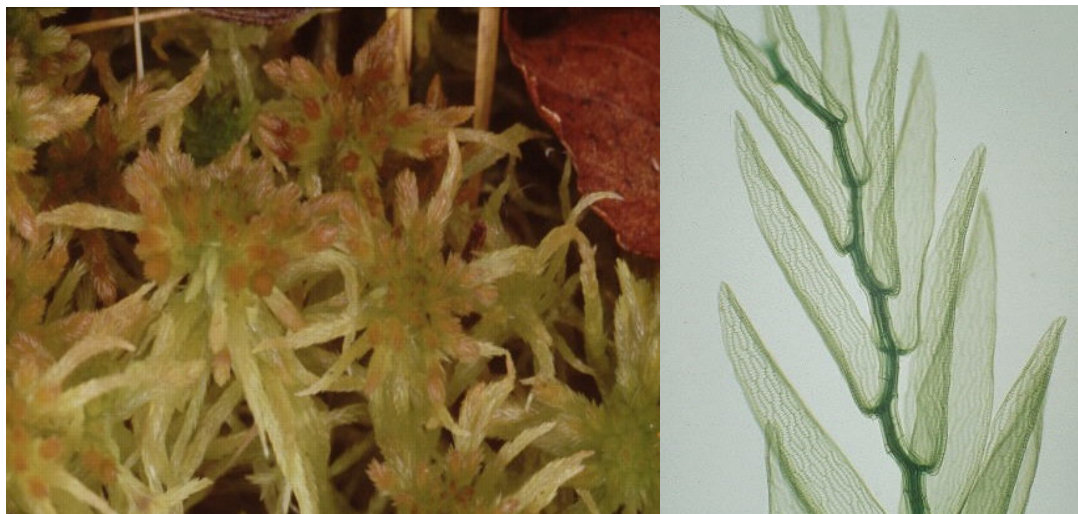
Kalcio hidrosilikatai paprastai susidaro CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, apdorojant silicio dioksido ir kalkių mišinį hidroterminėse sąlygose. Yra nustatytos įvairios šių junginių kristalografinės formos, sudėtis, savybės (taip pat ir adsorbcinės) ir jų taikymas įvairiose srityse, neišskiriant aplinkosauginių. Paprastai kalcio hidrosilikatai yra

siloksaninių grandžių polimerai. Yra žinoma virš 30 gamtinių ar sintetinių kalcio hidrosilikatų modifikacijų [27]. Silikatų technologijos pramonėje plačiau naudojamos tokios kalcio hidrosilikatų modifikacijos: α - C_2S hidratas, γ - C_2S hidratas, $C-S-H(1)$ (silpnai išsikristalinusių tobermoritų grupė, minerologinė formulė $(0,8-1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$), hilebranditas, tobermoritas ir ksonotlitas.

Viena iš aplinkosauginiu požiūriu įdomesnių tokio hidrosilikato savybių yra selektyvi organinių medžiagų adsorbcija. Kuo junginys labiau polinis, tuo jis geriau adsorbuojamas [27]. Panaudoti tepalai yra žymi pramonėje ir technikoje susidarantių atliekų dalis. Jų valymui naudojami reagentai dažniausiai sukelia nepageidautinas pasekmes, todėl panaudotų tepalų regeneravimas granuliuotu adsorbentu galėtų išspręsti šią problemą.

Šiame darbe kaip potencialiai tinkamos biosorbentų gamybai yra siūlomos šios natūralios augalinės kilmės medžiagos: samanų-kiminai (smailialapis kiminas), kerpės (elninė šiurė) ir augalinės atliekos (spalvai su pakulomis).

Kiminai – tai būdingiausi pelkių bei pelkėjančių vietų augalai. Jie prisitaikę sunaudoti labai daug vandens: nepaprastai purios (su dideliais tarpulais) augalo ląstelės sugeba sugerti 20-30 kartų daugiau vandens, nei sveria pats augalas. Kiminas, neturėdamas šaknų ir negalėdamas mineralinių medžiagų pasiimti iš dirvos, jų pasirūpina iš vandens (1.7 pav.).



1.7 pav. Smailiašakis kiminas (padidintas)

Lapo tarpulaisčių struktūra

Lietuvoje labiausiai paplitę šie kiminai: ilgasis – auga pievapelkėse, klampupelkiuose; magelaninis – pelkės šlaito apatinėje dalyje; smailialapis – šlaite; rudasis – pelkės šlaito viršutinėje dalyje; raudonasis – plynaukštėje ir užima ištisus plotus duburiuose; smailiašakis – praplaišose bei duburiuose.

Kerpės paplitusios visame pasaulyje. Auga nederlinguose dirvožemiuose, pušynuose, ypač kerpšiliuose, aukštapelkėse ir kt. Kerpės gniužulą sudaro grybai (daugiausia aukšliagrybiai), simbioziškai gyvenantys su dumbliais (daugiausia žaliadumbliais ir melsvadumbliais). Pagal gniužulo išvaizdą kerpės skirstomos į žiauberiškąsias, lapiškąsias ir krūmiškąsias.

Kerpės siurbia substrato ir atmosferos vandenį bei jame ištirpusias mineralines druskas visu gniužulu. Apytakinio audinio neturi. Vanduo laikosi gniužulo tarplaspčiuose, išbrinkusiose kai kurių hifų sienelėse, gleivėse.

Elninė šiurė (*Cladoniaceae rangiferina*) gana plačiai paplitusi Lietuvoje.

Spaliai – sumedėjusios pluoštinių augalų stiebų dalys, gaunamos, kai, tuos augalus apdirbant (minant, brukant), pluoštas skiriamas nuo šiaudelių. Sudaro (65– 70) % pluoštinių augalų stiebų masės. Pagrindiniai komponentai: celiuliozė (50– 64) %, ligninas (21–29) %, pentozanai (23–26) %. Iš spalių gaminamos statybinės plokštės, celiuliozė, popierius. Taip pat naudojami kaip termoizoliacinė medžiaga.

Pakulos – trumpas linų, kanapių pluoštas, gaunamas perdirbus nuobrukas, maigus ir žemos rūšies linų šiaudelius, taip pat brukant pluoštą. Pluoštas perdirbamas ir brukamas pakulinimo arba brukimo mašinomis. Iš pakulų verpiami stori siūlai taros audiniams; pakulos vartojamos kaip priedas prie ilgo pluošto, verpiant verpalus, kaip termoizoliacinė medžiaga statyboje, santechnikoje.

1.5 SORBCIJOS PROCESO MATEMATINIS MODELIAVIMAS

Teoriniai masės pernešimo modeliai

Įvairūs fiziniai ir cheminiai reiškiniai, aprašantys masės pernešimus gruntuose ir gruntiniuose vandenyse yra labai sudėtingi ir sunkiai apdorojami. Kad šie reiškiniai būtų labiau suprantami, juos reikia sumodeliuoti.

Iš esmės matematinius modelius galima suskirstyti į tris rūšis (juodoji dėžė, pilkoji dėžė, pilnos struktūros modeliai), priklausomai nuo pradinių duomenų [68 – 83].

Modelis “Juodoji dėžė”

Apibūdinsime linijinės ir stacionarios (invariantinės laiko pokyčiui) sistemos įėjimo funkciją $e(t)$ ir išėjimo funkciją $s(t)$. Remiantis susisukimo operatoriumi $h(t)$, galima nustatyti santykį tarp funkcijų $e(t)$ ir $s(t)$. Kai $h(t)$ ir jo Furje transformavimai yra impulsinės charakteristikos, perduodanti funkcija yra tokia [69, 70, 78]:

$$s(t)=h(t)\times e(t)=\int_0^{\infty} h(t-\tau)e(\tau)d\tau ; \quad (1.1)$$

Čia “h” nustatymui pirmiausia reikia eksperimentiniu būdu rasti s ir e funkcijas. Jų skaičiavimams sukurta daug skaitinių metodų. Šių metodų jautrumui, stabilumui ir galimoms tyrimų klaidoms didelę įtaką turi hidrogeologiniai parametrai: vandens praleidžiamumas ir vandens atidavimo koeficientas.

Kuriant modelį “juodoji dėžė” duomenų apie vandeningo horizonto sudėtį nėra. Šis metodas gali būti aprašomas, kaip sistema neturinti užsiduotos sandaros. Teršalų pradiniai ir galutiniai duomenys sužinomi remiantis eksperimentais. Jų tarpusavio veikimas yra aprašomas matematinėmis formulėmis, kurios yra pakankamai bendros ir remiasi paprastomis hipotezėmis, pvz. masės tvermės dėsniu ir kitomis bendromis priklausomybėmis. Šie modeliai pagrinde remiasi perduodamomis funkcijomis, o taip pat “įeinančios” funkcijos poveikiu “išeinančiai” – galinei funkcijai. “Išėjimo” funkcijos forma ir skaitinė reikšmė randama modelio redagavimu, atsižvelgiant į turimus duomenis (daugiau kalbama apie apibendrinančius modelius, kurie daugiau aprašo, o ne vertina procesą) [75].

Modelis “ Pilkoji dėžė”

Šiame modelyje aplinka yra įsivaizduojama kaip ląstelių arba rezervuarų visuma. Duomenų “ įėjimas” ir “ išėjimas” surišamas matematiškai ir gali būti aprašomas tiesine diferencialine lygtimi [72, 79 – 81]:

$$e(t)-s(t)=\frac{dR(t)}{d(t)}, \text{ kai } R(t)=k^* \times s(t); \quad (1.2)$$

čia: R(t) – vandens atsargos;

k* – vandens atidavimo koef.

Tokiu atveju, turime lygčių sistemą, sudarytą iš nepertraukiamumo ir pernešimo (s = h • e) lygčių, kurių sprendinys yra:

$$h(t)=\frac{1}{k}e^{-t/k^*}, \text{ kai } s(0)=0 \quad (\text{bendru atveju su } N \text{ rezervuaru}) \quad (1.3)$$

Šio modelio suderinimui reikalingos N ir k* dydžių reikšmės, nes šie dydžiai mažina vidutinį kvadratinį nuokrypį tarp realių ir apskaičiuotų “išeitinių” parametrų. Kombinuotą metodą, sudarytą iš “pilkosios dėžės” ir spektrinės analizės metodų. Šiame metode pasinaudodamas rezervuarinės sistemos modeliu jis įvertino koherencijos koeficientą ir vidutinį pernešimo laiką.

Struktūriniai modeliai

Pernešimo procesų požeminiuose vandenyse struktūrinis modeliavimas yra vykdomas dviem etapais [70, 71, 77]:

1. Modeliuojamos sistemos įvertinimas (modeliuojama aplinka savo savybėmis turi atitikti poringą homogeninę aplinką) ir difuzinės lygties sudarymas, kuri aprašo medžiagos dispersijos procesus laboratorinėmis sąlygomis.

2. Laboratorinių tyrimų rezultatų panaudojimas natūraliomis sąlygomis. Iš esmės tai atitiks radimas tarp dispersijos, susidarančios poringoje terpėje, dėl greičio gradiento, ir dispersijos, atsirandančios dėl nepertraukiamos aplinkos nevienalytiškumo.

3. Struktūrinių modelių lygčių sprendimas tradiciniais t.y. analitiniais ar skaitiniais metodais yra gan problematiškas, todėl mokslininkai ieško kitų būdų aprašyti makrodispersiją.

Paprastai, pernešimų vandeningame horizonte schema yra sudaryta iš tokių lygčių sistemos :

1. Pernešimo lygties (dispersijos lygties) :

$$\operatorname{div}\left(D \rho \operatorname{grad} \frac{c}{\rho}\right)-\operatorname{div}\left(\vec{v} c\right)=\frac{dc}{dt} . \quad (1.4)$$

2. Darsi lygties (judėjimo lygties):

$$\vec{v}=-\frac{k}{\mu n}(\operatorname{grad} P+\rho g \operatorname{grad} z) . \quad (1.5)$$

3. Nepertraukiamumo lygties:

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v})-\frac{\partial \rho}{\partial t}=0 . \quad (1.6)$$

4. Stovio lygties :

$$\rho=\rho(c), \mu=\mu(c), \quad (1.7)$$

čia: c – teršalų mišinio koncentracija,
 g – laisvojo kritimo pagreitis,
 D – dispersijos koeficientas,
 k – prasiskverbimo koeficientas,
 P – slėgis,
 t – laikas,
 v – porose esantis greitis,
 z – vertikali koordinatė,
 n – poringumas,
 μ – dinaminė klampa,
 ρ – santykinė mišnio masė.

Šių lygčių sistema yra sprendžiama analitiniu arba skaitiniu metodu, turint pradines ir galines sąlygas kiekvienai iš jų. Modeliuojant šias sistemas, reiktų neužmiršti konceptualių ir matematinių problemų atsirandančių šiame procese. Konceptualinės problemos kyla dėl teorinio aprašymo neatitikimo realiai vykstantiems procesams.

Teršalų pernešimų poringoje terpėje modeliai

Toliau aprašytas “medžiagų pernešimo per poringas terpes” modeliavimo metodai, rodo informacijos apie hidrogeologinių parametru, skysčių savybių ir cheminių reakcijų reikalingumą, norint išsiaiškinti teršalų pasiskirstymą požeminiuose vandenyse [77, 79].

Ištirpusių medžiagų pernešimo požeminiais vandenimis modeliai, paprastai yra sudaryti iš dviejų dalių: požeminio vandens tėkmės ir medžiagos pernešimo požeminiuose vandenyse modelių. Abi šios dalys yra apjungiamos Darsi lygtimi, kuri nusako hidraulinio gradiento ir filtravimosi greičio sąryšį. Šis sąryšis yra būtinas hidraulinės sistemos įvertinimui, prieš pradedant vertinti vandens kokybės pasikeitimus, vykstant jo tekėjimui. Požeminio vandens tekėjimas, duotomis sąlygomis, yra aprašomas tokia lygtimi:

$$\frac{\mu}{m} \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial x_i} \left(k_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) - W^*, \quad (1.8)$$

čia: μ/m – specifinis vandens atidavimas,
 h - hidraulinis slėgis,
 t - laikas, T
 x_i, y_j - koordinatės, L
 k_{ij} - filtracijos koeficientas LT^{-1} ,
 W^* - tekės debitas praeinantis per tūrio vienetą T^{-1} ,

Lygtis (1.8) yra sprendžiama hidraulinio gradiento radimui, įvertinant įvairias pradines ir ribines sąlygas. Rastas gradientas po to yra naudojamas Darsi lygtyje:

$$v_i = \frac{k_{ij}}{n_s} \frac{\partial h}{\partial x_j}, \quad (1.9)$$

čia: v_i – požeminių vandenių judėjimo greitis,
 n_s – efektyvusis poringumas.

Ištirpintų medžiagų pernešimo lygtis yra tokia:

$$n_i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial x_i} (n_i c v_i) - \frac{\partial h}{\partial x_i} \left(n_i D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) + c_1' \times W^* = CHEM, \quad (1.10)$$

čia: c – medžiagos koncentracija ML^{-3} ,
 D_{ij} – dispersijos koeficientams L^2T^{-1} ,
 c – pirminė koncentracija ML^{-3} ,

CHEM – išreiškia bet kurią cheminę reakciją, kuri gali vykti baseine. Šios lygtys viena su kita yra susijusios. Pirmą lygtį (1.9) yra sprendžiama pagal hidraulinį gradientą, o antra lygtis (1.10) – pagal judėjimo greitį. Toliau judėjimo greitis, kaip ir kiti reikalingi parametrai, yra naudojami ištirpusių medžiagų transportavimo lygtyje (1.11), kurios pagalba galima apskaičiuoti šių medžiagų koncentraciją (remiantis laiko erdvės funkcija). Ištirpusių medžiagų koncentracijai lygtyje (1.11) didžiausia įtaką turi: fizikiniai judėjimo ir dispersijos procesai, taršos šaltinių ir hidrogeologinių sąlygų, jų išmetimo vietoje, tarpusavio sąryšis, taip pat cheminiai procesai, išreiškiami cheminėmis reakcijomis.

Matematinis dispersijos modelis, pagrįstas bendros difuzijos lygtimi, gali būti išreikštas taip :

$$\operatorname{div} \left(k_p \operatorname{grad} \frac{c}{p} \right) - \operatorname{div} \left(\vec{v} c \right) - \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1.11)$$

čia: c – teršiančios medžiagos koncentracija mišinyje,
 k_p – dispersijos koeficientas,
 v – greitis porose,
 t – laikas,
 p – specifinis mišinio tankis.

Jeigu lygtyje (1.11) neįvertinti dispersijos, tai turėtume lygtį, kuri aprašo absoliučios konvekcijos modelį:

$$\operatorname{div} \left(\vec{v} c \right) = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (1.12)$$

Anksčiau paminėti įvairūs mechaniniai ir geologiniai veiksniai yra vertinami kaip lygties kintamieji arba parametrai, o taip pat gali būti užsiduoti kaip pradinės ir ribinės sąlygos. Kaip papildomi nariai, į modelį įtraukiami tokie veiksniai kaip: fiziniai – cheminiai, cheminiai, biocheminiai (absorbcija, biologinis skaidymas, radioaktyvusis skilimas). Pavyzdžiui, medžiagos dispersiją, kai medžiaga turi pastovų vidutinį specifinį tankį vykstant uolienos sorbcijai, galima išreikšti taip:

$$\operatorname{div}(k \operatorname{grad} c) - \operatorname{div}(vc) = \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{1-n}{n} \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (1.13)$$

čia: n – poringumas

S – teršalų kiekio santykis su kietos medžiagos kiekiu, ant kurios absorbuojami teršalai.

ρ_s – kietos medžiagos santykinė masė.

Teršalų judėjimas ir jų savybių pasikeitimas prisotintoje aplinkoje, priklauso nuo veiksnių, kuriuos apibendrina dispersijos (tėkmės ir vandens maišymosi su skysčiais) teorija.

Dispersijos uždavinių sprendimas dvimačiam vienalyčiam judėjimui

Pernešimo uždaviniai atsižvelgiant į tokias problemas, kaip parametru netiesiškumas ir pan., yra sprendžiami skaitiniais metodais naudojant ESM ir taikant galutinių elementų ir charakteristikų metodą, o taip pat remiantis statistiniu modeliavimu (kuris buvo aprašytas anksčiau). Analitiniai metodai dėl jų praktinės panaudojimo galimybės pasitelkiant ESM pagalbą bus išdėstyti plačiau. Neskaitant to, kad šie metodai yra skirti paprastų uždavinių sprendimui, naudojantis skaitiniais metodais iškyla problemų (pvz. galimas skaičiavimų “persidengimas” ar scheminė difuzija).

Remiantis lyginamosios masės ir klampumo išsibarstymui, medžiagų pernešimo lygtį galime užrašyti taip:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1.14)$$

čia: D_L – išilginės dispersijos koeficientas;

v – vienalytiško tekėjimo greitis poroje;

Pagal pusiau begalinės aplinkos pirminius ir galinius duomenis :

$$c(x=0, t>0) = c_0; c(x=\infty, t \geq 0) = 0; c(x \geq 0; t=0) = 0.$$

Ir pritaikius Laplaso dėsnį, gaunam tokią lygtį:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x-vt}{2(D_L t)^{1/2}} \right] + \exp \left(\frac{v_x}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x+vt}{2(D_L t)^{1/2}} \right], \quad (1.15)$$

$$\text{kai } \operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-x^2) dx.$$

Lygtis 1.6 išreiškia koncentracijos išsibarstymą, duotam x ir pakankamai ilgam laiko tarpui.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt}{2(D_L t)^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (1.16)$$

Kai greitis yra nukreiptas lygiagrečiai ox ašies kryptimi, tada dispersijos lygtis atrodytų taip:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (1.17)$$

Šios lygties sprendinys, Gryno funkcija, esant vienalyčiam ir momentiniam indikatoriaus įvedimui koordinačių pradžioje, kai $t = t_0$ yra tokia:

$$G(x, y, t) = \frac{1}{4\pi t (D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{(x - v\Theta)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t} \right]. \quad (1.18)$$

Kai indikatorius pilamas debitu Q per laiką dt su koncentracija c_0 šios lygties sprendinys yra:

$$\frac{c}{c_0} = G Q dt. \quad (1.19)$$

Esant nepertraukiamam indikatoriaus įvedimui, sprendinys bus:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi t (D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \int_0^t \exp \left[-\frac{(x - v\Theta)^2}{4D_L \Theta} - \frac{y^2}{4D_T \Theta} \right] \frac{d\Theta}{\Theta}. \quad (1.20)$$

Jei laikas artėja prie begalybės, tai turim asimptotinį proceso režimą, kuris aprašomas tokia lygtimi:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi t (D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{xv}{2D_L} \right) K_0 \left[\left(\frac{v^2 x^2}{4D_L^2} + \frac{v^2 y^2}{4D_L D_T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]; \quad (1.21)$$

čia: K_0 – modifikuota antros eilės Beselio funkcija.

1.6 IŠVADOS

1. Atlikus naftos produktų sorbuojančių medžiagų literatūros apžvalgą matyti, kad optimalus sorbentas turi atitikti aplinkosauginius reikalavimus: būti lengvai surenkamas, kad net ir likęs gamtoje nedarytų žalos jai, biodegraduojantis, su perspektyviomis utilizacijos galimybėmis.
2. Lietuvoje tokiomis medžiagomis galėtų būti medžio apdirbimo, celiuliozės ir popieriaus pramonės atliekos, pelenai, metalinių pusfabrikačių ėsdinimo proceso atliekos, kalcio hidrosilikatai (kaip atliekų perdirbimo produktai), vietinės uolienos – opoka ir glaukonitas bei durpės ir samanės.
3. Sorbcijos proceso modelių apžvalga rodo, jog dėl sprendžiamų pernešimo uždavinių parametrų netiesiškumo jie turi būti sprendžiami skaitiniais metodais, naudojant ESM ir taikant galutinių elementų bei charakteristikų metodą. Kompiuterinė programa VS2TDI atitinka šį reikalavimą.
4. Pasirenkant biosorbentą svarbu žinoti jo savybes. Nėra nė vieno sorbento, turinčio visas reikiamas savybes. Todėl būtina atlikti detalius kompleksinius tyrimus.

Darbo uždaviniai:

- nustatyti naftos produktų sorbentų fizinius parametrus;
- atlikti vandens įgerties eksperimentinius tyrimus;
- atlikti sorbcijos efektyvumo nuo vandens paviršiaus tyrimus;
- nustatyti liekamąją sorbuojamos medžiagos dalį;
- atlikti pilnutinio sorbcijos talpumo eksperimentinius tyrimus;
- atlikti terminės biosorbentų modifikacijos tyrimus;
- atlikti frakcijos įtakos sorbcinėms savybėms tyrimus;
- atlikti sorbento, kaip užteršto vandens filtro įkrovos, eksperimentinius tyrimus;
- pritaikyti matematinį modeliavimą naftos produktų sugerčiai nuo vandens ir dirvožemio paviršių.

2. NAFTOS PRODUKTŲ SORBENTŲ FIZIKINIŲ BEI SORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

2.1 ĮVADAS

Nafta gruntas užteršiamas, kai į jį patenka įvairūs naftos produktai (mazutas, mineraliniai tepalai, žibalas). Tai atsitinka dėl įvairių avarijų, nelaimingų atsitikimų, nuriedant nuo bėgių cisternoms, dėl aplaidumo ar talpų, kuriose laikomi naftos produktai, defektų. Avarijų metu išsiliejusios naftos produktai padaro didžiausią žalą aplinkai.

Įvertinus pažeidimų mastą, pavojingumą ir taršos likvidavimo priemonės bei kaštus, galima teigti, kad grunto teršimas naftos produktais yra aktuali ekologinė problema.

Racionalus žaliavų ir energijos šaltinių išdėstymas eksploatuojamos technologinės įrangos atžvilgiu bei racionalus medžiagų ir energijos naudojimas sumažina bendrą faktinę aplinkos taršą. Tokių veiksmų būtinumas verčia ieškoti naujų technologijoms ar prevenciniam aplinkos taršos sulaikymui reikalingų medžiagų tarp natūralių gamtinių išteklių, tuo pačiu įgalindamas tirti šių medžiagų fizikines - chemines savybes.

Biosorbentų paviršiaus ypatumai lemia hidrofobiškas jų savybes. Tai užtikrina jų naudojimą surenkant naftą ir jos produktus ne tik nuo dirvožemio, bet ir nuo vandens paviršių.

2.2 TYRIMŲ METODIKA

Prieš pradedant eksperimentinius tyrimus, buvo išanalizuotas JAV standartas ASTM F726-99 “Standart Method of Testing – Sorbent Performance of Adsorbents”. Taip pat buvo pasitelktas Kanados standartas CAN\CGSB-183.2-4 “Canadian General Standards Board – Method for Testing Sorbents”. Sorbentų fizikinių parametrų nustatymui naudojamas medžiagų įsotinimo metodas (“Atmosferos apsauga ir teršalų savybių tyrimai”, laboratoriniai darbai. VGTU Aplinkos apsaugos katedra, 1998).

Atlikus minėtų standartų analizę, buvo parengtos sorbentų fizikinių parametrų nustatymo, vandens įgerties, naftos produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus

efektyvumo įvertinimo, liekamosios sorbuojamosios medžiagos dalies nustatymo bei pilnutinės maksimalios įgerties eksperimentinių tyrimų metodikos.

Sorbentų fizikiniai parametrai

Šiuo eksperimentu nustatomi sorbentų fizikiniai parametrai:

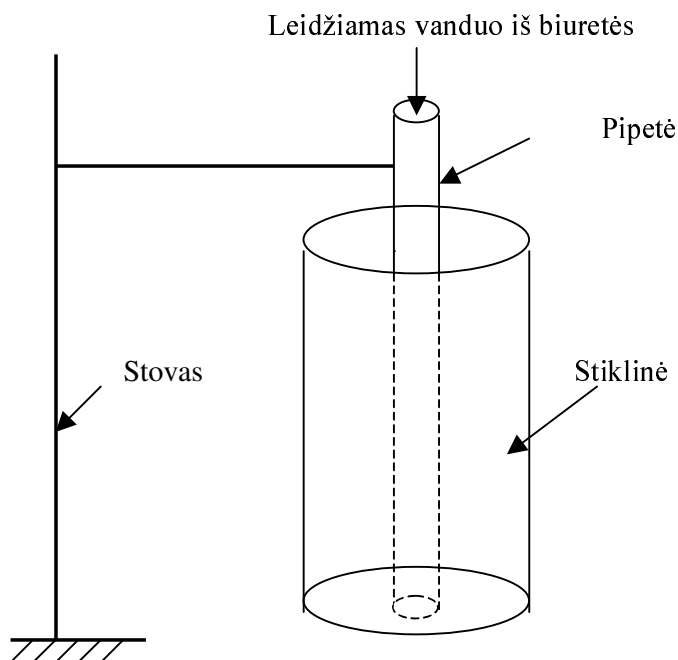
1. Sorbentų bendrasis poringumas, apimantis visas poras, nepriklausomai nuo jų dydžio ir ryšio su kitomis poromis;
2. Sorbentų atvirasis poringumas, apimantis visas tarpusavyje susisiekiančias poras;
3. Sorbentų dinaminis poringumas, kuris priklauso tik nuo tų porų, kuriomis gali judėti gravitacinių jėgų ar hidrodinaminio spūdžio veikiamas teršalas.

Darbo priemonės:

1. Graduota 200-250 cm³ tūrio stiklinė;
2. Biuretė su pritvirtinimo įtaisais;
3. Pipetė;
4. Elektroninės arba svertinės svarstyklės.

Darbo eiga:

1. Pasverinama stiklinė (m_1), į ją supilamas sausas sorbento mėginys ir nustatomas jo tūris V (mūsų sąlygomis 200 arba 250 cm³). Stiklinė su sorbentu pasverinama (m_2).
2. Biuretė pritvirtinama prie stovo, į ją įpilama vandens, užfiksuojamas pradinis vandens tūris. Į sorbentą stiklinėje įsmeigiama pipetė, kad sotinimas vyktų iš apačios ir visas sorbento porose esantis oras būtų išstumiamas į viršų (2.1 pav.).
3. Stiklinė statoma su biurete, iš jos pipete leidžiamas vanduo ir stebimas sorbento sotinimas. Žiūrėti, kad tiesiogiai iš biuretės nepatektų vandens ant sorbento. Kai sorbento paviršiuje susidaro plona vandens plėvelė, sotinimas baigiamas (paviršius pradeda blizgėti šviesoje). Užsukamas biuretės vandens čiaupas ir, pipetės viršų užspaudus pirštu, ji atsargiai ištraukiama iš stiklinės.



2.1 pav. Sorbento fizikinių parametrų nustatymo stendas

4. Pagal biuretės parodymus apskaičiuojama, kiek sunaudota vandens įsotinimui (V_v).
5. Stiklinė su įsotintu sorbentu pasverama (m_3). Galima patikrinti, kad masių m_3 - m_2 skirtumas maždaug atitiktų sunaudoto įsotinimui vandens tūrį V_v .
6. Apskaičiuojami sorbento skeleto (ρ_d), įsotinto sorbento (ρ_{sot}) ir kietų dalelių (ρ_s) tankiai pagal formules:

$$\rho_d = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (2.1)$$

$$\rho_{sot} = \frac{m_3 - m_1}{V}, \quad (2.2)$$

$$\rho_s = \frac{\rho_d \cdot \rho_w}{\rho_w + \rho_d - \rho_{sot}}, \quad (2.3)$$

čia: ρ_w – vandens tankis.

7. Apskaičiuojamas bendrasis sorbento poringumas pagal formulę:

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}, \quad (2.4)$$

8. Nustatomas atvirasis poringumas pagal tūrinių matavimų duomenis:

$$n = \frac{V_v}{V}, \quad (2.5)$$

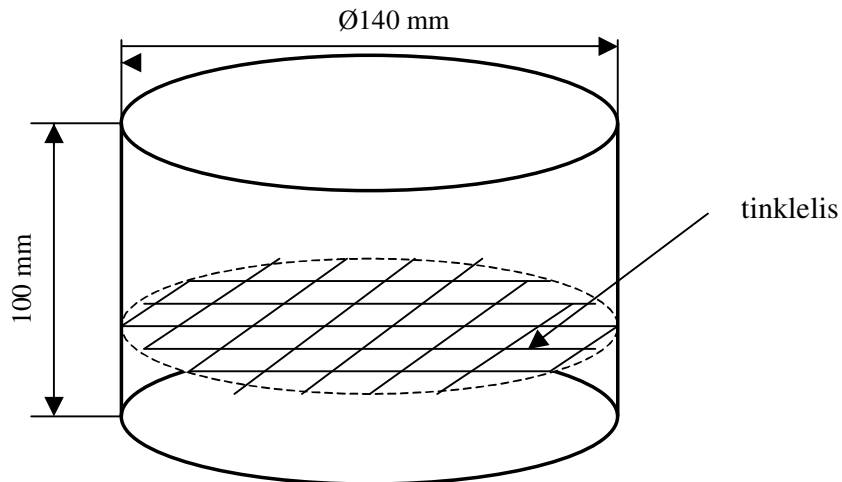
čia: V_v – sunaudoto sotinimui vandens tūris (cm³).

Vandens įgertis

Vandens įgerties nustatymo eksperimentas skirtas patikrinti sorbento hidrofobines savybes. Kuo mažiau sorbentas įgeria vandens, tuo geresnės jo panaudojimo galimybės surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus.

Darbo priemonės:

1. Eksperimentinis tūris (diametras 140 mm, aukštis 100 mm) (2.2 pav.);
2. Sorbentą palaikantis tinklelis (akučių diametras 1 mm);
3. Graduota 200-250 ml kolba;
4. Svertinės svarstyklės;
5. Svėrimo indas.



2.2 pav. Eksperimentinis sorbentų tyrimo indas

Darbo eiga:

Į eksperimentinį indą įpilama apie 1 l, t.y. iki 65 mm aukščio, vandens. Sausas sorbento mėginys pasveriamas ir, nustačius jo masę (m_I), talpinamas į eksperimentinį

indą. Kadangi analizuojamas sorbentas yra birus, jo mėginys į eksperimentinį indą dedamas kartu su tinkliniu sieteliu.

Praėjus tam tikram laiko tarpui (atitinkamai 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 5 h, 21 h ir 24 h), sorbento bandinys išimamas ir, leidus 30 s nuvarvėti skysčiui (vandeniui), dedamas ant svarstyklių ir sveriamas. Nustačius vandens įgėrusio sorbento masę (m_2), apskaičiuojamas sorbento vandens įgerties dydis (S_v):

$$S_v = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (2.6)$$

čia: m_1 – sauso sorbento masė, g;

m_2 – vandens įgėrusio sorbento masė, g.

Eksperimento rezultatai pateikiami grafikais, atspindinčiais vandens įgerties priklausomybę nuo laiko.

Naftos produktų sorbcija nuo vandens paviršiaus

Surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus, galimas sorbento skendimas, vandens įgėrimas. Todėl svarbu įvertinti sorbcijos nuo vandens paviršiaus efektyvumą.

Darbo priemonės:

1. Eksperimentinis tūris (diametras 140 mm, aukštis 100 mm) (2.2 pav.);
2. Sorbentą palaikantis tinklėlis (akučių diametras 1 mm);
3. Graduota 200-250 ml kolba;
4. Svertinės svarstyklės;
5. Svėrimo indas.

Darbo eiga:

Į eksperimentinį tūrį įpilama apie 1 l vandens, o tai eksperimentiniame tūryje sudaro 65 mm aukštį. Ant vandens paviršiaus užpilama naftos produkto. Užpilamo sluoksnio storis apie 5 mm.

Sausas sorbento mėginys pasveriamas ir, nustačius jo masę (m_1), talpinamas į eksperimentinį indą. Kadangi analizuojamas sorbentas yra birus, jo mėginys į eksperimentinį indą dedamas kartu su tinkliniu sieteliu.

Praėjus tam tikram laiko tarpui (atitinkamai 0,5 min, 1 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min), sorbento bandinys išimamas ir, leidus 30 s (eksperimentuojant su sunkiąja nafta – apie 2 min) nuvarvėti skysčiui (naftos produktui), dedamas ant svarstyklių ir sveriamas. Nustačius naftos produkto įgėrusio sorbento masę (m_2), apskaičiuojamas sorbento naftos įgerties dydis (S):

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (2.7)$$

čia: m_1 – sauso sorbento masė, g;

m_2 – naftos produkto įgėrusio sorbento masė, g.

Eksperimentiniai duomenys pateikiami grafikais, atspindinčiais naftos produktų įgerties priklausomybę nuo laiko.

Liekamoji sorbuojamosios medžiagos dalis

Valant naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus, didelės reikšmės turi liekamoji sorbuojamosios medžiagos dalis, kuri nesusigeria į sorbentą ir lieka ant dirvožemio paviršiaus. Nagrinėjamas eksperimentas leidžia įvertinti sorbentų naftos produktų sorbcijos nuo lygaus kieto paviršiaus efektyvumą.

Darbo priemonės:

1. Eksperimentinis 30x30 cm stiklo paviršius;
2. Biuretė su pritvirtinimo įtaisu;
3. Svertinės svarstyklės;
4. Svėrimo indas.

Darbo eiga:

Imituojant naftos produktų išsiliejimą ant dirvos paviršiaus, eksperimentas atliekamas ant lygaus paviršiaus (pvz.: stiklo) užpilant tam tikrą naftos produktų kiekį (pvz.: 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g; 3 g ir t.t.), kurį sorbuoja 1 g biosorbento.

Prieš atliekant eksperimentą, nustatoma švaraus eksperimentinio paviršiaus (stiklo) masė.

Mentele surinkus biosorbentą, analizuojamas ant stiklo paviršiaus likęs naftos produktų kiekis: t.y. stiklas su likusiu (nesugertu) naftos produktu, pasveriamas ir nustatomas jo svoris. Žinant švaraus eksperimentinio paviršiaus (stiklo) masę, apskaičiuojama, kiek naftos produkto liko neįgerta. Žinodami pradinį ant stiklo paviršiaus užpiltą naftos produktų kiekį bei liekamąjį kiekį po sorbcijos, procentiškai išreiškiame biosorbento sorbcijos efektyvumą.

Pilnutinė maksimali įgertis

Šiuo eksperimentu siekiama nustatyti didžiausią naftos produktų kiekį, kurį gali sorbuoti biosorbento svorio vienetas. Šis biosorbentus apibūdinantis rodiklis yra svarbus nustatant minimalų sorbuojančiosios medžiagos kiekį, būtiną tam tikram naftos produktų kiekiui sorbuoti.

Darbo priemonės:

1. Graduota 200-250 ml kolba;
2. Biuretė su pritvirtinimo įtaisais;
3. Svertinės svarstyklės;
4. Svėrimo indas.

Darbo eiga:

- Pasveriamas sausas sorbento mėginys ir nustatoma jo masė (m_1).
- Biuretė pritvirtinama prie stovo, į ją įpilama naftos produkto, užfiksuojamas pradinis jo tūris. Į sorbentą stiklinėje įsmeigiama pipetė, kad sotinimas vyktų iš apačios ir visas sorbento porose esantis oras būtų išstumiamas į viršų.
- Iš biuretės pipete leidžiamas naftos produktas ir stebimas sorbento sotinimas. Sotinti naftos produktais baigiama tuomet, kai ant sorbento paviršiaus pasirodo plona naftos produktų plėvelė. Tuomet užsukamas biuretės čiaupas ir ji atsargiai ištraukiama iš stiklinės.

- Pagal biuretės parodymus apskaičiuojamas įsotinimui sunaudotas naftos produkto tūris (V).
- Žinant naftos produktų tankį, apskaičiuojama įgerto naftos produkto masė (m_2):

$$m_2 = \rho \cdot V, \quad (2.8)$$

čia: ρ – naftos produkto tankis, g/cm^3 ;

V – biosorbento įgerto naftos produkto tūris, cm^3 .

- Nustatoma biosorbento pilnutinė maksimali įgertis ($S_{\max}$):

$$S_{\max} = \frac{m_2}{m_1}, \quad (2.9)$$

čia: m_1 – sauso sorbento mėginio masė, g;

m_2 – sorbento mėginio įgerto naftos produkto masė, g.

Eksperimentinių duomenų statistinis apdorojimas

Kiekvienas eksperimentas buvo kartojamas 5 kartus ($n=5$), gautų duomenų absoliutinėms paklaidoms įvertinti taikomas Stjūdento skirstinys (kai $n < 30$). Tuomet absoliutinė paklaida lygi:

$$\Delta x = t_{\alpha}(n) \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.10)$$

čia: x_i – i -tasis matavimo duomuo;

n – matavimų skaičius;

$\bar{x}$ – matavimų vidurkis;

$t_{\alpha}(n)$ – Stjūdento koeficientais.

Koeficientai $t_{\alpha}(n)$ vadinami Stjūdento koeficientais ir pateikiami statistinėse lentelėse. Jis parenkamas pagal duomenų patikimumo ribą. Pasirinktas laboratorinių darbų α , kuris yra lygus 95 %.

Kadangi mūsų atveju $n = 5$, $\alpha = 95 \%$, iš statistinių lentelių (žr. Martinėnas B. Eksperimento duomenų statistinė analizė. Vilnius: Technika, 2002. 180 p. V lentelė) randame, kad $t_{\alpha}(n) = 2,776$.

Kaip rodo gauti statistinės analizės rezultatai, eksperimentinių duomenų absoliutinė paklaida yra $< 10 \%$, t.y. eksperimentai atlikti pakankamai tiksliai.

Adsorbcijos aktyvumas nustatomas kelias būdais (pagal jodą, benzolą, toluolą). Naudojant benzolą ir toluolą, reikalinga sudėtinga įranga, todėl dažniausiai naudojamas adsorbcijos aktyvumo tyrimas pagal jodą. Tai netiesioginis sorbento aktyvumo patikrinimas. Tiesiogai sorbento aktyvumas patikrinamas svorio metodu. Būtent šis metodas ir buvo taikomas eksperimentiniuose tyrimuose.

2.3 PRAMONINIŲ NAFTOS PRODUKTŲ SORBENTŲ TYRIMAI

Darbe atlikti keturių sorbentų Qualisorb gold 628, Sphag sorb, USVR-VIP, Belneftesorb-extra eksperimentiniai tyrimai. Qualisorb gold 628 yra gaminamas iš gamtinio mineralinio diatomito ir kristalinio kvarco. Šis sorbentas yra skirtas sorbuoti naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus, taip pat gali būti naudojamas įterpiant į dirvą. Sphag sorb yra gaminamas iš durpynų samanų kiminių. Tai ekologiškai švarus produktas, skirtas absorbuoti nuo vandens bei dirvožemio paviršių didelius pačių įvairiausių cheminių medžiagų kiekius. Net ir paliktas gamtoje pasižymi biodegraduojančiomis savybėmis. USVR-VIP – aktyvuotos anglies sorbentas. Ši medžiaga labai smulki, skirta sorbuoti teršalus tiek nuo vandens, tiek nuo dirvožemio paviršiaus. Belneftesorb-extra durpių pagrindu pagamintas sorbentas. Dėl gerų hidrofobinių savybių jis puikiai tinka surinkti teršalus nuo vandens paviršiaus. Kadangi medžiaga visiškai natūrali, surinkimo darbus galima vykdyti ir nuo dirvožemio paviršiaus [2 A, 5 A, 6 A].

2.3.1 TYRIMŲ REZULTATAI

Tyrimams buvo naudojami dviejų rūšių naftos produktai: benzinas ir dyzelinis kuras. Šių medžiagų patekimas į aplinką yra dažniausiai sutinkamas.

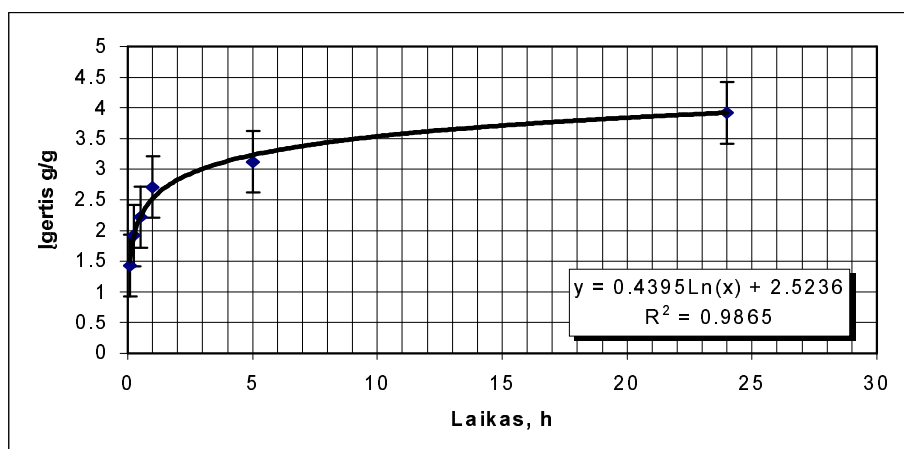
Eksperimentiniai duomenys leidžia teigti, jog didžiausią tankį turi sorbentas Qualisorb gold 628 – $0,4 \text{ g/cm}^3$. Tai apsprendžia šio sorbento kilmė – gaminamas iš gamtinio mineralinio diatomito ir kristalinio kvarco. Mineralinę šio sorbento kilmę rodo ir didžiausias sorbento dalelių tankis – $1,074 \text{ g/cm}^3$. Sorbentas Qualisorb gold 625 yra sudarytas iš gan stambių dalelių, kurių vidutinis medianinis diametras siekia 2 mm, todėl bendrasis poringumas ($V_{\text{porų}}/V_{\text{sorbento}}$) yra didelis – 0,628.

Eksperimentais nustatyta, jog mažiausią tankį turi sorbentas USVR-VIP – $0,0066 \text{ g/cm}^3$. Tai itin smulkus ir purus sorbentas, gaminamas iš aktyvuotos anglies. Šio sorbento dalelių smulkumas apsprendžia neaukštą sorbento poringumą – 0,356. [5 A].

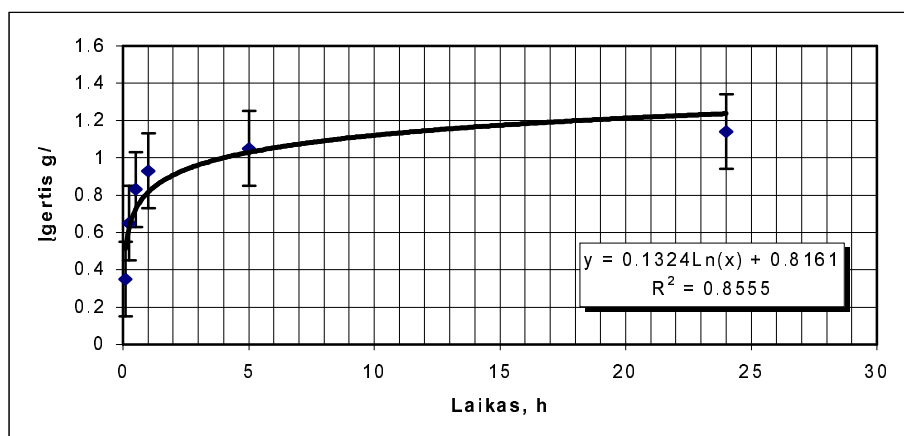
Sorbentai Sphag-sorb ir Belneftesorb extra turi panašų tankį – $0,199 \text{ g/cm}^3$ ir $0,254 \text{ g/cm}^3$. Sorbentas Sphag-sorb yra gaminamas iš pelkių samanų kiminų, o sorbentas Belneftesorb extra – iš durpių. Taigi pagal kilmę šie sorbentai artimi.

Surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus, svarbus sorbentą apibūdinantis rodiklis yra vandens įgeriamumas. Atliekamas eksperimentas, kuriuo siekiama patikrinti sorbento hidrofobines charakteristikas. Kuo medžiaga mažiau įgeria vandens, tuo geresnės jos panaudojimo, surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus, galimybės.

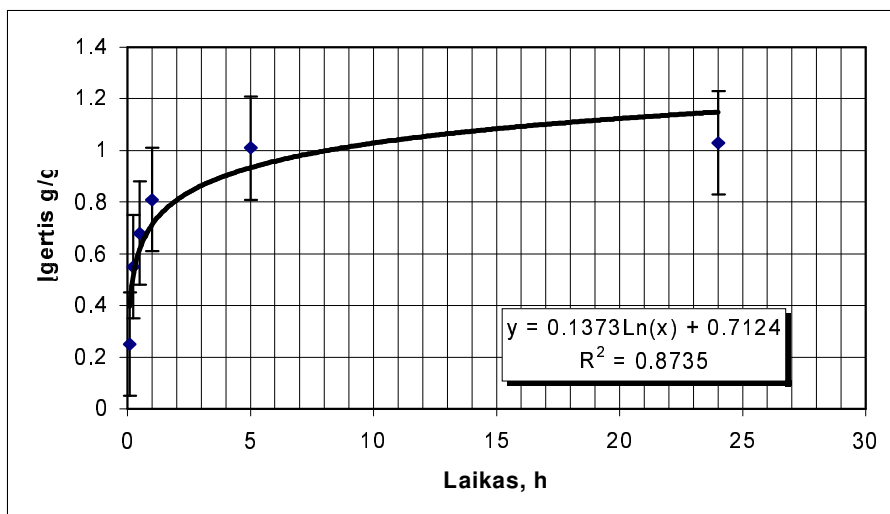
Eksperimento rezultatų grafiniai duomenys pateikti 2.5, 2.6 ir 2.7 pav. Grafikas atspindi vandenį sugėrusio sorbento masės santykį su sauso sorbento mase (g/g) laiko atžvilgiu. Sorbentas Qualisorb gold 628 nebuvo tirtas, kadangi jis skęsta vandenyje.



2.5 pav. Vandens įgerties priklausomybė nuo laiko (sorbentas Sphag-sorb)



2.6 pav. Vandens įgerties priklausomybė nuo laiko (sorbentas Belneftesorb extra)



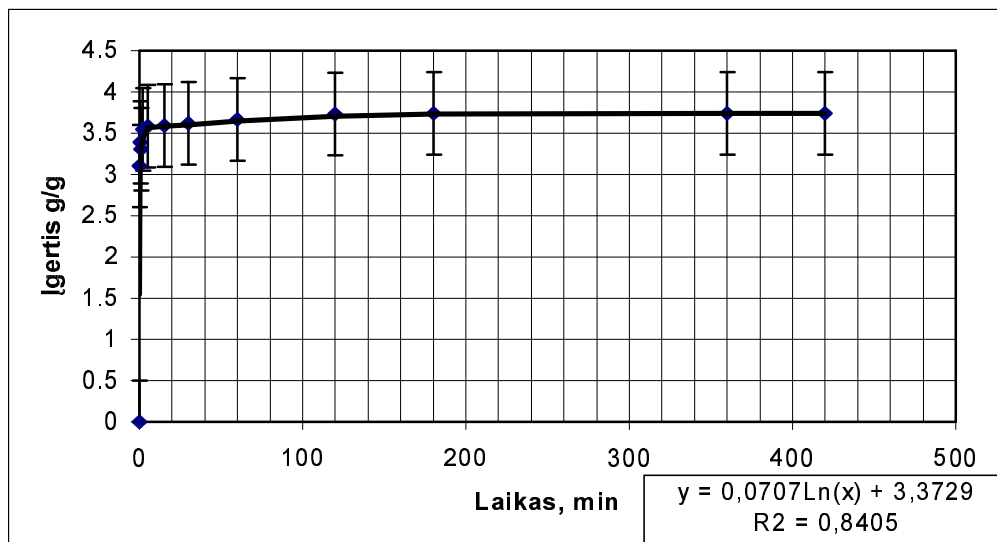
2.7 pav. Vandens įgerties priklausomybė nuo laiko (sorbentas USVR-VIP)

Iš grafikų matome, kad pradiniu laiko momentu iki 1 h sorbentų vandens įgeriamumas yra nedidelis: Belneftesorb extra – 0,8; USVR-VIP – 0,81; išskyrus Sphag-sorb – 2,5. Toliau šis procesas intensyvėja ir po 5 h pasiekia: Belneftesorb extra – 1,05; USVR-VIP – 1,01; o Sphag-sorb net 3,12. Nuo 5 h iki 24 h įgertis padidėja tik iki: Belneftesorb extra – 1,14; USVR-VIP – 1,03; Sphag-sorb – 3,92. Tai rodo jog sorbentai baigia įgerti vandenį savo išoriniu paviršiumi ir prasideda vidinė sorbcija. Mažas vandens įgeriamumas proceso pradžioje yra labai palankus, sorbuojant naftos produktus nuo vandens paviršiaus.

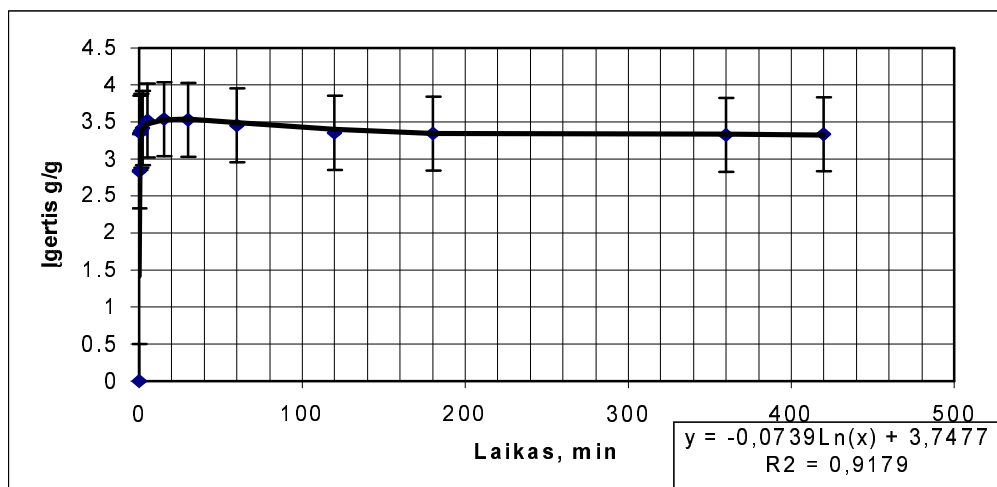
Neintensyvus vandens įgėrimas nuo 5 h iki 24 h yra labai palankus sorbuojant naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus, kadangi dažnai tokiais atvejais yra taikomas dirvos laistymas, siekiant iškelti naftos produktus į paviršių. Susigėrus vandeniui, naftos produktai lieka ant sorbento paviršiaus.

Tiriant dyzelinio kuro sugėrimą nuo vandens paviršiaus, pastebėta atvirkštinė vandens įgėčiai tendencija: eksperimento pradžioje stebima labai intensyvi sorbcija.

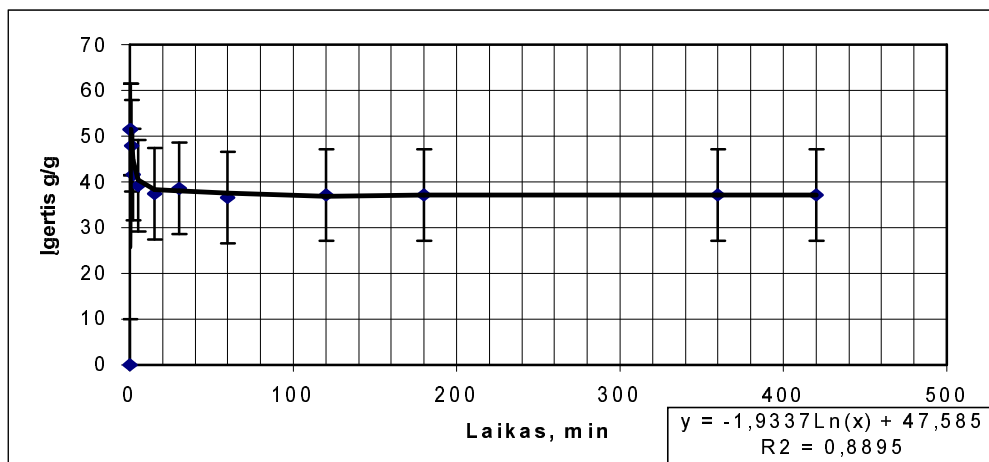
Ant vandens paviršiaus užpilama dyzelinio kuro, kurio tankis yra $0,82 \text{ g/cm}^3$. Sorbentas su sieteliu panardinamas į eksperimentinį tūrį ir stebimas naftos produkto įgėrimas. Eksperimento rezultatai pateikiami 2.8, 2.9 ir 2.10 pav. grafikais, kurie atspindi švaraus sorbento svorio santykį su dyzelinį kurą sugėrusio sorbento mase laiko atžvilgiu.



2.8 pav. Dizelinio kuro sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas Sphag-sorb)



2.9 pav. Dizelinio kuro sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas Belneftesorb extra)

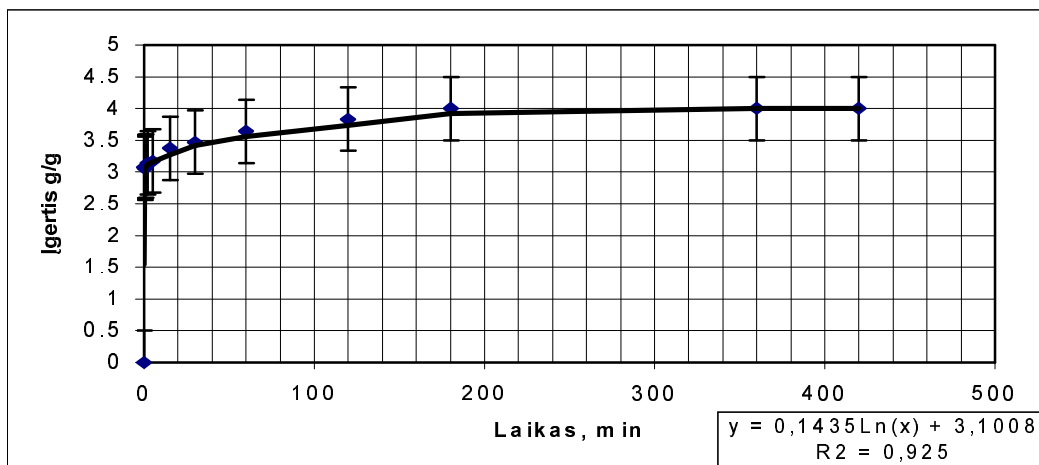


2.10 pav. Dizelinio kuro sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas USVR-VIP)

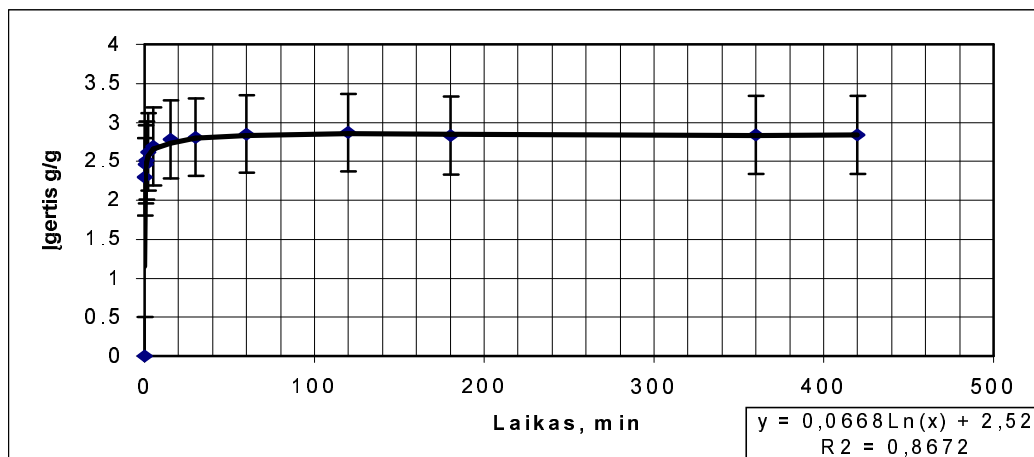
Dyzelinio kuro sugėrimas (g naftos produkto/ g sorbento) pačioje eksperimento pradžioje (15 min) yra lygus: Sphag-sorb – 3,1; Belneftesorb extra – 2,83; USVR-VIP – 51,4. Laikui bėgant šis sugėrimo koeficientas auga labai lėtai, o kai kuriais atvejais (USVR-VIP), net mažėja. Šį reiškinį galima paaiškinti tuo, jog dalis sorbento įgeria vandenį ir grimzta į dugną. Toliau įgeriamumas kinta labai nežymiai. Tai rodo vandens įgerties proceso pabaigą ir mikroporų išsijungimą į sorbcijos procesą. Maksimalus dyzelinio kuro sugėrimo koeficientas yra: Sphag-sorb – 5,5; Belneftesorb extra – 4,9; USVR-VIP – 55. Sorbuojant nuo vandens paviršiaus, sugėrimo koeficientai siekia: Sphag-sorb – 3,74; Belneftesorb extra – 3,54; USVR-VIP – 51,4; ir yra artimi maksimaliems. Tai rodo, jog sorbentai pasižymi geromis sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybėmis ir išnaudoja beveik visą savo sugėrimo galią.

Analizuojant benzino sugėrimą nuo vandens paviršiaus, pastebimos panašios tendencijos, kaip ir dyzelinio kuro atveju (2.11–2.13 pav.). Koreliacijos koeficientas tarp dyzelinio kuro ir benzino sugerties duomenų yra aukštas – 0,97.

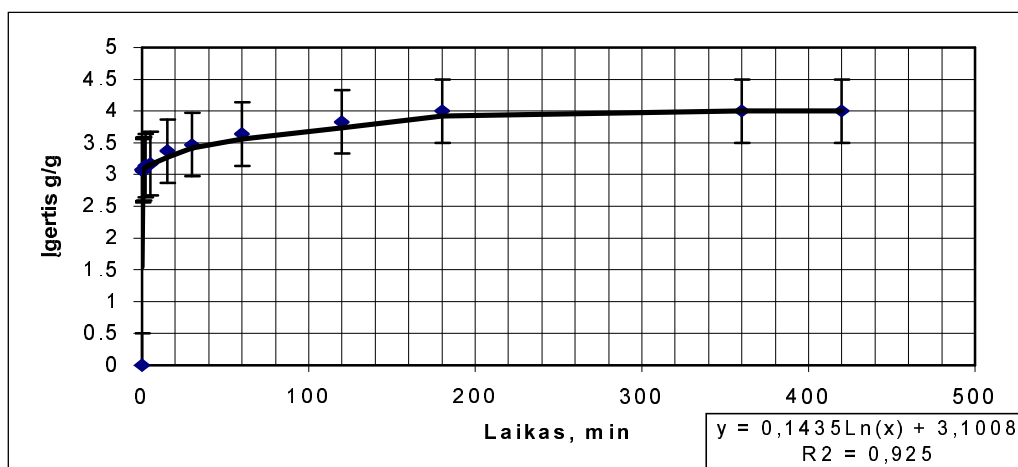
Ant vandens paviršiaus užpilama benzino, kurio tankis yra $0,736\text{g/cm}^3$. Užpilamo sluoksnio storis apie 5 mm. Sorbentas su sieteliu panardinamas į eksperimentinį tūrį ir stebimas naftos produkto įgėrimas. Eksperimento rezultatai pateikiami grafikais, kurie atspindi švaraus sorbento svorio santykį su benzina sugėrusio sorbento mase laiko atžvilgiu.



2.11 pav. Benzino sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas Sphag-sorb)



2.12 pav. Benzino sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas Belneftesorb extra)



2.13 pav. Benzino sugėrimo priklausomybė nuo laiko (sorbentas USVR-VIP)

Benzino sugėrimas (g naftos produkto/ g sorbento) pačioje eksperimento pradžioje (15 min) yra lygus: Sphag-sorb – 3,08; Belneftesorb extra – 2,3; USVR-VIP – 47,8. Laikui bėgant šis sugėrimo koeficientas auga labai lėtai. Šį reiškinį galima paaiškinti tuo, jog dalis sorbento įgeria vandenį ir grimzta į dugną. Toliau įgeriamumas kinta labai nežymiai. Tai rodo vandens įgerties proceso pabaigą ir mikroporų įsijungimą į sorbcijos procesą.

Maksimalus benzino sugėrimo koeficientas yra: Sphag-sorb – 5,6; Belneftesorb extra – 4,4; USVR-VIP – 60. Sorbuojant nuo vandens paviršiaus, sugėrimo koeficientai siekia: Sphag-sorb – 4,0; Belneftesorb extra – 2,84; USVR-VIP – 51,6; ir yra artimi maksimaliems. Tai rodo, jog sorbentai pasižymi geromis sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybėmis ir išnaudoja beveik visą savo sugėrimo galią.

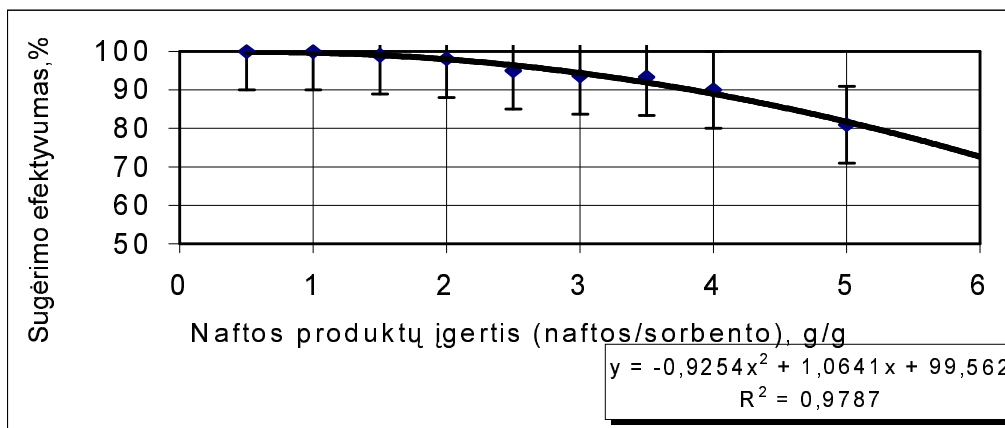
Pilnutinė įgertis apibūdina maksimalų naftos produktų kiekį, kurį gali sugerti biosorbento svorio vienetas. Šis biosorbentus apibūdinantis rodiklis yra svarbus nustatant minimalų sorbuojančios medžiagos kiekį, būtiną tam tikram naftos produktų kiekiui sugerti.

Eksperimentas atliekamas patalpinant biuretę į eksperimentinį indą, pripildytą biosorbento. Tai daroma tam, kad sotinimas vyktų iš apačios ir visas biosorbento porose esantis oras būtų išstumiamas į viršų. Prisotinimas naftos produktais nutraukiamas tada, kai ant sorbento paviršiaus pasirodo plona naftos produktų plėvelė.

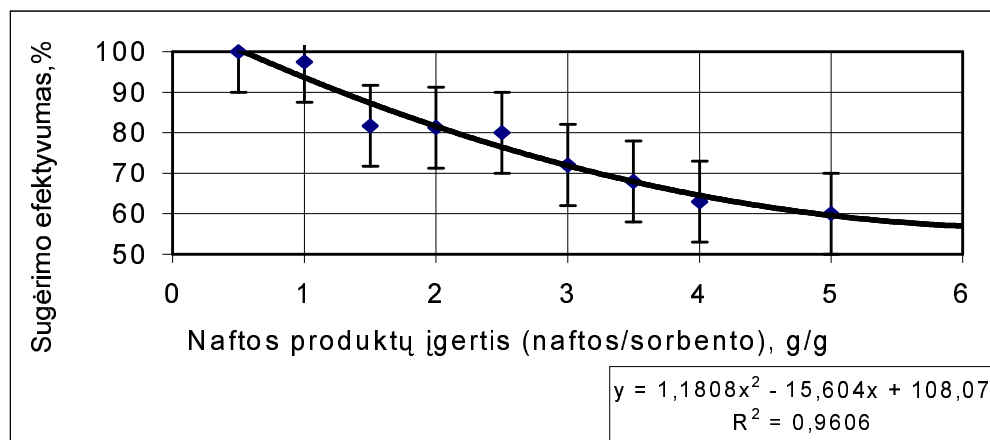
Maksimali SPAG SORB dyzelio įgertis yra 5,5 g/g (g naftos produktų / g sorbento), o benzino – 5,6 g/g. Maksimali Qualisorb gold 625 dyzelio įgertis yra 1,44 g/g, o benzino – 1,50 g/g. Maksimali Belneftesorb-extra dyzelio įgertis yra 4,9 g/g, o benzino – 4,4 g/g. Maksimali USVR-VIP dyzelio įgertis yra 55 g/g, o benzino – 60 g/g. Didelė sorbento USVR-VIP maksimali įgertis yra sąlygojama labai mažo sorbento tankio – 0,006 g/cm³. O tai reiškia, jog 1 g sorbento užima 166,7 cm³, tuo tarpu 1 g sorbento Sphag-sorb tik 5,0 cm³.

Surenkant naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus didelę reikšmę turi liekamoji sorbuojamos medžiagos dalis, kuri nesusigeria į sorbentą ir lieka ant dirvožemio paviršiaus. Eksperimentiniai liekamosios naftos produktų dalies įvertinimo duomenys pateikti 2.14–2.17 paveiksluose.

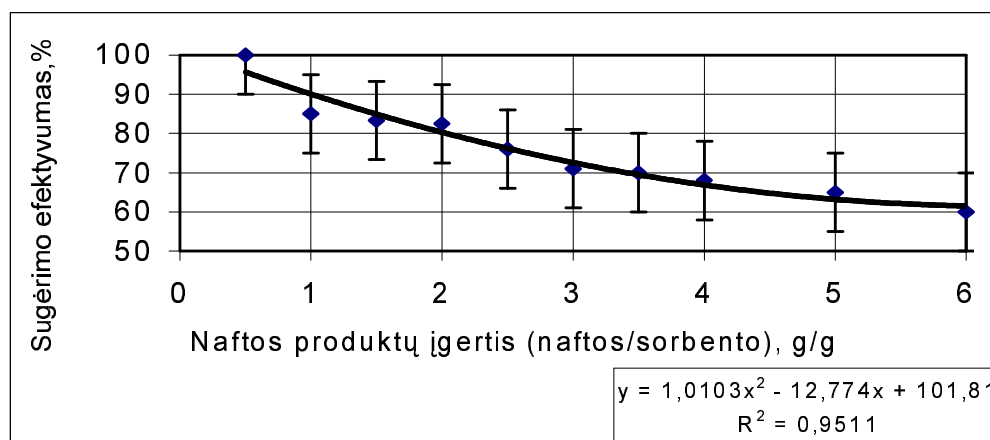
Eksperimentas yra atliekamas ant lygaus paviršiaus užpilant tam tikrą naftos produktų kiekį, kurį sorbuoja sorbentas. Mentelė surinkus sorbentą, svoriniu metodu įvertinamas ant stiklo paviršiaus likęs naftos produktų kiekis.



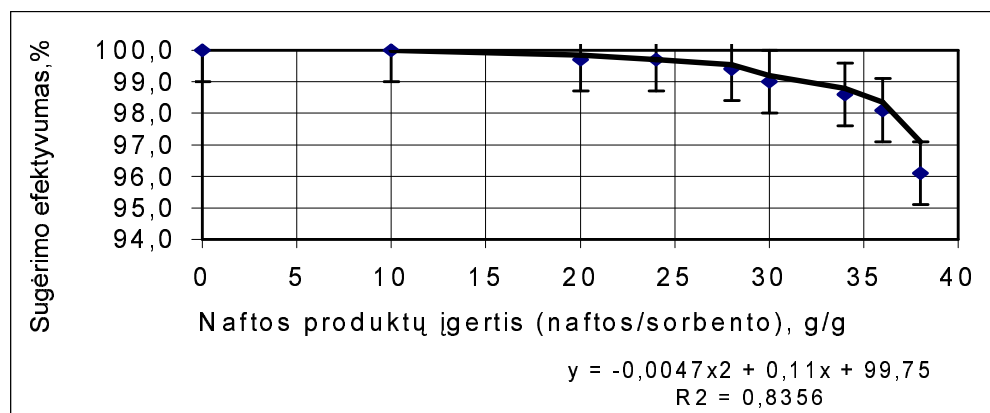
2.14 pav. Sugėrimo nuo lygaus paviršiaus efektyvumo priklausomybė nuo įgerties dydžio (sorbentas Sphag-sorb)



2.15 pav. Sugėrimo nuo lygaus paviršiaus efektyvumo priklausomybė nuo įgerties dydžio (sorbentas Qualisorb gold 628)



2.16 pav. Sugėrimo nuo lygaus paviršiaus efektyvumo priklausomybė nuo įgerties dydžio (sorbentas Belneftesorb extra)



2.17 pav. Sugėrimo nuo lygaus paviršiaus efektyvumo priklausomybė nuo įgerties dydžio (sorbentas USVR-VIP)

Pagal pateiktus grafike duomenis matome, kad sugėrimo efektyvumas iki įgerties, lygios Sphag-sorb – 4,0; Qualisorb gold 625 – 1,0; Belneftesorb extra – 1,0; USVR-VIP – 38,0; (g naftos produkto / g sorbento), beveik nekinta ir yra labai aukštas – beveik 100 %. Tačiau padidėjus įgerčiai sulaikymo efektyvumas žymiai krinta ir yra mažesnis už 95 %. Tai rodo, kad iki įgerties sorbente Sphag-sorb – 4,0; Qualisorb gold 625 – 1,5; Belneftesorb extra – 1,0; USVR-VIP – 38,0; vyksta intensyvi sorbcija ant sorbento paviršiaus (išorinė sorbcija). Vidinei sorbcijai (mikroporų) sąlygos šiuo atveju nepalankios dėl mažo sąlyčio paviršiaus. Sugėrimas vyksta tik nuo vienos plokštumos, tuo tarpu tiriant pilnutinį įgeriamumą bei sugėrimą nuo vandens paviršiaus, sąlytis vyksta visomis kryptimis, nes sorbentas panardinamas į naftos produktą.

Pagal pateiktus duomenis matome, jog didžiausią tankį turi sorbentas Qualisorb gold 625. Tai apsprendžia šio sorbento kilmę - gaminamas iš gamtinio mineralinio diatonito ir kristalinio kvarco. Mineralinę šio sorbento kilmę rodo ir didžiausias sorbento dalelių tankis – $1,074 \text{ g/cm}^3$. Mažiausią tankį turi sorbentas USVR-VIP – $0,0066 \text{ g/cm}^3$. Tai itin smulkus ir purus sorbentas, gaminamas iš aktyvuotos anglies. Sorbentai Sphag-sorb ir Belneftesorb extra turi panašų tankį – $0,199 \text{ g/cm}^3$ ir $0,254 \text{ g/cm}^3$. Sorbentas Sphag-sorb yra gaminamas iš pelkių samanų kiminių, o sorbentas Belneftesorb extra – iš durpių. Taigi pagal kilmę šie sorbentai artimi.

Mažiausiai vandens įgeria sorbentas USVR-VIP – 1,01, daugiausiai Sphag-sorb – 3,92.

Tiriant dyzelinio kuro sugėrimą nuo vandens paviršiaus, pastebima atvirkštinė vandens įgerčiai tendencija : eksperimento pradžioje stebima labai intensyvi sorbcija. Didžiausias dyzelinio kuro sugeriamumas (g naftos produkto/ g sorbento) yra USVR-VIP – 51,4. Sorbentų Sphag-sorb ir; Belneftesorb extra įgerties koeficientai panašūs – 3,74 ir 3,54.

Analizuojant benzino sugėrimą nuo vandens paviršiaus, pastebimos panašios tendencijos, kaip ir dyzelinio kuro atveju. Didžiausias benzino sugeriamumas (g naftos produkto/ g sorbento) yra USVR-VIP – 51,6. Sphag-sorb – 4,00 ir yra didesnis nei Belneftesorb extra – 2,84.

Didžiausia maksimali dyzelio įgertis yra USVR-VIP – 55 g/g (g naftos produkto / g sorbento), o benzino – 60 g/g.

Sorbento SPAG SORB maksimali dyzelio įgertis yra 5,5 g/g, o benzino – 5,6 g/g ir yra aukštesnė nei sorbento Belneftesorb-extra – dyzelio įgertis 4,9 g/g, o benzino –

4,4 g/g. Mažiausia maksimali įgertis yra sorbento Qualisorb gold 625 dyzelio – 1,44 g/g, o benzino – 1,50 g/g.

Didelė sorbento USVR-VIP maksimali įgertis yra sąlygojama labai mažo sorbento tankio – 0,006 g/cm³. O tai reiškia jog 1 g sorbento užima 166,7 cm³, tuo tarpu 1 g sorbento Sphag-sorb tik 5,0 cm³.

Efektyviausiai nuo lygaus paviršiaus naftos produktus surenka sorbentas USVR-VIP – esant įgerčiai 38,0 g/g sugėrimo efektyvumas siekia 95 %. Aukštas sugėrimo efektyvumas yra ir sorbento Sphag-sorb – esant įgerčiai 3.50 g/g, sugėrimo efektyvumas siekia 95 %.

2.4 BIOSORBENTŲ, PAGAMINTŲ IŠ VIETINIŲ ŽALIAVŲ, TYRIMAI

Patekus naftos produktams į aplinką, pirmiausia vykdoma teršalų lokalizacija. Tai atliekama sorbentų pagalba. Daugeliu atvejų prioritetą yra teikiamas sintetiniams sorbentams (jie pasižymi geresnėmis sorbcinėmis savybėmis bei potencialiomis pakartotino naudojimo galimybėmis, lyginant su natūraliais gamtiniais sorbentais), tačiau reikia nepamiršti ir to, jog sorbentai privalo atitikti aplinkosauginius reikalavimus. Jie turi būti lengvai surenkami, netoksiški, nedarantys žalos aplinkai, biodegraduojantys, su perspektyviomis utilizacijos galimybėmis. Būtent šiuos reikalavimus atitinka biosorbentai, gaminami iš natūralių gamtinių medžiagų [3 A, 5 A].

Kaip potencialiai tinkamas biosorbentų gamybai galima būtų siūlyti šias natūralias augalinės kilmės medžiagas: samanas-kiminius (smailialapis kiminas), kerpes (elninė šiurė) ir augalines atliekas (spalvai su pakulomis).

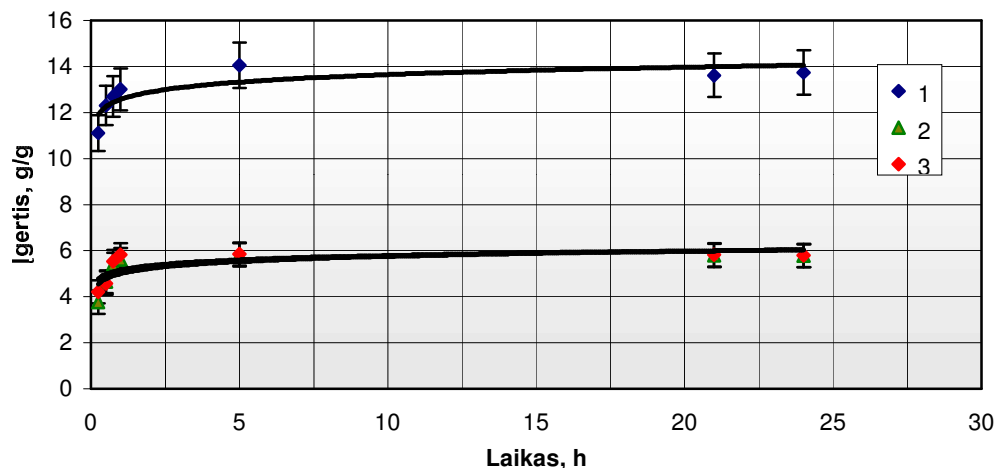
2.4.1 TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

Eksperimentiniai tyrimai atlikti 2003 m. vasario–balandžio mėnesiais. Tyrimų metu temperatūra buvo apie 18 °C, santykinė drėgmė – 65 % [3 A].

Tyrimams buvo naudoti dviejų rūšių naftos produktai – dyzelinis kuras ir benzinas (šių medžiagų į aplinką patenka dažniausiai).

Surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus, svarbus sorbentą apibūdinantis rodiklis yra vandens įgertis. Kuo medžiaga įgeria mažiau vandens, tuo geresnės jos panaudojimo galimybės surinkti naftos produktus nuo vandens paviršiaus.

Vandens įgerties tyrimo metu gauti eksperimento rezultatai pateikiami 2.18 paveiksle.



2.18 pav. Vandens įgerties priklausomybė nuo laiko: 1 – smailialapis kiminas, 2 – elninė šiurė, 3 – spaliai

Kaip matyti iš pateiktų grafikų, vandens įgertis pradiniu laiko momentu nėra labai didelė: elninė šiurė – 3,8 g/g; spaliai – 4,1 g/g; išskyrus kiminus – 11,0 g/g. Laikui bėgant vandens įgėrimo procesas intensyvėja ir po 5 h pasiekia maksimalią reikšmę: kiminai – 14,0 g/g; elninė šiurė – 5,8 g/g; spaliai – 5,9 g/g. Nuo 5h iki 24 h procesas pamažu stabilizuojasi, ir vandens įgerties dydis beveik nebekinta.

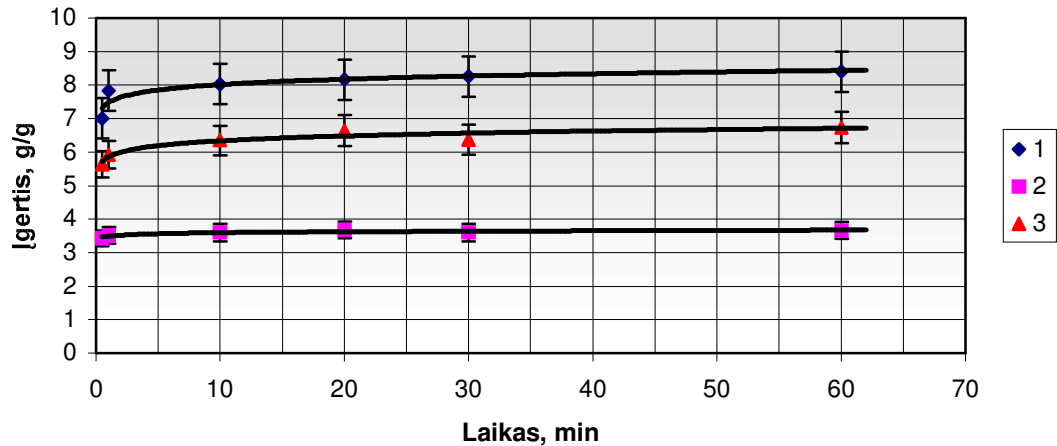
Analizuojant gautus eksperimento rezultatus, konstatuojama gana didelė sorbentų vandens įgertis. Tai yra sąlygojama tiriamų sorbentų auglinės kilmės, t. y. jų baltyminės struktūros. Ši tendencija ypatingai ryški eksperimentuojant su samanomis bei kerpėmis (baltymų molekulės prisijungia OH⁻ grupę ir vyksta sorbentų brinkimas). Taigi sorbentai vandenį ne tik adsorbuoja ant savo paviršiaus, bet kartu vyksta ir vandens absorbcija.

Mažesnis vandens įgeriamumas proceso pradžioje yra palankus sorbuojant naftos produktus nuo vandens paviršiaus.

Neintensyvus vandens įgėrimas nuo 5 h iki 24 h labai palankus sorbuojant naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus, nes dažnai tokiais atvejais yra taikomas dirvos laistymas, siekiant iškelti naftos produktus į paviršių. Susigėrus vandeniui, naftos produktai lieka ant sorbento paviršiaus.

Analizuojant visų trijų sorbentų dyzelinio kuro sugėrimą nuo vandens paviršiaus (2.19 pav.), matyti bendra tendencija – labai intensyvus dyzelinio kuro įgėrimas proceso

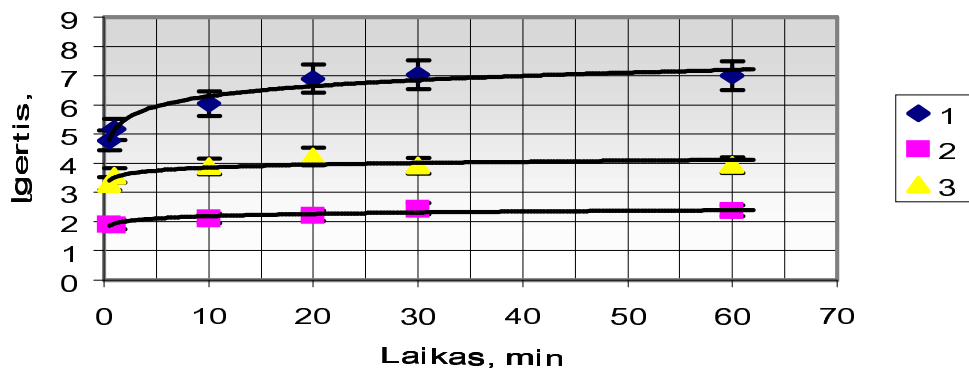
pradžioje. Prabėgus 10 min nuo sorbentų paskleidimo ant vandens paviršiaus, dyzelinio kuro įgertis beveik nebekinta ir pasiekia tokias reikšmes: kiminai – 8,4 g/g; elninė šiurė – 3,7 g/g; spaliai – 6,9 g/g.



2.19 pav. Dyzelinio kuro sugėrimo priklausomybė nuo laiko: 1 – smailialapis kiminas, 2 – elninė šiurė, 3 – spaliai

Analizuojant benzino sugėrimą nuo vandens paviršiaus, pastebima panaši tendencija, kaip ir dyzelinio kuro atveju. Tačiau, kaip matyti iš 2.20 paveikslo, šiuo atveju stebimas intensyvesnis įgerties didėjimas laiko eigoje (ypač kiminų).

Proceso pradžioje (iki 1 min) užfiksuota tokia benzino įgertis: kiminai – 5,1 g/g; elninė šiurė – 1,9 g/g; spaliai – 3,6 g/g. Prabėgus 1 h nuo eksperimento pradžios, sorbentai atitinkamai įgėrė: kiminai – 7,0 g/g; elninė šiurė – 2,4 g/g; spaliai – 4,0 g/g.

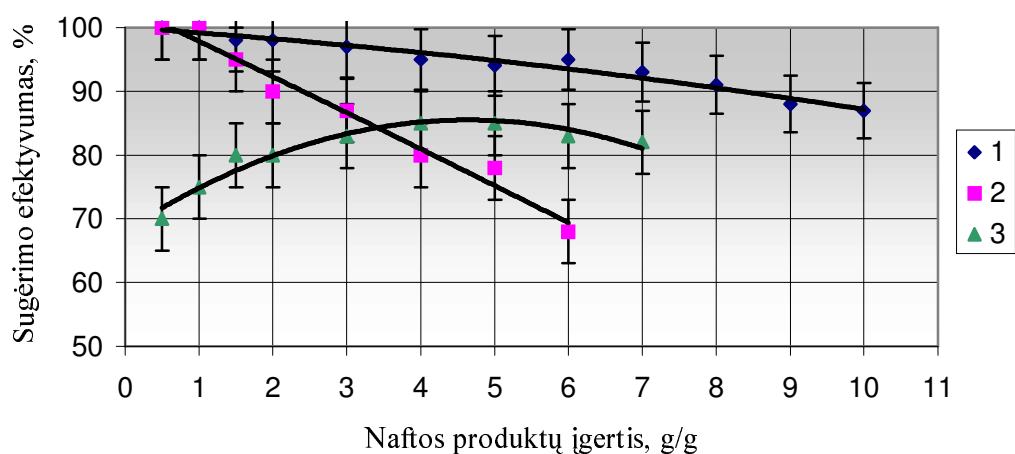


2.20 pav. Benzino sugėrimo priklausomybė nuo laiko: 1 – smailialapis kiminas, 2 – elninė šiurė, 3 – spaliai

Kaip matyti iš eksperimentų rezultatų, visų trijų sorbentų benzino įgertis yra mažesnė nei dyzelinio kuro. Tai paaiškinama tuo, jog klampesni naftos produktai ant sorbento paviršiaus adsorbuojami žymiai lengviau nei skystesni.

Maksimali samanų kiminų dyzelinio kuro įgertis yra 9,9 g/g (g dyzelio/ g sorbento), o benzino – 7,9 g/g. Maksimali elninės šiurės dyzelinio kuro įgertis yra 2,53 g/g , o benzino – 2,42 g/g. Maksimali spalių dyzelinio kuro įgertis yra 7,1 g/g , o benzino – 4,7 g/g. Kaip matyti iš pateiktų grafikų, naftos produktų įgertis nuo vandens paviršiaus yra gana artima maksimaliai įgerčiai. Tai rodo geras biosorbentų sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybes.

Valant naftos produktus nuo dirvos paviršiaus, didelę reikšmę turi liekamoji sorbuojamos medžiagos dalis, kuri nesusigeria į sorbentą ir lieka ant dirvožemio paviršiaus. Eksperimentiniai liekamosios naftos produktų dalies įvertinimo duomenys pateikiami 2.21 paveiksle.



2.21 pav. Naftos produktų sugėrimo nuo lygaus paviršiaus efektyvumas:
1 – smailialapis kiminas, 2 – elninė šiurė, 3 – spaliai

Iš pateiktų kreivių matyti, jog visų trijų biosorbentų naftos produktų įgerties efektyvumas yra labai skirtingas. Iš 2.21 grafiko matome, kad samanų kiminų sugėrimo efektyvumas iki įgerties, lygios 2 g/g (g naftos/ 1g sorbento), yra labai didelis – beveik 100 proc. Didinant naftos produktų kiekį, įgerties efektyvumas po truputį mažėja (padidėjus įgerčiai iki 7 g/g , sugėrimo efektyvumas nebeviršija 93 proc.).

Tuo tarpu analizuodami elninės šiurės sugėrimo efektyvumą, pastebime gana staigų jo mažėjimą, nežymiai padidinus naftos produktų įgertį. Naftos produktų įgerčiai padidėjus iki 6 g/g, šio sorbento sugėrimo efektyvumas tesiekia vos 69 proc.

Kaip matyti iš 2.21 kreivės, spalių-pakulų sugėrimo efektyvumas labai skiriasi nuo pirmųjų dviejų sorbentų. Čia stebima atvirkštinė sugėrimo efektyvumo tendencija - didėjant naftos produktų įgerčiai, kartu didėja ir sugėrimo efektyvumas (esant įgerčiai 4 g/g, efektyvumas yra didžiausias ir siekia 85 proc.). Naftos produktų įgertį padidinus dar labiau, sugėrimo efektyvumas palaipsniui pradeda mažėti. Šį reiškinį galima aiškinti tuo, jog dėl mažo minėto sorbento savitojo paviršiaus ir pluoštinės struktūros yra nedidelis sorbento kontakto su eksperimentiniu (lygiu) paviršiumi plotas. Įgėrus naftos produktų, sorbentas drėksta, ir tuo pačiu gerėja sąlytis su eksperimentiniu paviršiumi.

Bandymo rezultatai leidžia daryti prielaidą, jog spalių sorbentas ne itin tinka naftos produktų sorbavimui nuo dirvožemio paviršiaus.

2.5 IŠVADOS

1. Nustatyta, kad didžiausią tankį turi sorbentas Qualisorb gold 625 – 0,4 g/cm³, mažiausią sorbentas USVR-VIP – 0,0066 g/cm³. Sorbentai Sphag-sorb ir Belneftesorb extra turi panašų tankį – 0,199 g/cm³ ir 0,254 g/cm³. Šių sorbentų tankio panašumą apsprendžia panaši medžiagų kilmė.
2. Eksperimentiniai duomenys rodo, jog mažiausiai vandens įgeria sorbentas USVR-VIP – 1,01 g/g, daugiausiai Sphag-sorb – 3,92 g/g.
3. Nustatyta, kad didžiausias dyzelinio kuro sugeriamumas (g naftos produkto/ g sorbento) yra USVR-VIP - 51,4 g/g. Sorbentų Sphag-sorb ir; Belneftesorb extra įgertis panaši – 3,74 g/g ir 3,54 g/g.
4. Didžiausias benzino sugeriamumas (g naftos produkto/ g sorbento) yra USVR-VIP – 51,6 g/g. Sphag-sorb – 4,00 g/g ir yra didesnis nei Belneftesorb extra – 2,84 g/g.
5. Didelė sorbento USVR-VIP maksimali įgertis yra sąlygojama labai mažu sorbento tankiu – 0,006 g/cm³. O tai reiškia, jog 1 g sorbento užima 166,7 cm³, tuo tarpu 1 g sorbento Sphag-sorb tik 5,0 cm³.
6. Vandens įgerties eksperimento duomenys rodo, jog analizuojami biosorbentai (samanų kiminai, elninė šiurė, spalčių-pakulų mišinys) pasižymi gana aukšta vandens įgertimi. Maksimali vandens įgertis: samanų kiminai – 14,0 g/g; elninė šiurė – 5,8 g/g; spalčių-pakulų mišinys – 5,9 g/g.
7. Maksimali samanų kiminų dyzelinio kuro įgertis yra 9,9 g/g, o benzino – 7,9 g/g, elninės šiurės dyzelinio kuro įgertis yra 2,53 g/g, o benzino – 2,42 g/g, spalčių-pakulų dyzelinio kuro įgertis yra 7,1 g/g, o benzino – 4,7 g/g.
8. Didesnė biosorbentų dyzelinio kuro įgertis, lyginant su benzinu paaiškinama tuo, jog klampesni naftos produktai ant sorbento paviršiaus adsorbuojami žymiai lengviau nei skystesni.
9. Eksperimentiškai ištyrus tris augalines žaliavas, potencialiai tinkamas biosorbentų gamybai (samanų kiminai, elninė šiurė, spalčių-pakulų mišinys), matyti, jog geriausiomis naftos produktų sorbeijos savybėmis pasižymi samanų kiminai.

3. BIOSORBENTO FRAKCIJOS ĮTAKA SORBCIJOS PROCESUI

3.1 ĮVADAS

Nagrinėjant sorbuojančias medžiagas (sorbentus) pastebėta, kad nemažos reikšmės sorbcijos efektyvumui turi sorbento dalelių dydis. Siekiant detaliau paanalizuoti sorbento frakcijos įtaką naftos produktų sorbcinei gebai, būtina atlikti eksperimentus su skirtingo dalelių dydžio sorbuojančiomis medžiagomis.

Norint gauti skirtingų frakcijų medžiagas, dažnai yra atliekamas žaliavų smulkinimas. Pramonėje žaliavos smulkinamos tam, kad būtų galima geriau suvienodinti pradinių žaliavų mineralinę ir cheminę sudėtį, fizikines bei mechanines savybes, drėgnį, o taip pat tam, kad, smulkinimo metu padidinus dalelių savitąjį paviršių, greičiau ir pilniau technologinio proceso metu vyktų cheminės reakcijos. Kai kuriais atvejais susmulkinus žaliavas galima pakeisti net cheminių reakcijų pobūdį, jų mechanizmą bei gauto produkto mineralinę sudėtį.

3.2 TYRIMŲ METODIKA

Vienas iš svarbiausių smulkinimo proceso rodiklių yra susmulkinimo laipsnis i , t. y. pradinių medžiagų gabalų dydžio (dalelių vidutinio skersmens) D santykis su susmulkintos medžiagos dalelių vidutiniu skersmeniu d :

$$i = \frac{D}{d}. \quad (3.1)$$

Nustatant susmulkinimo laipsnį i smulkioms medžiagoms, vidutinis dalelių skersmuo prieš ir po smulkinimo apskaičiuojamas suskirsčius smulkinamą ir susmulkintą medžiagą į atskiras frakcijas pagal dalelių dydį sietų rinkiniais su mažėjančiais akelių dydžiais. Kiekvienai ant sieto likusiai frakcijai nustatomas vidutinis dalelių dydis:

$$d_{vid.(1÷n)} = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (3.2)$$

čia: d_1 – didžiausias frakcijos dalelių dydis mm (jis atitinka virš frakcijos esančio sieto akelių skersmenį arba mažesnės ilgį);

d_2 – mažiausias frakcijos dalelių dydis mm (jis atitinka sieto, ant kurio surinkta frakcija, akelių skersmenį arba kraštinės ilgį).

Nustačius atskirų frakcijų vidutinius dalelių dydžius apskaičiuojamas sijoamos medžiagos (įvairaus dydžio dalelių mišinio) dalelių vidutinis skersmuo:

$$d_{vid.(mis)} = \frac{d_{vid.1} \cdot a_1 + d_{vid.2} \cdot a_2 + \dots + d_{vid.n} \cdot a_n}{a_1 + a_2 + \dots + a_i + \dots + a_n}, \quad (3.3)$$

čia: $a_1, a_2, \dots, a_n$ – kiekvienos frakcijos dalinis likutis ant sieto, %.

$$a_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100, \quad (3.4)$$

čia: m_i – likučio ant atskiros sieto masė, g;

m – bendra sijotos medžiagos masė, g.

Smulkinant medžiagą, t. y. mažėjant jos frakcijai, didėja dalelių savitasis paviršius, medžiagos tankis, o tuo pačiu kinta ir poringumas. Nagrinėjant sorbuojančias medžiagas (sorbentus) matyti, jog tai turi tiesioginės įtakos sorbcijos procesui, jo efektyvumui.

Siekiant ištirti, kokią įtaką naftos produktų sorbcinei gebai turi samanų kiminų biosorbento dalelių stambumas, anksčiau nagrinėti eksperimentai atlikti su skirtingų frakcijų samanomis:

- vidutinis biosorbento dalelių dydis (3–5) mm;
- biosorbento dalelių dydis iki 1 mm.

3.3 TYRIMŲ REZULTATAI

Sorbento fizikinių parametrų tyrimo duomenys pateikiami 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Sorbento fizikiniai parametrai

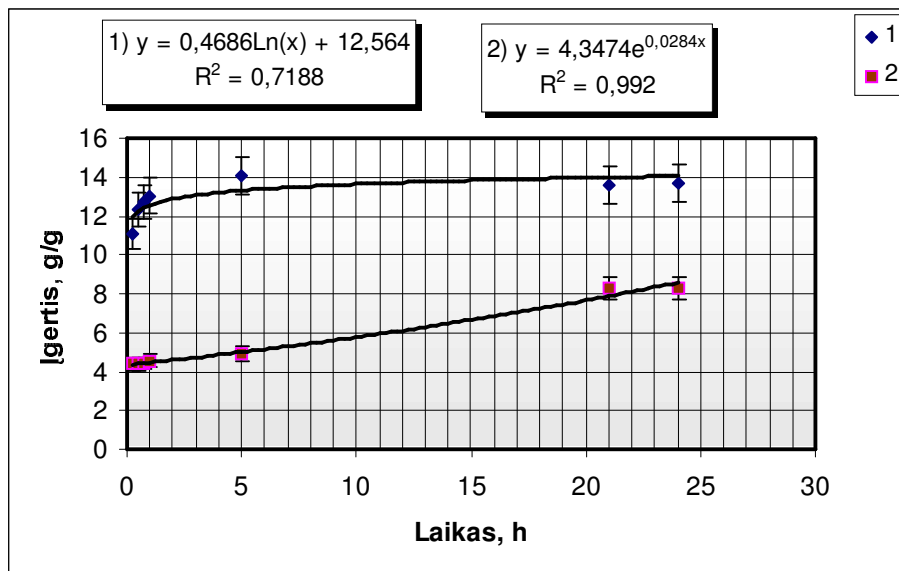
Sorbentas	Sorbento tankis ρ_d , g/cm^3	Įsotinto sorbento tankis ρ_{sot} , g/cm^3	Sorbento dalelių tankis ρ_s , g/cm^3	Bendrasis poringumas
Samanų kiminai ¹	0,077	0,956	0,636	0,879
Samanų kiminai ²	0,124	0,942	0,681	0,82

Pastaba: 1 – biosorbento dalelių dydis (3–5) mm; 2 – biosorbento dalelių dydis iki 1 mm.

Atlikti fizikinių parametrų tyrimai rodo, jog smulkesnių samanų kiminų tankis yra didesnis, lyginant su stambesnės frakcijos samanomis. Dėl to sumažėja smulkesnės frakcijos biosorbento bendrasis poringumas (10 % mažesnis palyginus su stambesnės frakcijos samanomis).

Vandens įgertis

Vandens įgerties eksperimentų rezultatai pateikiami 3.1 paveiksle.



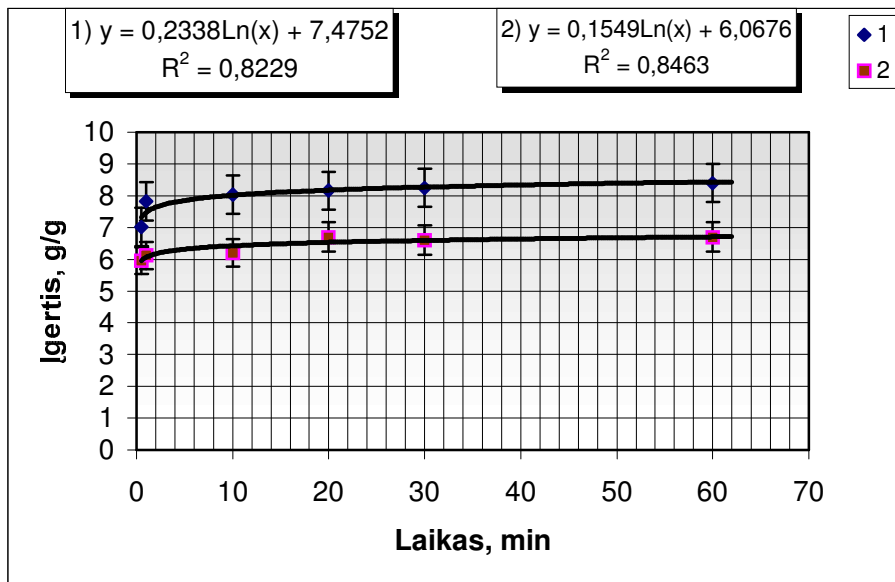
3.1 pav. Vandens įgerties priklausomybė nuo laiko: **1** – samanų kiminai, kurių vidutinis dalelių dydis (3–5) mm; **2** – samanų kiminai, kurių dalelių dydis iki 1 mm

Iš gautų eksperimentų rezultatų matyti, kad sorbentų dalelių dydis turi nemažos įtakos sorbentų vandens įgerčiai. Eksperimentuojant su smulkesnės frakcijos biosorbentu stebimas intensyvesnis įgerties didėjimas laiko eigoje, lyginant su stambesnės frakcijos sorbentu. Tačiau vandens įgerties eksperimento pradžioje intensyvesniu vandens įgerties kitimu pasižymi 1-ojo tipo sorbentas (nuo 11 g/g proceso pradžioje iki 14 g/g, praėjus 5 h nuo sorbento paskleidimo). 2-ojo tipo sorbento vandens įgertis eksperimento pradžioje siekia 4,4 g/g ir per 5 h padidėja gana nežymiai – iki 4,8 g/g. Bet laiko tarpe nuo 5 h iki 24 h minėto sorbento vandens įgertis išauga net 75 % ir siekia 8,4 g/g.

Kaip matyti iš pateiktų grafikų, smulkesnės frakcijos samanos vandens įgeria mažiau, nei stambesnės. Tai žymia dalimi lemia mažesnis šio sorbento poringumas, t.y. didesnis tankis. Be to, mažesnę įgertį gali sąlygoti smulkesnio sorbento skendimas

eksperimento metu bei gana keblus jo surinkimas (dalis vandens sugėrusio sorbento liko neįvertinta).

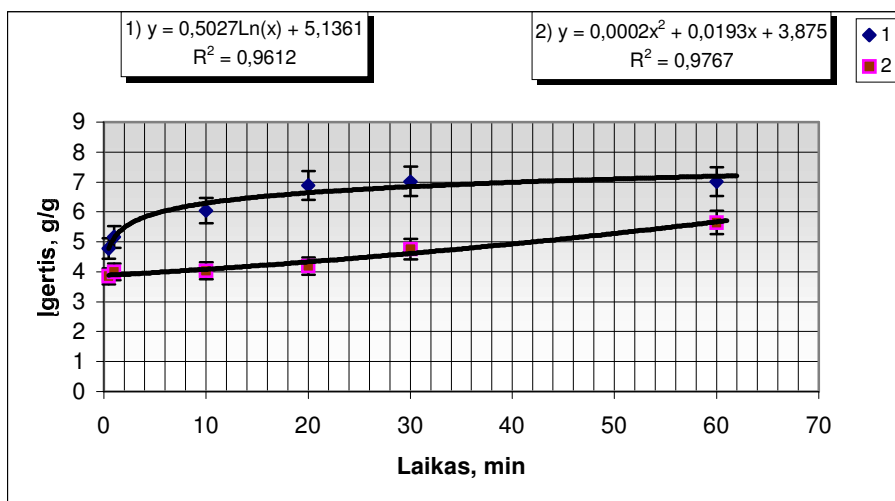
Naftos produktų sorbcija nuo vandens paviršiaus



3.2 pav. Dyzelinio kuro (dyzelino) įgerties priklausomybė nuo laiko: **1** – samanų kiminai, kurių vidutinis dalelių dydis (3–5) mm; **2** – samanų kiminai, kurių dalelių dydis iki 1 mm

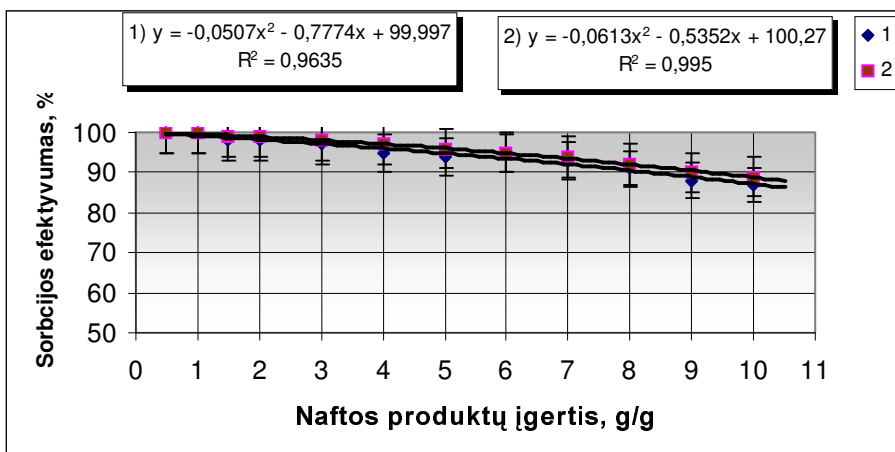
3.2 paveiksle pateikiami dyzelinio kuro sorbcijos nuo vandens paviršiaus eksperimento rezultatai. Kaip matyti iš gautų kreivių, abiejų frakcijų sorbentų dyzelinio kuro sorbcijos dėsningumas yra vienodas. Stebimas nežymus įgerties kitimas laiko eigoje. Kaip ir vandens įgerties atveju, 1-ojo tipo sorbentas pasižymi efektyvesnėmis sorbcinėmis galimybėmis. Šio sorbento dyzelinio kuro įgertis 25 % didesnė, nei smulkesnės frakcijos.

Analizuojant abiejų sorbentų benzino sorbciją nuo vandens paviršiaus (3.3 pav.), matyti bendra tendencija – įgertis laikui bėgant gana sparčiai didėja. Čia, kaip ir dyzelinio kuro sorbcijos eksperimento metu, geresnėmis sorbcinėmis savybėmis pasižymi stambesnės frakcijos sorbentas (vidutiniškai 22 % didesnė įgertis, nei smulkesnės frakcijos sorbento).



3.3 pav. Benzino įgerties priklausomybė nuo laiko: **1** – samanų kiminai, kurių vidutinis dalelių dydis (3–5) mm; **2** – samanų kiminai, kurių dalelių dydis iki 1 mm

Liekamoji sorbuojamosios medžiagos dalis



3.4 pav. Naftos produktų (dyzelinio kuro) sorbcijos nuo lygaus paviršiaus efektyvumas: **1** – samanų kiminai, kurių vidutinis dalelių dydis (3–5) mm; **2** – samanų kiminai, kurių dalelių dydis iki 1 mm

Sorbcijos efektyvumo nuo lygaus paviršiaus eksperimentiniai duomenys (3.4 pav.) rodo, jog abiejų frakcijų sorbentų naftos produktų (dyzelinio kuro) sorbcijos efektyvumas yra labai panašus. Šiuo atveju pranašesnis smulkesnės frakcijos sorbentas. Tai galima paaiškinti smulkesnių dalelių geresniu sąlyčiu su eksperimentiniu paviršiumi.

3.4 IŠVADOS

1. Eksperimentinių tyrimų metu pastebėta, kad sorbento frakcija (dalelių stambumas) turi nemažos įtakos sorbcijos procesui. Atlikti eksperimentai su skirtingų frakcijų samanų kiminiais (vidutinis dalelių dydis 3–5 mm bei dalelių dydis iki 1 mm) rodo, kad stambesnės frakcijos biosorbentas pasižymi geresnėmis naftos produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybėmis: vidutiniškai 25 % didesnė dyzelinio kuro įgertis bei 22 % didesnė benzino įgertis, lyginant su smulkesnės frakcijos samanomis.
2. Smulkesnės frakcijos (dalelių dydis iki 1 mm) samanų kiminai pasižymi prastesnėmis hidrofilinėmis savybėmis (40 % mažesnė vandens įgertis), lyginant su stambesnės frakcijos kiminiais. Tai palanku, kai sorbentas naudojamas surinkti naftos produktus nuo vandens paviršiaus. Tačiau labai smulkios frakcijos sorbuojančiosios medžiagos surinkimas yra gana kompliktuotas ir dalis naftos produktus sugėrusio sorbento neišvengiamai lieka aplinkoje.
3. Įvertinus visus privalumus ir trūkumus, kaip realiai tinkamą medžiagą biosorbento gamybai galima būtų siūlyti samanų kiminus, kurių dalelių vidutinis stambumas (3–5) mm.

4. BIOSORBENTO TERMINIO MODIFIKAVIMO TYRIMAI

4.1 ĮVADAS

Surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus neišvengiama vandens įgertis. Tai įtakoja sorbento skendimą vandenyje bei prastina jo talpumą naftos produktams. Ankstesni eksperimentiniai tyrimai parodė [1 A – 6A], jog biosorbentas iš Lietuvoje augančių samanų kiminių efektyviai sorbuoja naftos produktus nuo vandens paviršiaus, tačiau ir vandens įgertis yra didelė (14 g vandens / g biosorbento). Siekiant sumažinti vandens įgeriamumą būtinas biosorbento impregnavimas ar kitas modifikavimas. Atliekant impregnavimą sorbente atsiranda cheminės medžiagos, kurios, likus sorbentui gamtoje, didina taršą. Vienas iš perspektyviausių modifikavimo būdų neįvedant papildomų cheminių medžiagų yra terminis modifikavimas. Kaitinimo metu biosorbente atsiranda cheminių pakitimų ($-\text{COOH}$ bei $-\text{OH}$ funkcinių grupių skilimas), kurie įtakoja vandens molekulių prisijungimą. Sumažėjus šių laisvų jonų skaičiui mažėja vandens įgeriamumas. Biosorbentas iš samanų kiminių yra labai degus, todėl pakankamos ir saugios kaitinimo temperatūros bei kaitinimo laiko nustatymas yra technologiškai svarbus.

4.2 TYRIMŲ METODIKA

Eksperimentui 120 g sumalto ir išsijoto sorbento yra išdžiovinama kambario temperatūroje. Po to sorbentas 6 min kaitinamas termostatinėje krosnelėje 105 °C temperatūroje. Kiekvienos operacijos metu yra stebimas sorbento masės pokytis.

Atlikus paruošiamuosius darbus sorbentas specialiose kaitinimui skirtose lėkštelėse yra talpinamas į termostatinę krosnelę. Temperatūra keliama 3 °C per minutę greičiu iki 200; 250; 300; 350; 400; 450; 500 °C.

Po kiekvieno iškaitinimo infraraudonųjų spindulių spektroskopu įvertinami cheminiai pokyčiai, atsirandantys sorbente. Stebimas sorbento masės sumažėjimas ir tiriamas įgeriamumas vandeniui bei naftos produktams.

Radus optimaliausią temperatūrą atliekamas kaitinimo trukmės nustatymas. Tam tikroje temperatūroje sorbentas yra kaitinamas 10; 30; 60; 180 min. Po kiekvieno iškaitinimo infraraudonųjų spindulių spektroskopu įvertinami cheminiai pokyčiai,

atsirandantys sorbente. Stebimas masės sumažėjimas ir C, H ir O elementų kiekis. Tuo pačiu metu tiriamas sorbentų įgeriamumas vandeniui bei naftos produktams.

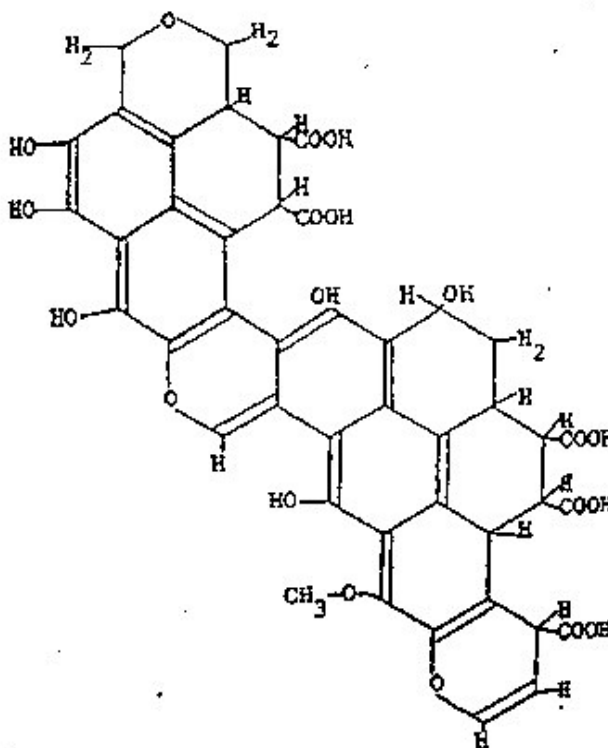
4.3 TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

Yra keletas galimų cheminių reakcijų tarp samanų kiminių ir sorbuojamų naftos produktų bei vandens:

1. katijonų mainai su H jonais, esančiais –COOH grupėse, tarp fenolinių hidroksilų ir heterociklinių grupių;
2. metalų katijonų mainai;
3. hidroksilinių ryšių atsiradimas tarp polivalentinių katijonų ir hidroksilo, lignino, celiuliozės;
4. susidarymas anijonų – katijonų ryšių su jonogeninėmis grupėmis.

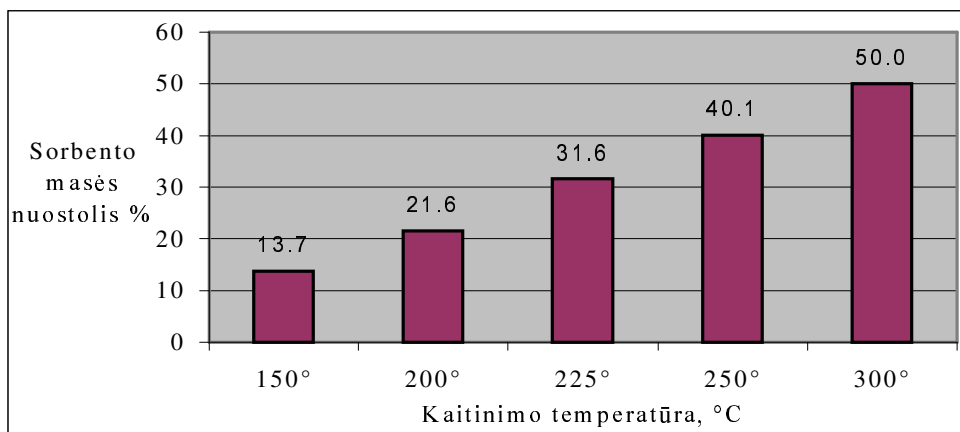
Šios reakcijos priklauso nuo samanų rūšies bei esančių jose priemaišų. Terminis biosorbento kaitinimas gali išlaisvinti tam tikras funkcijines grupes ir to pasekoje įtakoti chemines reakcijas.

4.1 paveiksle pavaizduota cheminių medžiagų, sudarančių samanų kiminus, struktūra.



4.1 pav. Cheminių medžiagų, sudarančių samanų kiminus, struktūra

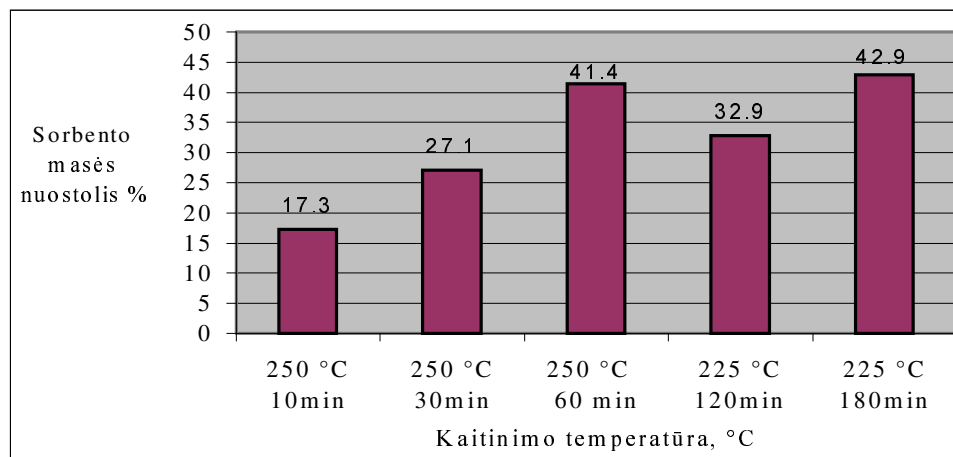
Atlikus biosorbento kaitinimą buvo stebimas sorbento masės sumažėjimas dėl prarandamos drėgmės [4 A]. Sorbento masės nuostoliai kaitinimo temperatūrose 200; 225; 250; 300 °C (kaitinimo laikas 60 min) pateikti 4.2 paveiksle.



4.2 pav. Biosorbento masės nuostolis po 60 min kaitinimo skirtingose temperatūrose

Kaitinant (250–300) °C temperatūrose buvo pastebėtas biosorbento suanglėjimas. Todėl buvo detaliau išanalizuoti sorbento kaitinimai 225 °C temperatūroje (kaitinimo trukmė 120 ir 180 min) ir 250 °C (kaitinimo trukmė 10, 30 ir 60 min).

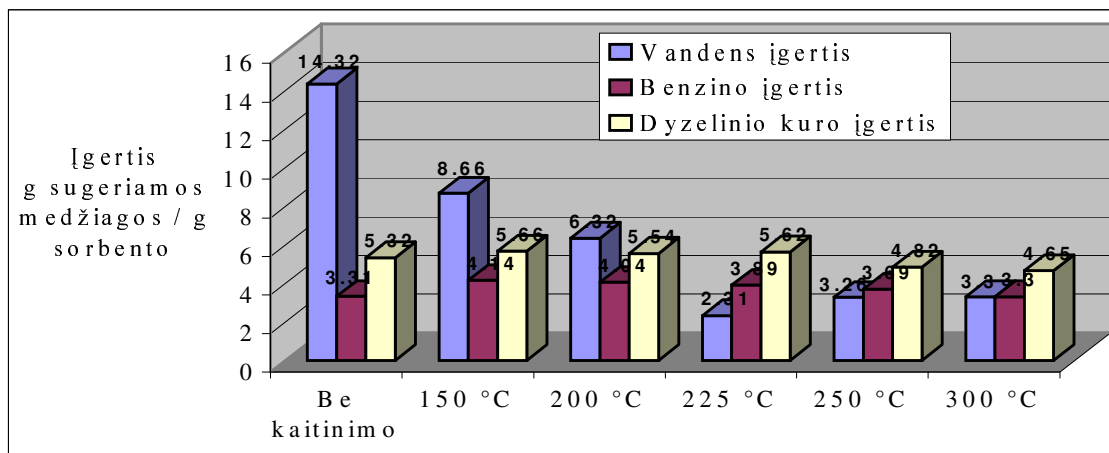
Sorbento masės nuostoliai kaitinimo temperatūrose 225 ir 250 °C esant skirtingam kaitinimo laikui, pateikti 4.3 paveiksle.



4.3. pav. Biosorbento masės nuostoliai kaitinimo temperatūrose 225 ir 250 °C, esant skirtingam kaitinimo laikui

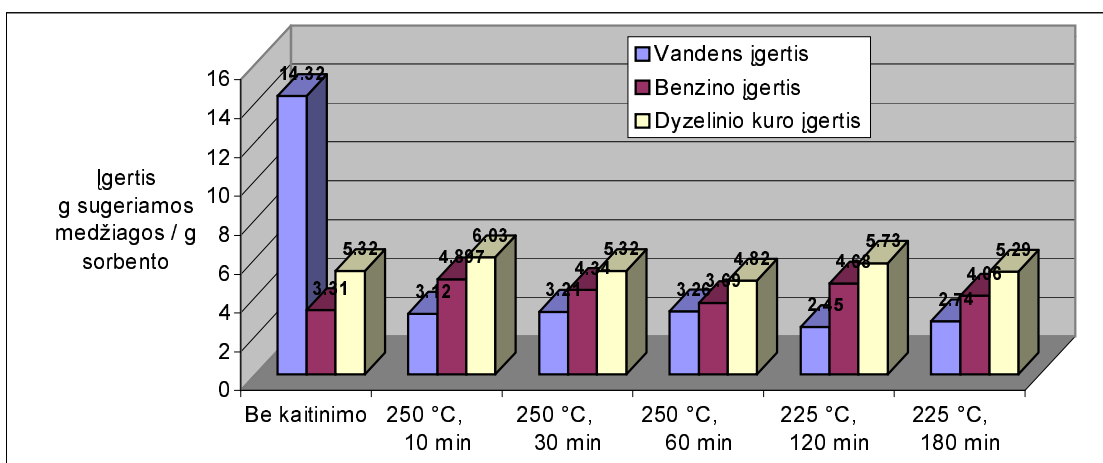
Kaip matyti iš 4.2 pav., biosorbento masės nuostoliai kylant temperatūrai proporcingai auga. Ta pati tendencija pastebima ir didinant kaitinimo laiką (4.3 pav.). Kuo kaitinimo laikas didesnis, tuo didesnis masės nuostolis.

Atlikus biosorbento kaitinimus buvo stebimas vandens ir naftos produktų įgeriamumas po 60 min kaitinimo skirtingose temperatūrose (4.4 pav.).

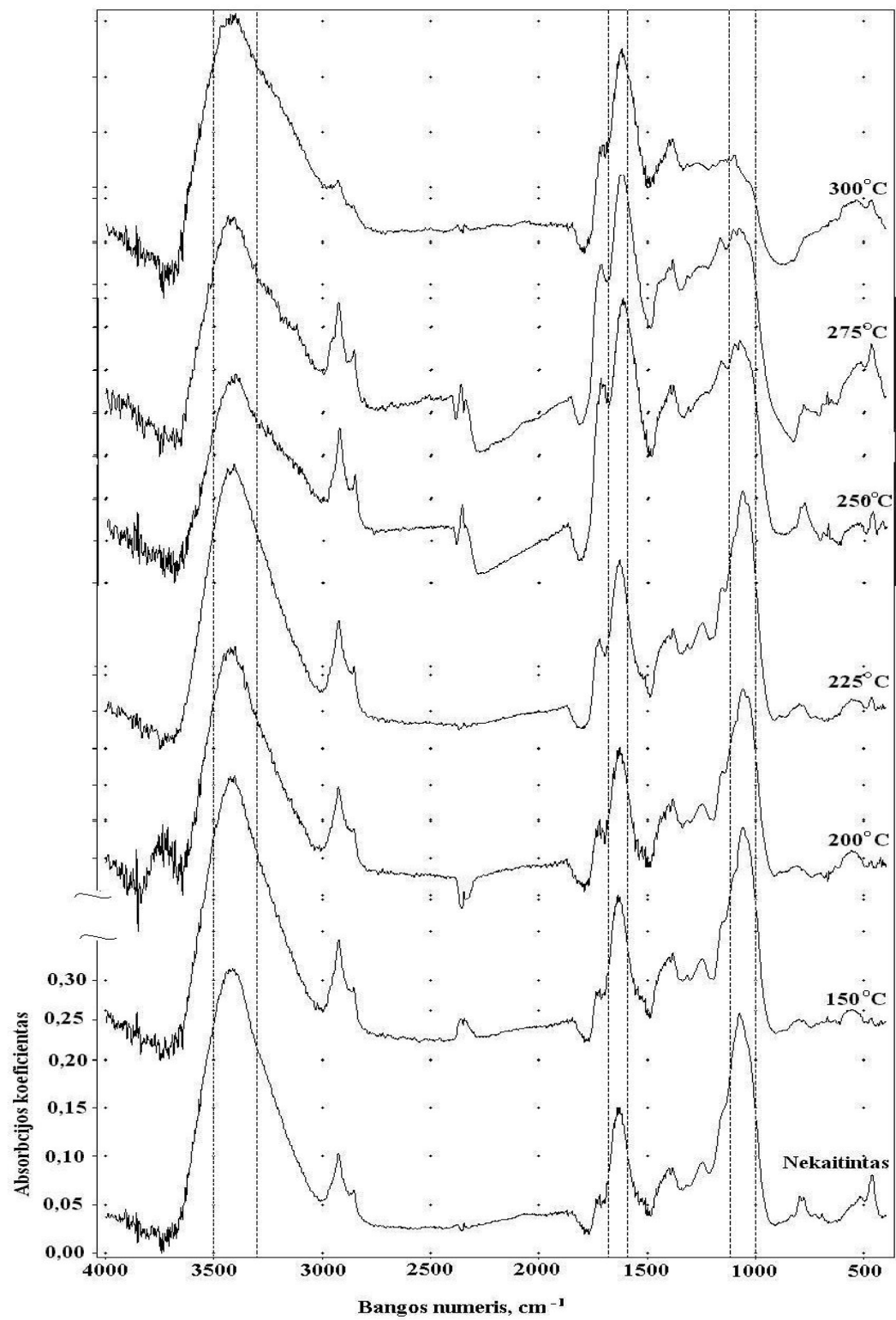


4.4 pav. Vandens ir naftos produktų įgeriamumas po 60 min kaitinimo skirtingose temperatūrose

Kaip matyti iš 4.4 pav. pateiktų duomenų, vandens įgertis didinant kaitinimo temperatūrą palaipsniui mažėja iki 2,31 g vandens / g biosorbento (kaitinimo temperatūra 225 °C). Prie kaitinimo temperatūros 250 °C ir aukštesnės vandens įgertis ima didėti – 3,26 ir 3,33 g vandens / g biosorbento. Šis įgerties padidėjimas yra sąlygotas tuo, jog biosorbentas prie šių temperatūrų pradeda anglėti. Dėl to suirsta poringa sorbento struktūra, jis subyra į smulkias daleles. Vanduo užima visą išorinį sorbento paviršiaus plotą ir dalelės, nebeturėdamos porų, pradeda skęsti vandenyje.



4.5 pav. Vandens ir naftos produktų įgeriamumas kaitinant biosorbentą 225 ir 250 °C temperatūrose



4.6 pav. Infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektras po 60 min kaitinimo skirtingose temperatūrose

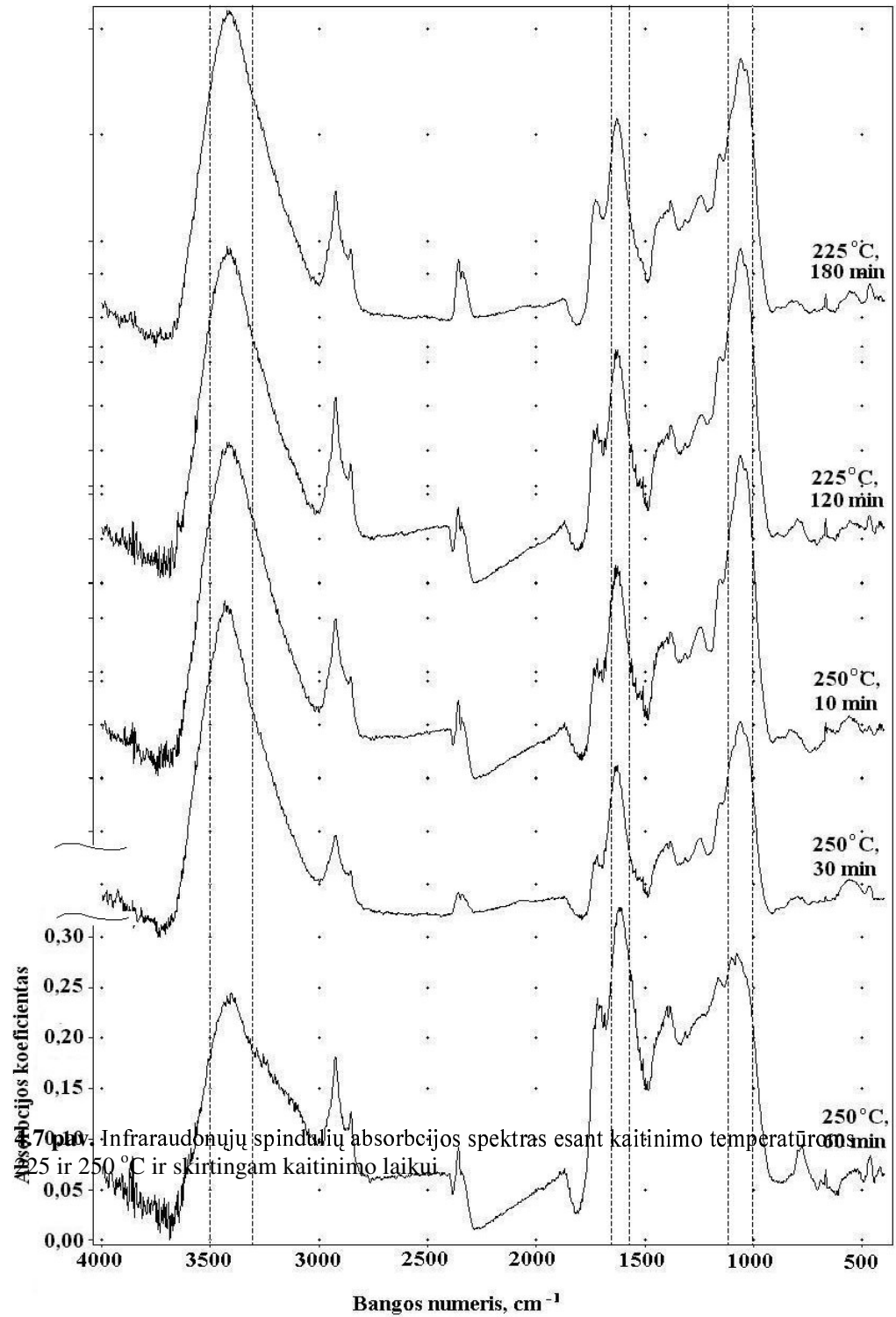


Fig. 10. Infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektras esant kaitinimo temperatūroms 225 ir 250 °C ir skirtingam kaitinimo laikui.

Po kiekvieno iškaitinimo buvo tirtas biosorbento ėminio spektras.

Analizuojant IR spektrinės analizės duomenis buvo stebimi cheminiai pokyčiai, vykstantys biosorbento struktūroje. Susisteminius tyrimų duomenis buvo sudaryti IR spektrinės analizės grafikai (4.6 ir 4.7 pav.), kur ordinatės ašyje atidėtas pro tiriamą mėginį praėjusių IR spindulių intensyvumas, išreikštas absorbcijos koeficientu, o abscisės - bangos skaičius (cm^{-1}). Bangos skaičius – tai dydis, atvirkštinis bangos ilgiui. Ši dimensija naudojama todėl, kad ji tiesiogiai proporcinga IR spindulių dažniui, kadangi didžiausias dėmesys skiriamas hidroksido absorbcijos bangų sričiai (bangos numeriai $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$) ir anglies grupės absorbcinei bangų sričiai (bangos numeriai $1740 - 1600 \text{ cm}^{-1}$).

Kaip matyti iš 4.6 pav. anglies grupės absorbcijos bangų srityje (bangos numeriai $1740 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) prie skirtingų biosorbento kaitinimo temperatūrų esminių struktūrinių pokyčių nepastebėta - absorbcinių kreivių pikas nekinta. Tai galima paaiškinti esterių nebuvimu samanų sorbento struktūroje. Būtent esteriai turi didžiausią įtaką, nutrūkstant anglies jungtims šioje IR bangų srityje. Absorbcinių bangų išnykimas ties 3000 cm^{-1} bangos skaičiaus rodo C–O jungties suirimą. Tai rodo, jog biosorbentas visiškai suanglėja. Anglėjimo pradžią bei hidroksilo skilimą galima nustatyti, stebint jungties C–O–H suirimą ties bangos skaičiais $1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Kaip matyti iš 4.6 pav., jau esant 250°C kaitinimo temperatūrai pastebimas absorbcinių bangų sumažėjimas, kuris rodo biosorbento anglėjimo pradžią. Suanglėjimas biosorbento terminiam modifikavime yra nepageidautinas – suyra sorbento skeleto struktūra, poros, galimas sorbento užsiliepsnojimas. Siekiant tiksliau nustatyti ribinę kaitinimo temperatūrą, buvo atlikti papildomi biosorbento kaitinimai 225°C 180 min; 225°C 120 min; 250°C 10 min ir 250°C 30 min. Iš IR absorbcijos bangų grafiko 4.7 pav. matome, jog kaitinant biosorbentą 225°C temperatūroje C–O jungčių suirimas nepastebimas (bangos numeriuose $1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$). Kaitinant biosorbentą 250°C temperatūroje jau po 10 min stebimas absorbcinių bangų sumažėjimas ties bangos skaičiais $1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Tai rodo C–O jungčių suirimo pradžią. Taigi atliekant terminį modifikavimą 250°C temperatūra yra kritinė.

4.4 IŠVADOS

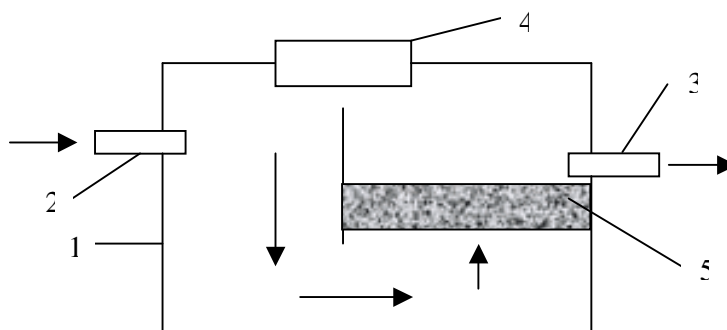
1. Nustatyta, jog biosorbento terminė modifikacija leidžia sumažinti vandens įgeriamumą nuo 14,32 g vandens / g biosorbento iki 2,31 g/g.
2. Optimali temperatūra terminei modifikacijai yra 225 °C. Kaitinimo trukmė 60 min Kaitinimo trukmės didinimas neigiamai atsiliepia biosorbento vandens įgerčiai, kuri didėja nuo 2,31 (g vandens / g biosorbento) iki 2,45 kaitinant 120 min ir 2,74 kaitinant 180 min. Šią tendenciją įtakoja smulkių biosorbento dalelių suanglėjimas.
3. 250 °C temperatūra yra kritinė termiškai modifikuojant biosorbentą, nes šioje temperatūroje skyla anglies jungtys ir biosorbentas pradeda anglėti.
4. Terminė modifikacija leidžia sumažinti vandens įgeriamumą, tačiau tai neigiamai atsiliepia naftos produktų įgerčiai nuo vandens paviršiaus – naftos produktų įgertis mažėja didėjant kaitinimo temperatūrai. Tačiau vandens įgerties sumažėjimo efektas yra žymiai didesnis.
5. Esant optimaliai kaitinimo temperatūrai vandens įgerties atžvilgiu (225 °C) benzino įgertis siekia 3,89 (g benzino / g biosorbento), dyzelinio kuro – 5,62 g/g. 150 °C kaitinimo temperatūroje modifikuoto sorbento benzino įgertis siekia 4,14 g/g, dyzelinio kuro – 5,66 g/g, taigi naftos produktų įgertis sumažėjo neženkliai, tuo tarpu vandens įgertis sumažėjo nuo 8,66 g/g iki 2,31 g/g. Naftos produktų įgerties sumažėjimas žymiai mažesnis, lyginant su vandens įgerties sumažėjimu. Taigi terminės modifikacijos efektas yra akivaizdus.

5. UŽTERŠTO VANDENS VALYMO BIOSORBENTU EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

5.1 ĮVADAS

Ankstesnių eksperimentinių tyrimų metu buvo pastebėtos geros biosorbento naftos produktų sorbcijos savybės. Tai leido daryti išvadą, jog ši medžiaga gali būti panaudota kaip lietaus nuotekų valymo filtro užpildas. Lietaus nuotekų filtravimas priskiriamas papildomo valymo grandžiai. Šio tipo filtruose dažniausiai naudojamos šios medžiagos: smėlis, durpės, aktyvuota anglis, sintetinės įkrovos bei kitos adsorbuojančios medžiagos. Filtrai gali valyti pramonines nuotekas, siekiant panaudoti vandenį apytakinėje sistemoje, bei lietaus nuotekas, prieš jas išleidžiant į paviršinius vandens telkinius. Lietaus nuotekų filtravimo įrenginiai gali būti tik paskutinė nuotekų valymo grandis. Prieš tai iš valomo užteršto vandens turi būti pašalintas smėlis bei didžioji naftos produktų dalis. Priešingu atveju galimas greitas filtro užsikimšimas. Šie filtrai neskirti buitinių nuotekų valymui.

Principinė lietaus nuotekų filtravimo įrenginio schema pateikta 5.1 paveiksle.

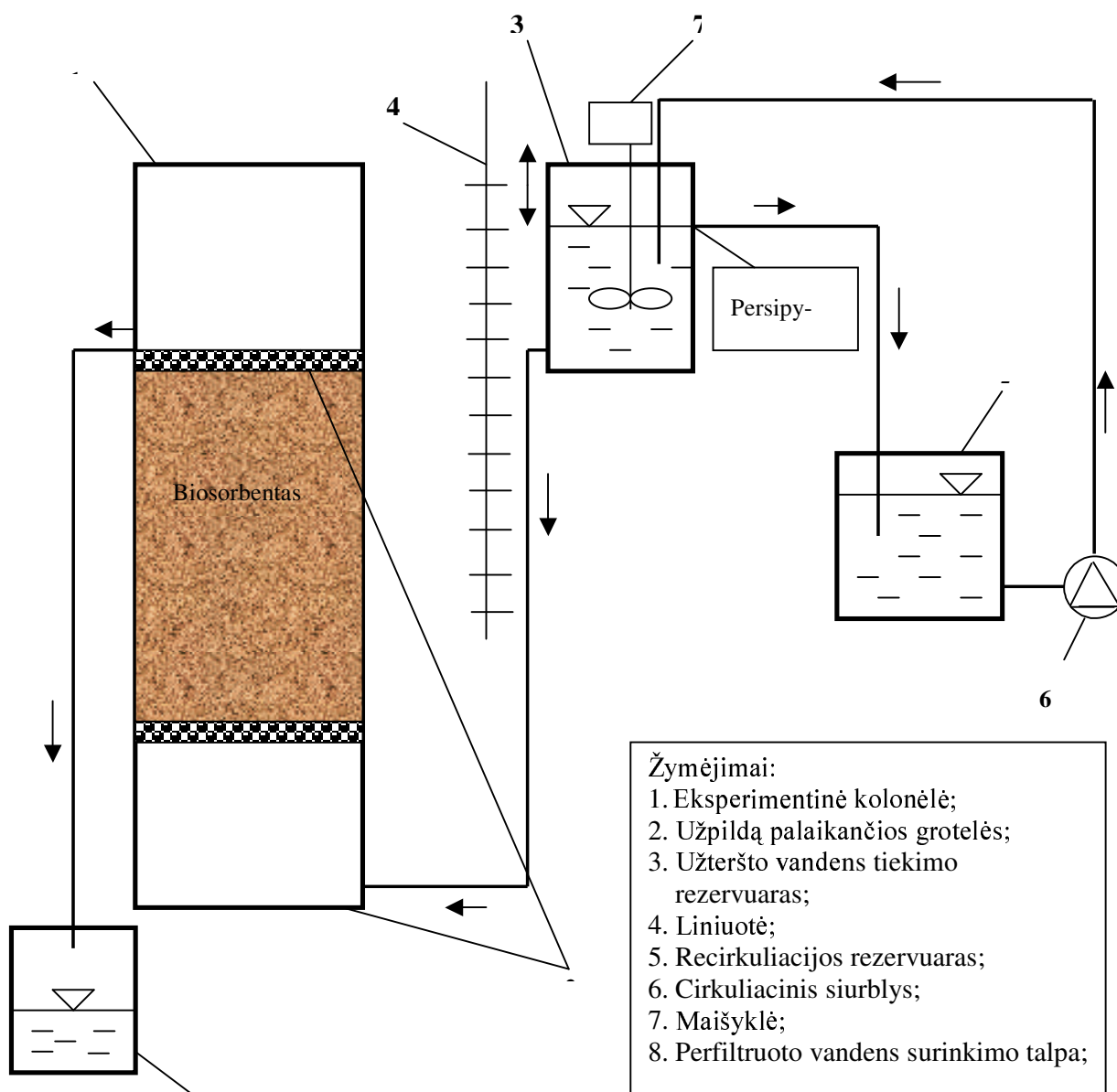


5.1 pav. Principinė lietaus nuotekų filtravimo įrenginio schema: **1** – korpusas; **2** – įtekis; **3** – ištekis; **4** – aptarnavimo šulinys; **5** – filtruojančioji medžiaga

Mūsų pasirinktas filtro eksperimentinis modelis, kai užterštas vanduo per užpildą yra filtruojamas iš apačios į viršų. Šis variantas pasirinktas todėl, kad įkrova nuolat būtų apsemta ir negalėtų išdžiūti bei deformuotis. Lietaus nuotekų valyme rekomenduojama naudoti tokias medžiagas, kurių sorbcinis pajėgumas būtų ne mažesnis, nei 6 g naftos produktų 1 g sorbento. Pasirinktas biosorbentas atitinka šį reikalavimą. Po papildomo valymo lietaus nuotekų užterštumas naftos produktais turi neviršyti 1,0 mg/l koncentracijos.

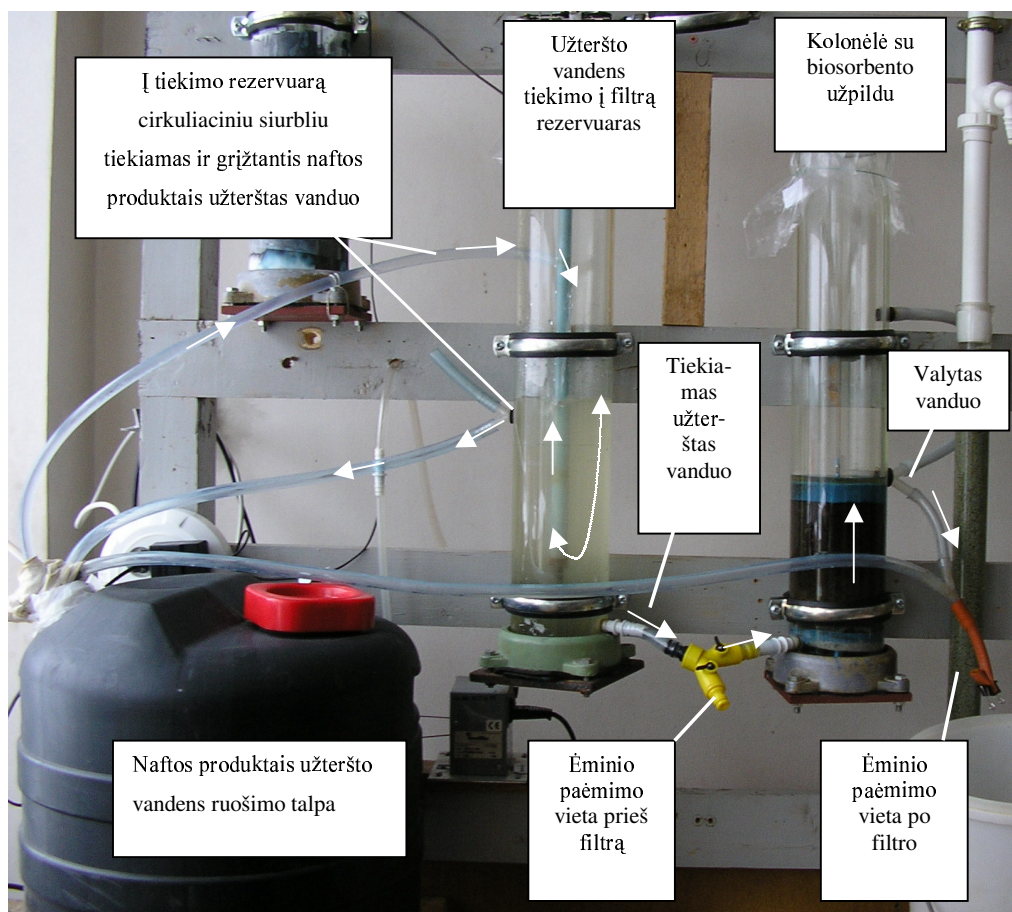
5.2 TYRIMŲ METODIKA

Eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti 2005 m. vasario mėn. VGTU Vandentvarkos ir Aplinkos apsaugos katedros laboratorijose. Eksperimentinių tyrimų stendo principinė schema pavaizduota 5.2 pav.



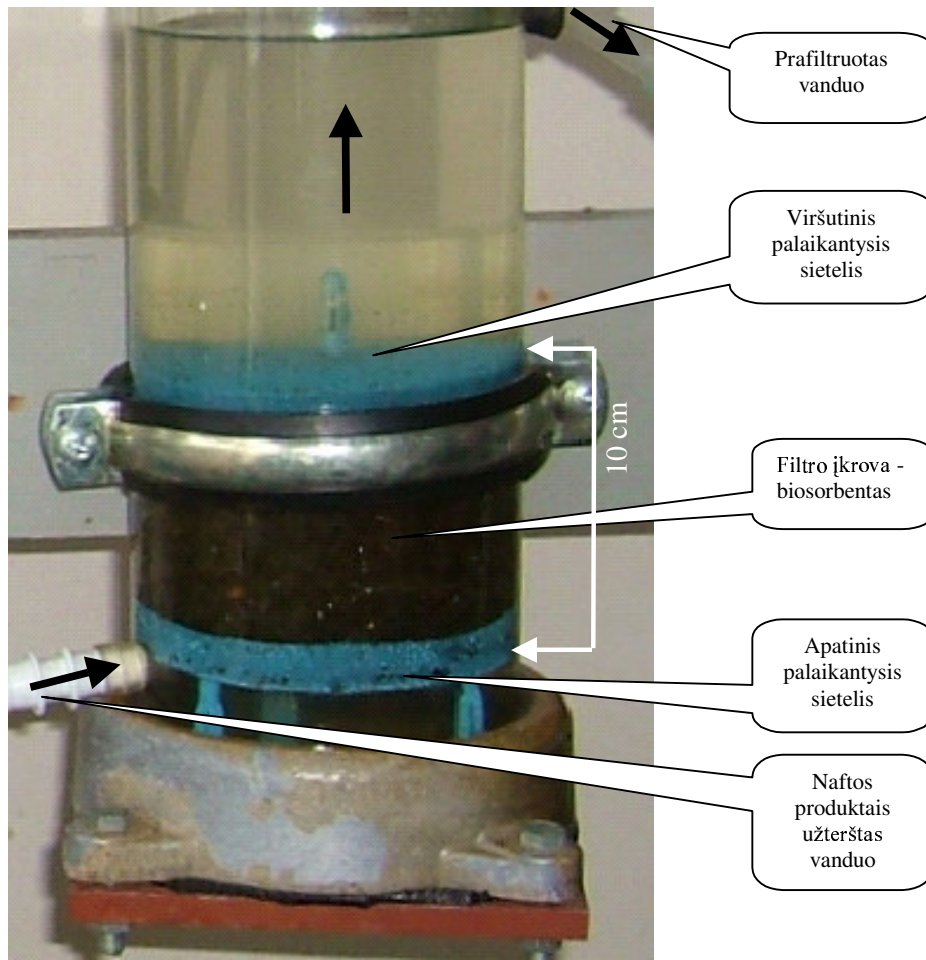
5.2 pav. Eksperimentinių tyrimų stendo principinė schema

Eksperimentinių tyrimų stendą sudaro eksperimentinė kolonėlė (1) užpildyta biosorbentu. Pasirinkta 10,4 cm diametro stiklinė kolonėlė. Kolonėlės diametras leidžia išvengti pasienio sluoksnio įtakos eksperimentiniams tyrimams. Stiklinės sienelės leidžia stebėti filtro įkrovos užsikimšimą naftos produktais. Eksperimentams pasirinkta 10 ir 20 cm storio įkrova, užpildyta biosorbentu (5.3, 5.4 pav). Užpildą palaikančios grotelės (2) buvo pagamintos iš plieninio, 1 mm skersmens akučių, sietelio. Sietelis papildomai buvo padengtas antikorozine danga. Naftos produktais užteršto vandens tiekimo rezervuaras (3) - hermetiškai uždaroma talpa, kurioje palaikoma pastovi naftos produktų koncentracija. Šios talpos aukštis gali būti keičiamas, tuo sudarant norimą tiekiamo vandens slėgį. Tiekiamo užteršto vandens aukštis stebimas pagal prie stendo pritvirtintą liniuotę (4). Tam, kad užtikrinti tolygų tiekiamo vandens užterštumą, rezervuare (3) įrengta maišyklė (7). Eksperimentinių tyrimų stendas pavaizduotas 5.3 paveiksle.



5.3 pav. Sumontuotas filtro eksperimentinis stendas

Užterštas vanduo eksperimentui ruošiamas 50 l talpos recirkuliacijos rezervuare (5). Šiame rezervuare yra ruošiamas naftos produktais užterštas vanduo. Užteršimas vykdomas benzino ir dyzelinio kuro mišiniu (50 l vandens, 1 l benzino ir 2 l dyzelinio kuro). Rezervuare palaikomas perteklinis šio mišinio kiekis tam, kad būtų pastovi naftos produktų koncentracija vandens mišinyje. Atlikti pasiruošiamieji eksperimentiniai tyrimai parodė, kad naftos produktų dalis, sudariusi dispersiją su vandeniu, išlieka pastovi esant (5 – 10) mm naftos produktų sluoksnio storiui rezervuare. Hermetiškame recirkuliacijos rezervuare įmontuotas cirkuliacinis siurblys (6), tiekiantis užterštą vandenį į tiekimo rezervuarą (3). Perfiltruoto vandens surinkimo talpoje (8) paimamas ėminys analizei bei stebimas filtracijos greitis m/h.



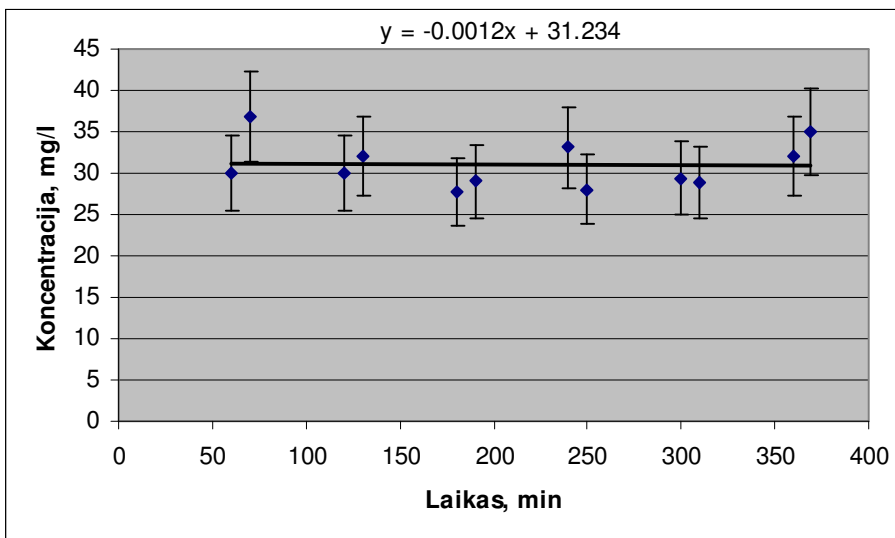
5.4 pav. Filtro kolonėlė užpildyta biosorbentu. Sluoksnio storis 10 cm

Eksperimento eiga

1. 10,4 cm skersmens eksperimentinė kolonėlė (1) užpildoma biosorbentu. Kolonėlės apačioje ir viršuje įstatomos užpildą palaikančios grotelės (2). Apačioje paliekamas 5 cm tarpas, užtikrinantis tolygų tiekiamo į kolonėlę vandens pasiskirstymą viso sorbento plote. Eksperimentiniai tyrimai atliekami esant šiems biosorbento sluoksnio storiams: 10 ir 20 cm.
2. Paruošiamas naftos produktais užteršto vandens mišinys. Į 50 litrų rezervuarą pilama 1 litras benzino ir 2 litrai dyzelinio kuro. Pasiekama 30 mg/l ($\pm 15\%$) koncentracija, kuri būdinga kuro kolonėlių lietaus nuotekoms.
3. Naftos produktais užteršto vandens rezervuaras (3) pritvirtinamas ties pasirinkta liniuotės (4) atžyma. Liniuotė naudojama pastovaus tiekiamo į eksperimentinę kolonėlę vandens slėgio stebėjimui. Eksperimentas atliekamas, esant 2,5 m/h ir 5 m/h filtruojamo vandens greičiui. Recirkuliacijos rezervuaras (5) bei cirkuliacinis siurblys (6) užtikrina pastovų vandens lygį tiekimo rezervuare. Siekiant išlaikyti tolygų naftos produktų pasiskirstymą vandens mišinyje, tiekimo rezervuare įrengta maišyklė (7).
4. Iš eksperimentinės kolonėlės, per įrengtą persipylimo angą, perfiltruotas vandens mišinys savitaka patenka į graduotą filtrato surinkimo talpą (8). Pagal patenkančio filtrato kiekį nustatomas filtro pralaidumo greitis, m/h.
5. Iš filtrato surinkimo talpos imamas vandens ėminys naftos produktų koncentracijos po filtro nustatymui. Tuo pačiu metu imamas ėminys iš tiekimo rezervuaro koncentracijai prieš filtrą nustatyti.
6. Ėminiai iš karto imami į 25 ml graduotas kolbutes, kuriose po to bus atliekama analizė. Tai sumažina galimų paklaidų atsiradimą dėl naftos produktų galimo pasilikimo ant indų sienelių.
7. Ėminiai analizuojami infraraudonųjų spindulių spektroskopu „TPH Analyzer“. Prietaisas matuoja infraraudonųjų spindulių absorbcijos koeficientų skirtumą, esant švariai ir ekstrahuotais naftos produktais užterštai kristalinei gardelei.

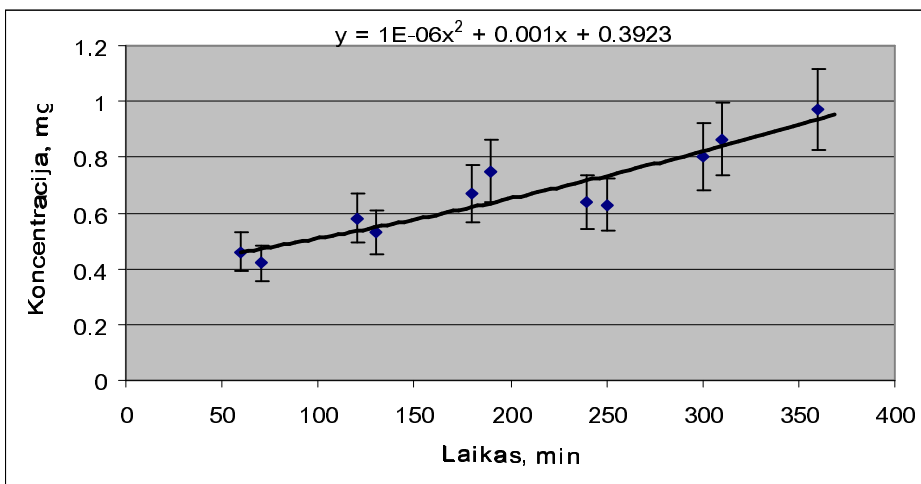
5.3 TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

Pirmas eksperimentas buvo atliktas su 10 cm storio biosorbento įkrova. Eksperimento metu buvo stebima tiekiamo užteršto vandens koncentracija prieš filtrą bei valyto vandens koncentracija po filtro. 5.5 paveiksle pavaizduota tiekiamo naftos produktais užteršto vandens koncentracijų kaita laiko atžvilgiu.



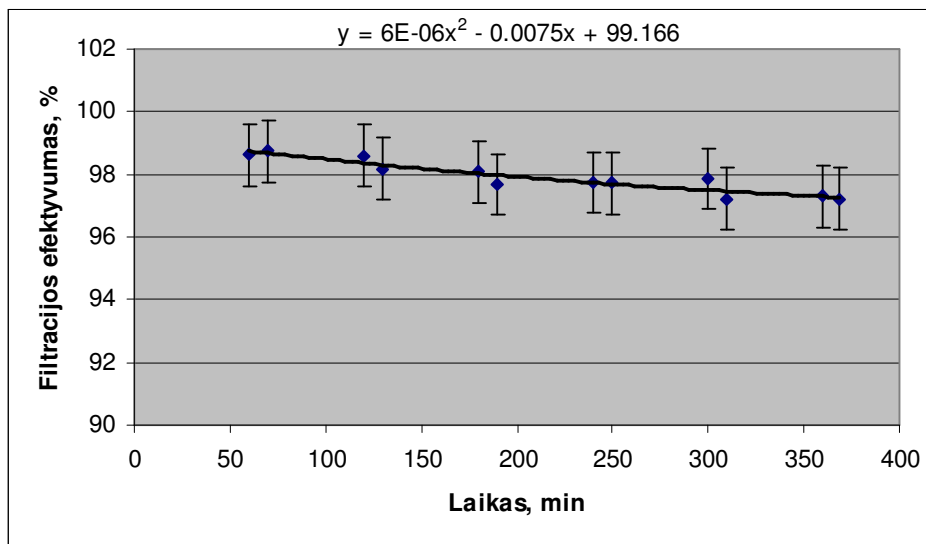
5.5 pav. Užteršto naftos produktais vandens koncentracijų kitimas laiko atžvilgiu (užpildo storis 10 cm)

Kaip matyti iš 5.5 paveikslo, tiekiamo užteršto vandens koncentracijos buvo gan pastovios ir svyravo 15 % ribose. Tuo pačiu metu buvo imami ėminiai po filtro. Koncentracijų pasiskirstymas pavaizduotas 5.6 paveiksle.



5.6 pav. Naftos produktų koncentracijos vandenyje kitimas laiko atžvilgiu po filtracijos (užpildo storis 10 cm)

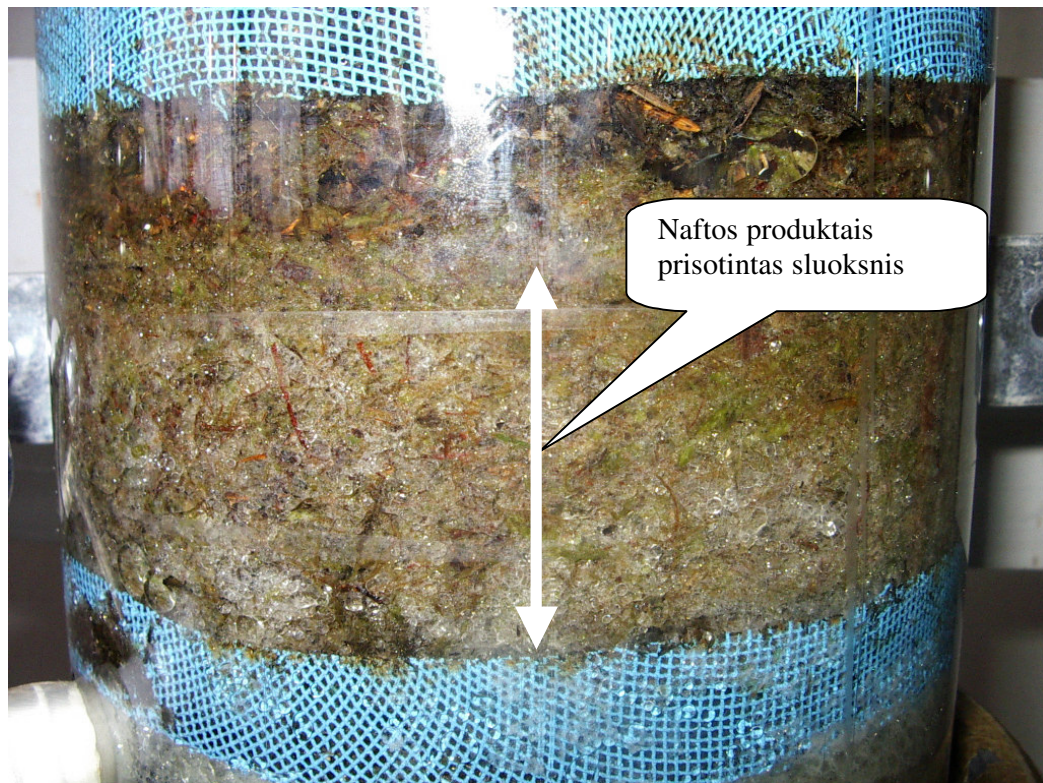
Eksperimento metu pastebėtas gan tolygus naftos produktų išvalymas iki 250 min filtro darbo. Po to koncentracija po filtro pradeda augti ir pasiekia 1 mg/l ties 360 min nuo filtracijos pradžios. Tai ribinė vertė šio tipo filtrams. Ties šia riba buvo nutrauktas eksperimentas, nes net vizualiai buvo galima stebėti naftos produktų burbuliukų išplukdymą iš filtro. Filtro efektyvumo kitimas laiko atžvilgiu pavaizduotas 5.7 paveiksle.



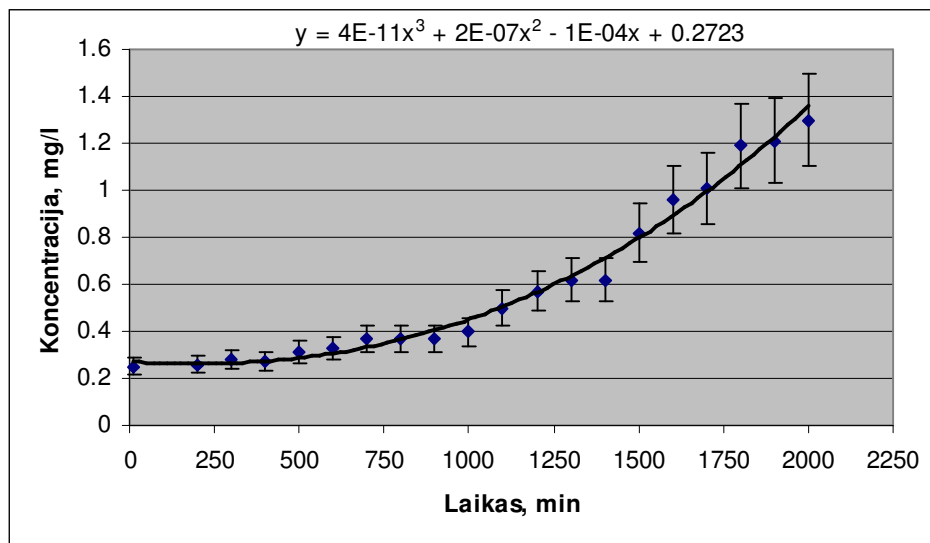
5.7 pav. Filtracijos efektyvumo kitimas nuo laiko (užpildo storis 10 cm)

Eksperimentas buvo kartojamas esant 20 cm biosorbento užpildo storiui. Į filtrą tiekiamo užteršto vandens koncentracija buvo stabili ir 15% ribose siekė 30 mg/l. Kaip ir buvo tikėtasi, filtracijos procesas truko ženkliai ilgiau, nei esant 10 cm užpildo storiui. Vizualiai pastebimas naftos produktų išplovimas iš filtro buvo pastebėtas tik po 25 h (1500 min) filtro darbo valandų.

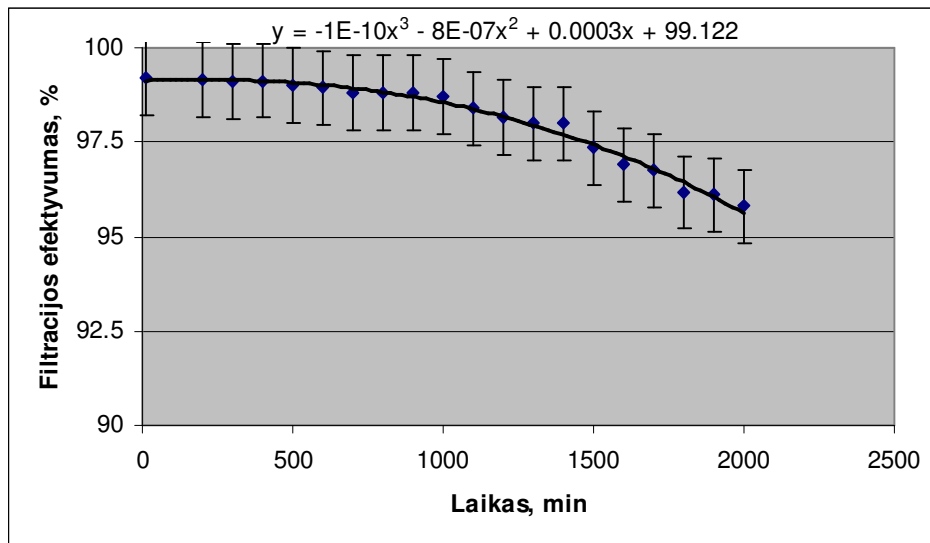
Filtracijos procesas iki 400 min vyko tolygiai ir koncentracija po filtro nesiekė 0,3 mg/l. Koncentracijos kitimo tolygumas pastebimas ir intervale nuo 400 min iki 1000 min. Šiame periode filtro įkrova pilnai adaptavosi užtaršai ir efektyviausiai sulaukė teršalus. Tačiau, kai naftos produktai vizualinės apžiūros metu (25 h) pasiekė filtro vidurį (5.8 pav.), pastebimas naftos produktų koncentracijos didėjimas po filtro išeinančiame vandenyje (5.9 pav.).



5.8 pav. Vizuali apžiūra po 25 val. filtro eksploatacijos



5.9 pav. Naftos produktų koncentracijos vandenyje kitimas laiko atžvilgiu po filtracijos (užpildo storis 20 cm)



5.10 pav. Filtracijos efektyvumo kitimas laiko atžvilgiu (užpildo storis 20 cm, filtracijos greitis 2,5 ml/h)

Filtro efektyvumo kitimas laiko atžvilgiu pavaizduotas 5.10 pav. Kaip ir vizualinės apžiūros metu, pastebimas ženklus filtracijos efektyvumo kritimas ties 25 filtracijos proceso valanda.

5.4 IŠVADOS

1. Tiriant 10 cm užpildo sluoksnio storio filtrą nustatyta, kad tolygus naftos produktų išvalymas siekia 250 min filtro darbo. Po to koncentracija po filtro pradeda augti ir pasiekia 1 mg/l po 360 min nuo filtracijos pradžios. Filtro eksploatacija stabdoma, nes koncentracija viršija šio tipo filtracijos įrenginiams keliamus reikalavimus.
2. Filtracijos procesas, esant 20 cm filtro užpildo storiui, iki 400 min vyko tolygiai ir koncentracija po filtro nesiekė 0,3 mg/l.
3. Koncentracijos kitimo tolygumas pastebimas ir intervale nuo 400 min iki 1000 min. Šiame periode filtro įkrova pilnai adaptavosi užtaršai ir efektyviausiai sulaikė teršalus.
4. Vizualinės apžiūros metu (25 val) naftos produktams pasiekus filtro vidurį pastebimas naftos produktų koncentracijos didėjimas po filtro išeinančiame vandenyje iki 0,8 mg/l.
5. Esant 10 cm filtro įkrovos storiui, filtruoto vandens koncentracija po filtro iki leistinų normatyvų (1 mg/l) buvo pasiekta po 6 val filtro eksploatacijos. Šis normatyvas, esant 20 cm įkrovos storiui, pasiektas po 25 val filtro darbo.
6. Dvigubai padidinus filtro įkrovos storį, filtro eksploatacinis laikas padidėjo 4 kartus. Tai leidžia daryti prielaidą, jog filtrinio užpildo storis yra itin svarbus projektuojant naftos produktų filtrus. Tam turėjo įtakos susidaręs užteršto naftos produktais sluoksnis. Šis sluoksnis neigiamai veikė filtro pralaidumą, bet teigiamai veikė užteršto vandens išvalymo efektyvumą.
7. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad biosorbentas iš vietinių žaliavų gali būti naudojamas kaip naftos produktais užteršto vandens valymo filtro užpildas.

6. SORBCIJOS PROCESO MATEMATINIS MODELIAVIMAS

6.1 ĮVADAS

Kompiuterinis aplinkos procesų modeliavimas įgalina atpiginti aplinkos procesų tyrimą bei jų tolimesnę analizę. Didelio mėginių kiekio paėmimas ir analizė brangiai kainuoja, o pritaikius kompiuterinius modelius galima atlikti procesų tyrimus su žymiai mažesniu mėginių kiekiu. Kompiuterinis procesų modeliavimas ypač naudingas, kai reikia įvertinti tolimesnę taršos sklaidą. Tai gali atpiginti aplinkosauginio optimizavimo kaštus.

Šio modeliavimo tikslas – pritaikyti matematinį VS2TDI teršalų sklaidos poringoje terpėje modelį naftos produktų sorbcijos procesui. Modeliavimu analizuojamas biosorbento (samanų kiminių) sorbcijos mechanizmas, leidžiantis nustatyti naftos produktų įgerties priklausomybę nuo laiko.

Modeliuojant biosorbento (samanų kiminių) naftos produktų sorbciją nuo vandens bei dirvožemio paviršiaus, sudaromas tam tikros realios situacijos fragmento matematinis modelis, imituojantis naftos produktų išsiliejimą bei šių teršalų surinkimą (sorbciją) biosorbentu.

Siekiant įvertinti kompiuterinio modelio tikslumą, eksperimentiniu būdu gautos naftos produktų įgerties priklausomybės nuo laiko lyginamos su matematinio modeliavimo duomenimis.

Matematinis modeliavimas sudarytas iš tokių etapų [1 A, 7 A]:

- fizikinio modelio parinkimas;
- adekvataus matematinio modelio parinkimas;
- skaičiavimo algoritmo sukūrimas;
- programų paketų ESM kūrimas;
- skaičiavimo atlikimas naudojant ESM;
- rezultatų analizė.

Šio modeliavimo tikslas – sukurti matematinį naftos produktų sorbcijos nuo vandens bei dirvožemio paviršiaus modelį, vizualizuojantį biosorbento (samanų kiminių) sorbcijos mechanizmą bei leidžiantį nustatyti naftos produktų įgerties priklausomybę nuo laiko.

Fluido tekėjimas poringoje terpėje matematiškai aprašomas dviejų pagrindinių

diferencialinių lygčių sistema - Darsy dėsnio ir masės balanso lygtimi [6 A]:

$$\vec{q} = -K(S) \cdot (\nabla p + \rho g \nabla z), \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial(nS)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{u} = q, \quad (6.2)$$

čia: $\vec{q}$ - Darsy greitis (tekėjimas),

K – hidraulinis laidumas,

S – teršalų kiekio santykis su kietos medžiagos, kurioje sorbuojami teršalai, kiekiu,

p – slėgis,

ρ – tankis,

g – laisvojo kritimo pagreitis,

z - aukštis,

n – poringumas,

$\vec{u}$ - vidutinis skysčio tekėjimo greitis.

Šios lygtys toliau nusakomos slėgio, prisotinimo (sugėrimo) ir laidumo sąryšiu. Ryšys tarp slėgio ir prisotinimo gali būti nusakomas remiantis Van Genuchten kreive:

$$S(p) = \frac{1}{\left(1 + \alpha |p|^m\right)^{\frac{m-1}{m}}}, \text{ kai } p \leq 0. \quad (6.3)$$

Laidumo priklausomybė nuo prisotinimo nusakoma iš Irmay santykio:

$$K(S) = K \cdot S^3. \quad (6.4)$$

Medžiagos dispersiją, kai medžiaga turi pastovų vidutinį savitąjį tankį vykstant uolienos sorbcijai, galima išreikšti:

$$\text{div}(k \cdot \text{grad} c) - \text{div}(vc) = \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{1-n}{n} \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (6.5)$$

čia: c – teršiančios medžiagos koncentracija,

k – dispersijos koeficientas,

n – poringumas,

S – teršalų kiekio santykis su kietos medžiagos, kurioje sorbuojami teršalai, kiekiu,

v – greitis porose,

t – laikas,

ρ_s – kietos medžiagos santykinė masė.

Teršalų judėjimas ir jų savybių pasikeitimas prisotintoje aplinkoje priklauso nuo veiksnių, kuriuos apibendrina dispersijos teorija.

Dispersijos uždavinių sprendimas dvimačiam vienalyčiam judėjimui

Pernešimo uždaviniai, atsižvelgiant į tokias problemas kaip parametrų netiesiškumas ir kt., sprendžiami skaitiniais metodais, naudojant ESM ir taikant baigtinių elementų bei charakteristikų metodą.

Remiantis lyginamosios masės ir klampumo išsibastymu, medžiagų pernešimo lygtį galime užrašyti taip:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (6.6)$$

čia: D_L – išilginės dispersijos koeficientas,

v – vienalytiško tekėjimo greitis poroje.

Pagal pusiau begalinės aplinkos pradinius ir kraštinius duomenis:

$$c(x=0, t>0) = c_0; c(x=\infty, t \geq 0) = 0; c(x \geq 0, t=0) = 0.$$

ir pritaikę Laplaso dėsnį, gauname tokią lygtį:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x-vt}{2(D_L t)^{1/2}} \right] + \exp \left(\frac{v_x}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x+vt}{2(D_L t)^{1/2}} \right], \quad (6.7)$$

$$\text{kai } \operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-x^2) dx.$$

Koncentracijos išsibarstymo lygtis duotam x ir pakankamai ilgam laiko tarpui yra tokia:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt}{2(D_L t)^{1/2}} \right]. \quad (6.8)$$

Kai greitis nukreiptas lygiagrečiai ox ašies kryptimi, dispersijos lygtis užrašoma taip:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (6.9)$$

čia: D_L – išilginės dispersijos koeficientas.

Šios lygties sprendinys, Gryno funkcija, esant vienalyčiam ir momentiniam indikatoriaus įvedimui koordinačių pradžioje, kai $t = t_0$, yra tokia:

$$G(x, y, t) = \frac{1}{4\pi t (D_L D_T)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(x - v\Theta)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t} \right]. \quad (6.10)$$

Kai nagrinėjamas fluidas pilamas debitu Q per laiką dt , esant koncentracijai c_0 , šios lygties sprendinys yra:

$$\frac{c}{c_0} = G Q dt. \quad (6.11)$$

Esant nepertraukiamam indikatoriaus įvedimui, sprendinys bus:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi t (D_L D_T)^{1/2}} \int_0^t \exp \left[-\frac{(x - v\Theta)^2}{4D_L \Theta} - \frac{y^2}{4D_T \Theta} \right] \frac{d\Theta}{\Theta}. \quad (6.12)$$

Jei laikas artėja prie begalybės, tai turim asimptotinį proceso režimą, kuris aprašomas lygtimi:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi t (D_L D_T)^{1/2}} \exp \left(\frac{xv}{2D_L} \right) K_0 \left[\left(\frac{v^2 x^2}{4D_L^2} + \frac{v^2 y^2}{4D_L D_T} \right)^{1/2} \right], \quad (6.13)$$

čia: K_0 – modifikuota antros eilės Beselio funkcija [34].

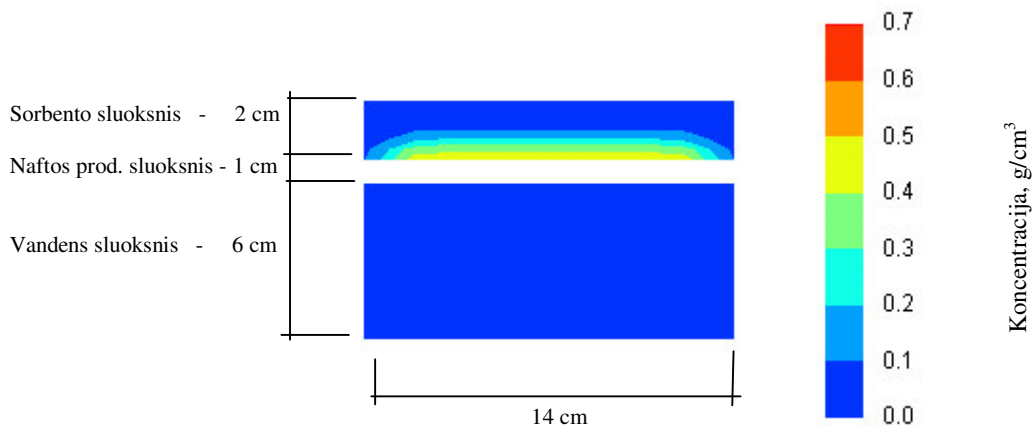
Konkrečiu atveju šiame darbe yra kuriamas naftos produktų sorbcijos greičio modelis. Tam tikslui naudojama VS2DTI kompiuterinė programa, skirta teršalų sklaidai įvairiuose gruntuose bei kt. poringose terpėse modeliuoti. Ji buvo sukurta grupės mokslininkų (Paul A. Hsieh, William Wingle ir Richard W. Healy) iš U.S.Geological

Survey. Tai programa, kurią sudaro dvi atskiros paprogramės – *Preprocesorius* ir *Postprocesorius*. Preprocesoriuje yra įvedama pradinė informacija apie uždavinio sąlygas: pagrindinis kontūras, užpildo savybės, apribojimai, taršos savybės ir kt. Postprocesorius yra skirtas grafiniam duomenų vaizdavimui.

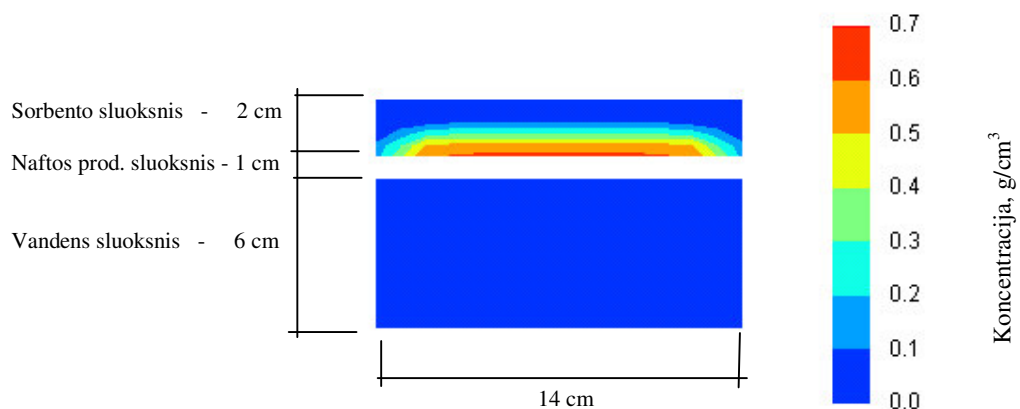
Modeliuojama biosorbento (samanų kiminų) naftos produktų sorbcija nuo vandens bei dirvožemio paviršiaus, t.y. sudaromas tam tikros realios situacijos fragmento matematinis modelis, imituojantis naftos produktų išsiliejimą ant grunto (dirvožemio) ir vandens paviršiaus bei šių teršalų surinkimą (sorbciją) biosorbentu.

6.2 SORBCIJOS GREIČIO NUO VANDENS PAVIRŠIAUS MODELIS

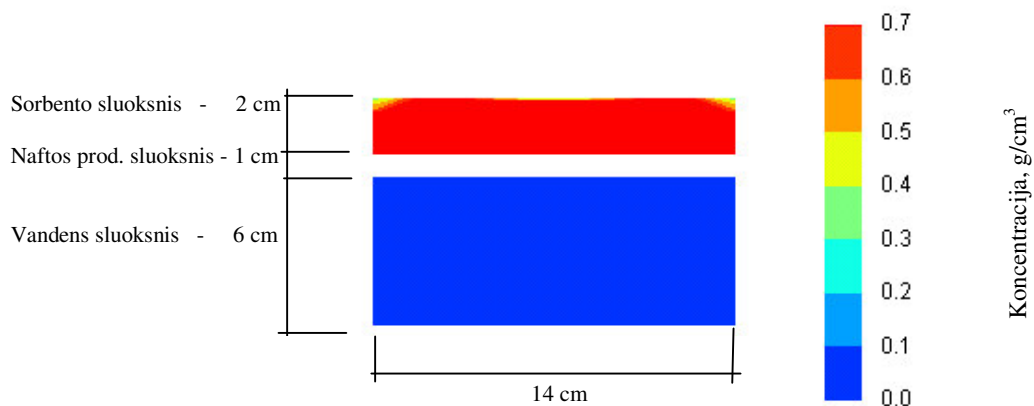
Modeliuojama samanų kiminų biosorbento naftos produktų (klampa artimų benzinui ir dyzeliniam kurui) sorbcija nuo vandens paviršiaus. 6.1 – 6.5 paveiksluose pateikiamas naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas, g/cm^3 , nagrinėjamame biosorbente ir vandenyje praėjus tam tikram laiko tarpui nuo sorbcijos pradžios. Viršutinis kontūras imituoja sorbentą, apatinis – vandenį.



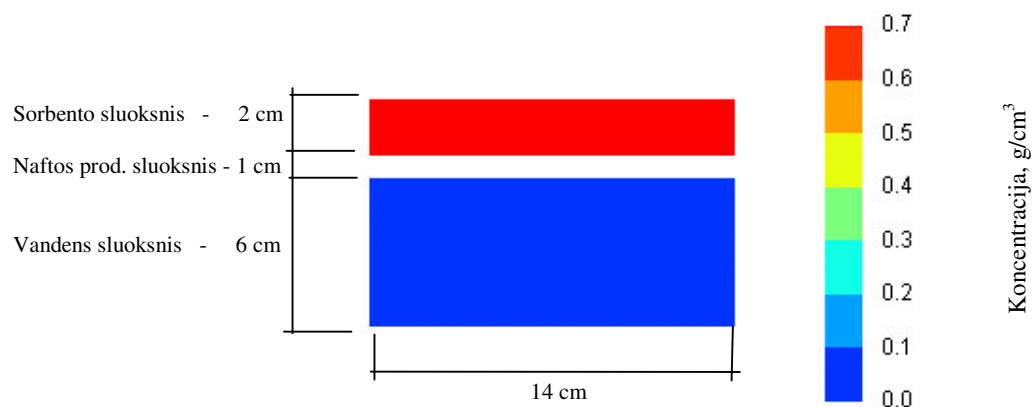
6.1 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir vandenyje po 30 s nuo sorbcijos pradžios



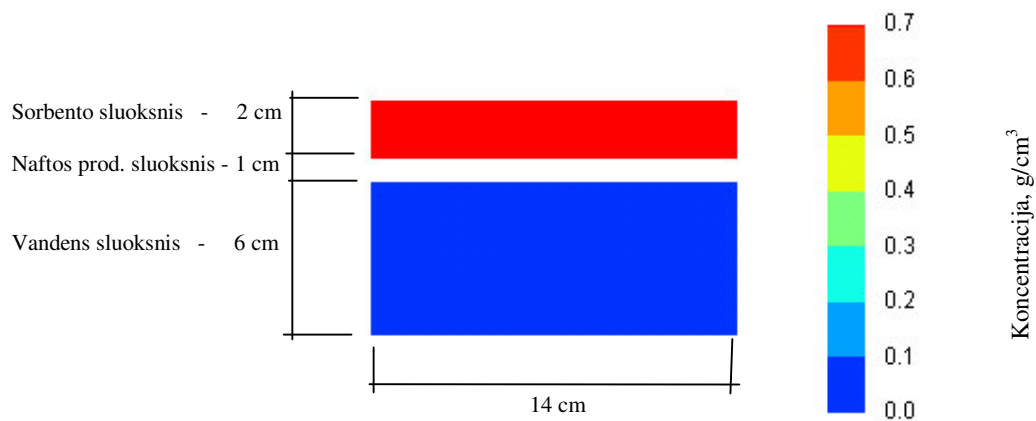
6.2 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir vandenyje po 1 min nuo sorbcijos pradžios



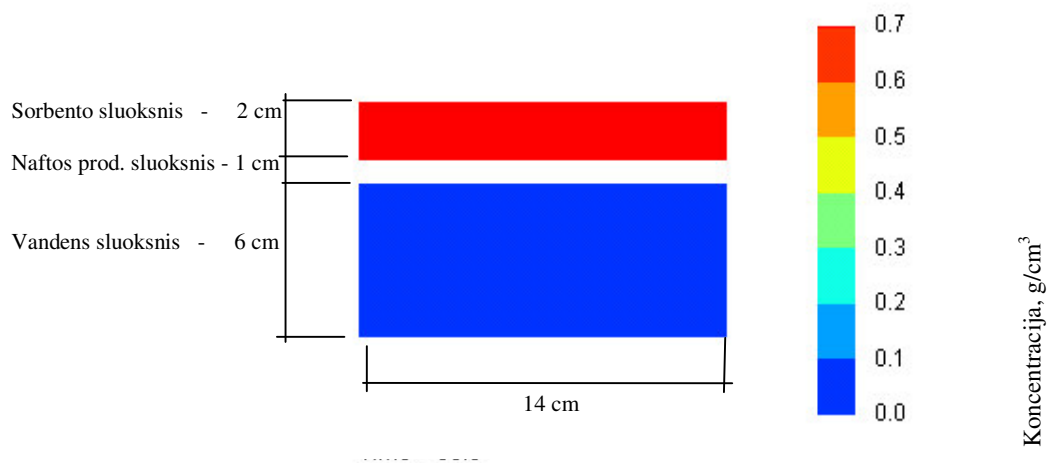
6.3 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir vandenyje po 10 min nuo sorbcijos pradžios



6.4 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir vandenyje po 20 min nuo sorbcijos pradžios



6.5 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir vandenyje po 30 min nuo sorbcijos pradžios



6.6 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir vandenyje po 60 min nuo sorbcijos pradžios

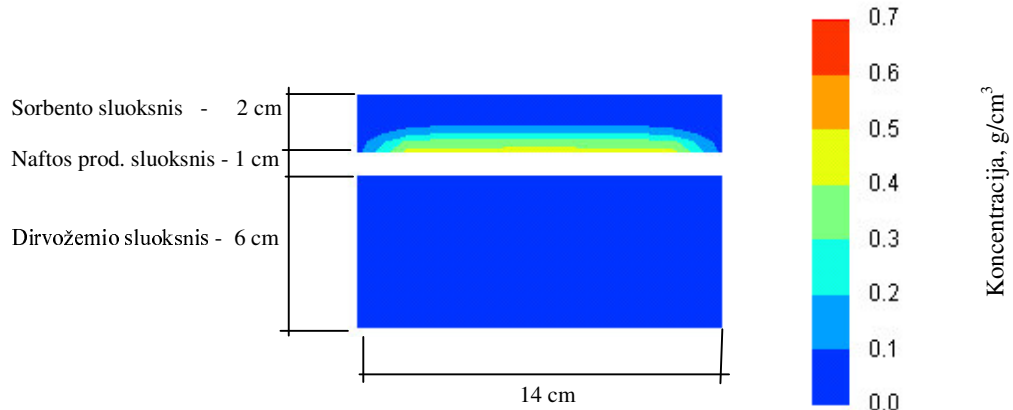
Kaip matyti iš modeliavimo rezultatų, nagrinėjamas biosorbentas (samanų kiminai) pasižymi labai intensyvia naftos produktų sorbcija nuo vandens paviršiaus. Išsilieję naftos produktai yra staigiai sorbuojami biosorbento. Tai rodo žymus naftos produktų koncentracijos kitimas sorbente sorbcijos pradžioje (žr. 6.4 – 6.6 pav.). Praėjus 10 min nuo sorbcijos pradžios, samanų kiminų sorbentas yra beveik pilnai prisisotinęs, o po 20 min sorbcija jau nebevyksta ir naftos produktų koncentracija nebekinta (žr. 6.7 – 6.9 pav.). Maksimali naftos produktų koncentracija biosorbente yra $0,7 \text{ g/cm}^3$. Kadangi nagrinėjami naftos produktai su vandeniu nesimaišo (plūduriuoja vandens paviršiuje), jų koncentracija vandenyje visą laiką lygi nuliui.

Naftos produktų koncentraciją biosorbente (g/cm^3) perskaičiavus į įgertį (g naftos pr./ 1g sorbento), atitinkamai gauti tokie rezultatai: po 30 s sorbentas įgėrė $3,7 \text{ g/g}$ naftos pr.; po 1 min – $4,7 \text{ g/g}$; po 10 min – $6,8 \text{ g/g}$; po 20 min – $9,07 \text{ g/g}$; po 30 min – $9,07 \text{ g/g}$; po 60 min – $9,07 \text{ g/g}$.

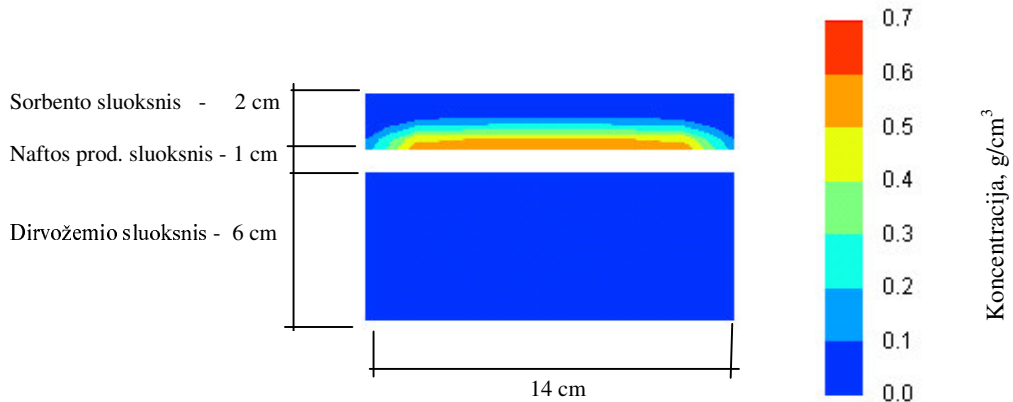
6.3 SORBCIJOS GREIČIO NUO DIRVOŽEMIO PAVIRŠIAUS MODELIS

Modeliuojamas ant dirvožemio išsiliejusių naftos produktų (klampa artimų benzinui ir dyzeliniam kurui) surinkimas (sorbcija) biosorbentu. 6.7 – 6.13 paveiksluose pateikiamas naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas g/cm^3 samanų kiminų

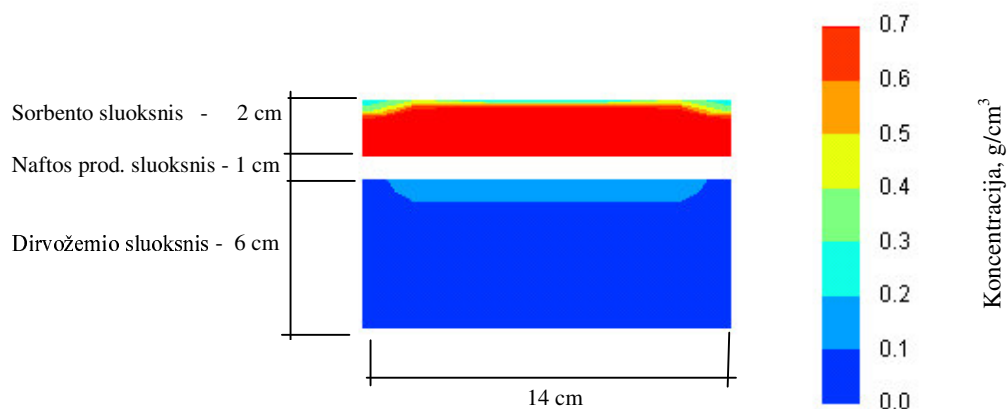
biosorbente ir dirvožemyje tam tikrais laiko momentais. Viršutinis kontūras imituoja sorbentą, apatinis – gruntą (dirvožemį).



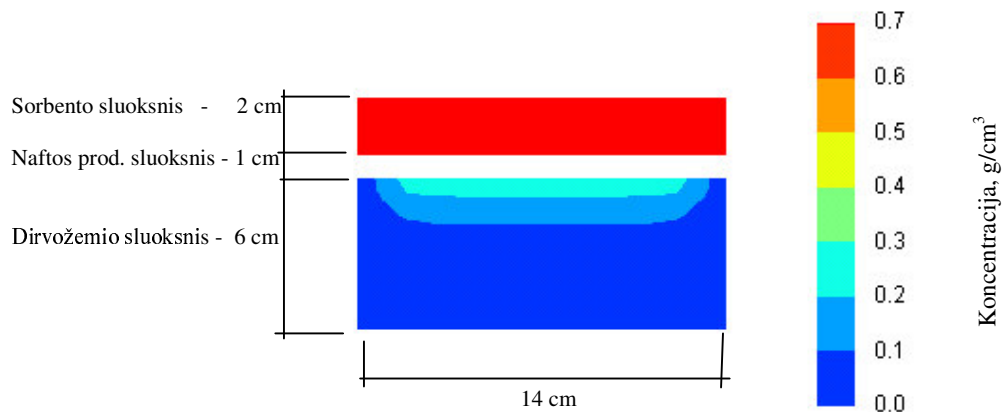
6.7 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir dirvožemyje po 30 s nuo sorbcijos pradžios



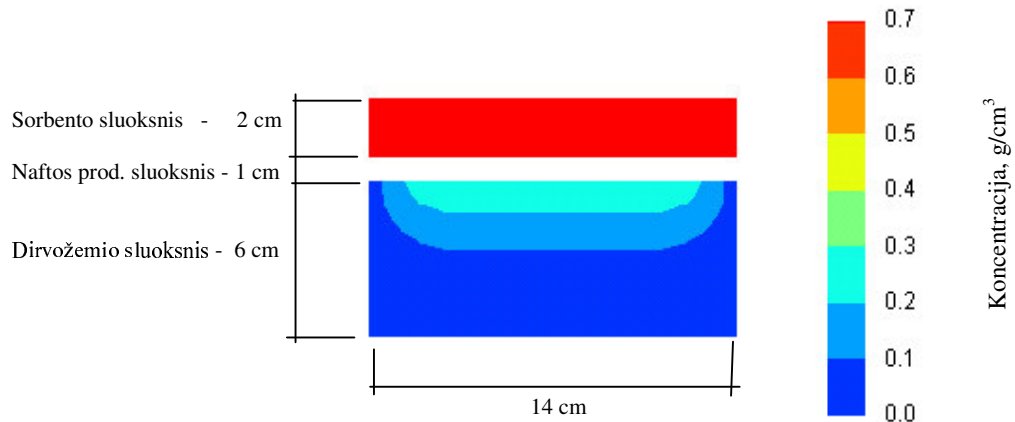
6.8 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir dirvožemyje po 1 min nuo sorbcijos pradžios



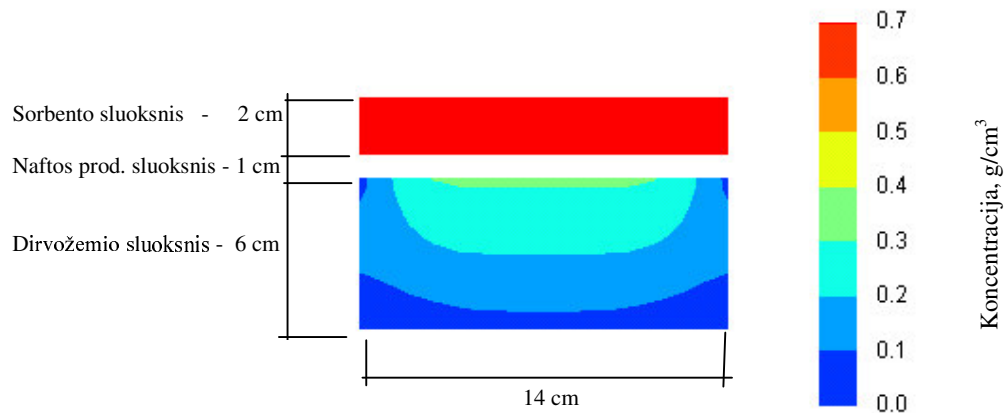
6.9 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir dirvožemyje po 10 min nuo sorbcijos pradžios



6.10 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm³) biosorbente ir dirvožemyje po 20 min nuo sorbcijos pradžios



6.11 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir dirvožemyje po 30 min nuo sorbcijos pradžios



6.12 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas (g/cm^3) biosorbente ir dirvožemyje po 60 min nuo sorbcijos pradžios

Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, samanų kiminų biosorbentas pasižymi labai intensyvia naftos produktų sorbcija. Išsilieję ant dirvožemio paviršiaus naftos produktai pirmiausia skverbiasi į sorbentą. Praėjus 10 min nuo sorbcijos pradžios, biosorbentas baigia prisisotinti, ir prasideda naftos produktų filtracija į dirvožemį (6.9 pav.). Sorbentui pilnai prisisotinus nesusorbuoti naftos produktų likučiai lėtai susigeria į dirvožemį.

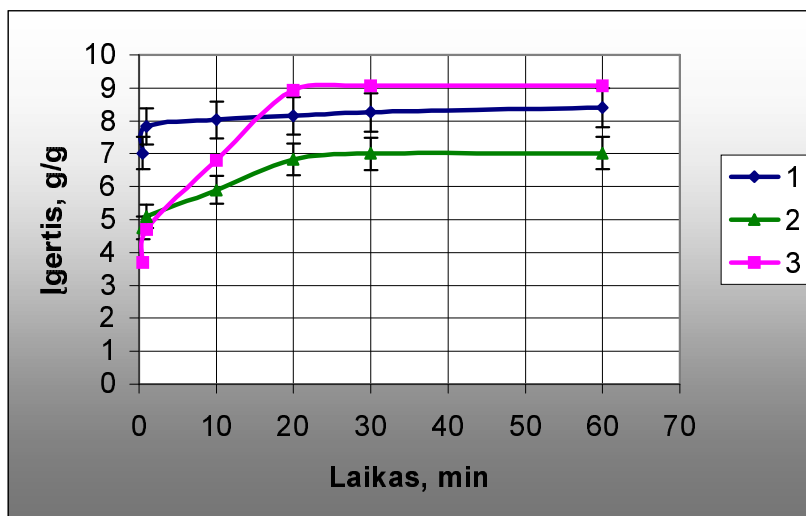
Naftos produktų koncentraciją biosorbente (g/cm^3) perskaičiavus į įgertį (g naftos produktų / 1 g sorbento), atitinkamai gauti tokie rezultatai: po 30 s sorbentas įgėrė $3,64 \text{ g/g}$ naftos pr.; po 1 min – $4,6 \text{ g/g}$; po 10 min – $6,68 \text{ g/g}$; po 20 min – $9,07 \text{ g/g}$; po 30 min – $9,07 \text{ g/g}$; po 60 min – $9,07 \text{ g/g}$.

Palyginus naftos produktų (klampa artimų benzinui ir dyzeliniam kurui) sorbcijos greičio nuo dirvožemio bei vandens paviršiaus modelius, matyti, kad nuo vandens paviršiaus naftos produktai sorbuojami šiek tiek greičiau, nei nuo dirvožemio paviršiaus. Panaši situacija būtų ir realiomis sąlygomis, nes lėtesnę naftos produktų sorbciją nuo dirvožemio paviršiaus sąlygotų dirvos paviršiaus nelygumai, o tuo pačiu ir prastesnis sorbento sąlytis su naftos produktu.

6.4 MODELIAVIMO REZULTATŲ PALYGINIMAS SU EKSPERIMENTINIAIS DUOMENIMIS

Siekiant įvertinti kompiuterinio modelio tikslumą, eksperimentiniai duomenys, gauti laboratorinėmis sąlygomis, lyginami su matematinio modelio duomenimis. Kadangi yra atlikti naftos produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus eksperimentiniai tyrimai, tikslinga palyginti šio eksperimento rezultatų ir skaitinio naftos produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus modelio duomenų tarpusavio ryšį.

6.13 pav. pateikiamos remiantis modeliavimo rezultatais ir eksperimentinio tyrimo metu gautos naftos produktų įgerties priklausomybės nuo laiko kreivės.



6.13 pav. Naftos produktų įgerties priklausomybė nuo laiko (sorbentas – samanų kiminai): **1** - dyzelinio kuro įgertis pagal eksperimento duomenis; **2** - benzino įgertis pagal eksperimento duomenis; **3** – naftos produktų (klampa artimų benzinui ir dyzeliniam kurui) įgertis pagal modeliavimo duomenis

Eksperimento ir kompiuterinio modelio duomenų pasiskirstymo funkcijos atitikimui įvertinti naudojamas koreliacijos koeficientas, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{S_x S_y}, \quad (6.14)$$

čia: S_x ir S_y – standartinis nuokrypis.

Jei koreliacijos koeficientas artimas 1, duomenų funkcinė priklausomybė labai didelė.

Pagal turimus duomenis apskaičiuota, kad modeliavimo rezultatų ir eksperimentinių dyzelinio kuro sorbcijos duomenų koreliacijos koeficientas yra 0,896, o modeliavimo ir eksperimentinių benzino sorbcijos duomenų - 0,998.

Kadangi koreliacijos koeficientas abiem atvejais yra artimas 1, tai rodo gerą modeliavimo (teorinių) ir eksperimentinių tyrimų rezultatų atitikimą. Kaip matyti iš 6.13 paveiksle pateiktų kreivių, modeliavimo duomenys ištis nedaug viršija eksperimentinių duomenų paklaidų ribas.

Todėl galima daryti išvadą, kad remiantis VS2DTI programa sukurtas naftos produktų sorbcijos matematinis modelis atspindi realų samanų kiminų biosorbento naftos produktų (ypač benzino)sorbcijos proceso intensyvumą.

6.5 IŠVADOS

1. Modeliuojant su programa VS2DTI pastebima nevisiškai tolygi naftos produktų sorbcija visu sorbento plotu. Proceso pradžioje sorbcija intensyvesnė - tai sąlygoja greita sorbcija ant sorbento išorinio paviršiaus. Po to sorbcijos intensyvumas vėl pradeda augti – tai sąlygoja sorbcijos mikroporose pradžia.
2. Palyginus VS2DTI kompiuterine programa sukurtus naftos produktų (klampa artimų benzinui ir dyzeliniam kurui) sorbcijos nuo vandens bei dirvožemio paviršiaus modelius, matyti, kad nuo vandens paviršiaus naftos produktai sorbuojami šiek tiek greičiau, nei nuo dirvožemio paviršiaus. Panaši situacija būtų ir realiomis sąlygomis, nes lėtesnę naftos produktų sorbciją nuo dirvožemio paviršiaus sąlygotų dirvos paviršiaus nelygumai, o tuo pačiu ir prastesnis sorbento sąlytis su naftos produktu.
3. Modeliavimo rezultatų ir eksperimentinių dyzelinio kuro sorbcijos duomenų koreliacijos koeficientas yra 0,896, o modeliavimo ir eksperimentinių benzino sorbcijos duomenų – 0,998. Koreliacijos koeficientas abiem atvejais yra artimas 1, tai rodo gerą modeliavimo ir eksperimentinių tyrimų duomenų atitikimą.

7. DARBE NAUDOTA APARATŪRA, PRITAIKYTOS METODIKOS IR EKSPERIMENTINIAI STENDAI

7.1 ĮVADAS

Eksperimentinių tyrimų metu sukūrus ne vieną tyrimų stendą bei jų metodikas, atlikti sorbentų fizikinių charakteristikų nustatymo, vandens įgerties, naftos produktų sugėrimo nuo vandens paviršiaus efektyvumo įvertinimo, liekamosios sorbuojamos medžiagos dalies nustatymo, pilnutinės įgerties, terminės modifikacijos bei filtracijos efektyvumo tyrimai. Pirmiausia buvo sukurtos sorbentų sorbcinių savybių eksperimentinių tyrimų metodikos, kurios yra pritaikytos biriems naftos produktų sorbentams tirti. Atliekant terminį biosorbento modifikacijos eksperimentą pritaikytos infraraudonosios spektroskopijos metodas. Metodika leidžia įvertinti biosorbento cheminės struktūros pokyčius, atsirandančius dėl kaitinimo. Tiriant biosorbento, kaip filtro įkrovos, naftos produktų filtracines savybes, buvo sumontuotas eksperimentinis stendas. Pritaikytos naftos produktų nustatymo vandenyje, naudojant infraraudonųjų spindulių spektroskopą TPH, metodikos. Žemiau pateikiamas trumpas šių metodikų patobulinimų aprašymas bei eksperimentinių stendų iliustracijos.

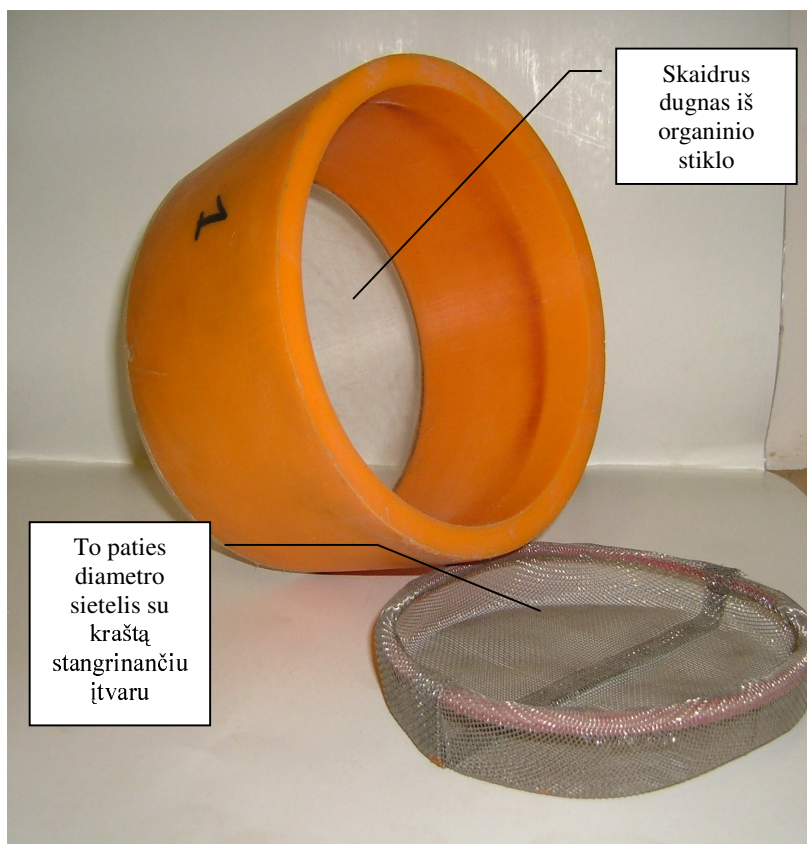
7.2 BIOSORBENTŲ SORBCINIŲ CHARAKTERISTIKŲ NUSTATYMO METODIKOS

Prieš parengiant sorbcinių charakteristikų nustatymo metodikas, buvo išanalizuoti JAV standartai ASTM F726-99 "Standart Method of Testing - Sorbent Performance of Adsorbents" bei Kanados standartai CANCGSB - 183.2-4 "Canadian General Standards Board - Method for Testing Sorbents". Šių standartų pagrindu eksperimentų metodikos buvo pritaikytos biosorbentų tyrimams. Esminis skirtumas nuo jau naudojamų metodikų - tai įgerties įvertinimas sorbcijos laiko atžvilgiu. Minėtuose standartuose įgertis yra stebima po fiksuoto laiko nuo sorbentų kontakto su naftos produktais (konkrečiu atveju 15 min ir 24 h). Eksperimentuose įgerties dydis buvo stebimas nuolat. Tai leido įvertinti sorbcijos proceso dinamiką.

Į eksperimentinį tūrį (7.1 pav.) pripilama apie 1 l, t. y. iki 65 mm gylio, vandens. Kadangi analizuojamas sorbentas yra birus, jam surinkti nuo vandens paviršiaus naudojamas sietelis.

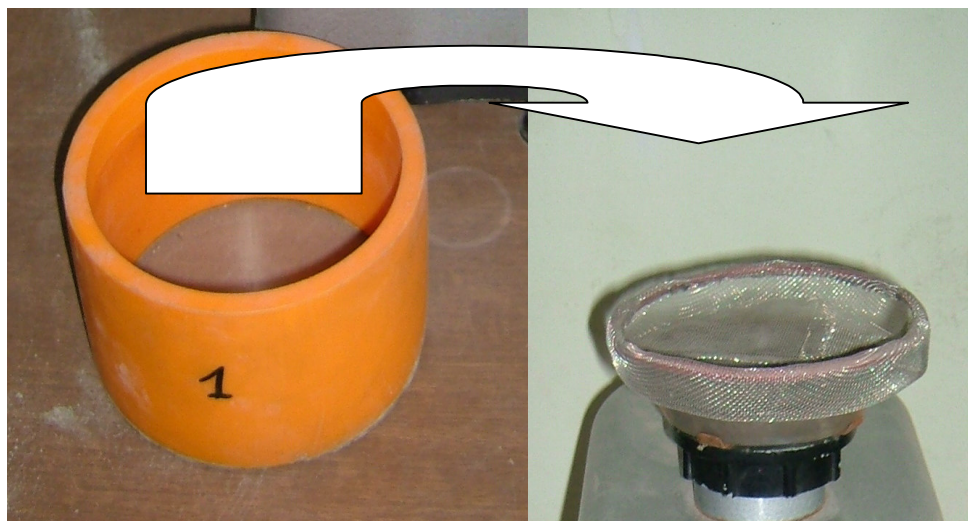
Sorbentas su sieteliu panardinamas į eksperimentinį tūrį ir įvairiais laiko momentais išimamas bei sveriamas. Eksperimento rezultatai pateikiami grafikais. Jie rodo vandenį sugėrusio sorbento masės santykį su sauso sorbento laiko trukmės atžvilgiu.

Eksperimentams buvo pasigaminti 140 mm diametro bei 100 mm aukščio eksperimentiniai tūriai (8.1 pav.). Šiems tūriams specialiai buvo pagaminti to paties diametro sieteliai. Sietelių akutės < 1mm. Šių tinklelių kraštai yra sutvirtinti stangrumą užtikrinančiais įdėklais. Skaidrus eksperimentinio tūrio dugnas leidžia stebėti, ar eksperimento metu dalis sorbento neprasiskverbė pro tinklelio kraštus.



7.1 pav. Sorbcinių savybių nustatymui naudoti eksperimentiniai tūriai

Sorbcijos dydis įvertinamas svėrimo būdu. Sorbentas sveriamas betarpiškai, neišimant jo iš sietelio, tuo išvengiama galimų paklaidų (7.2 pav.). Pagal analizuotus standartus sorbentai yra nugriebiami sieteliu ir tik po to sveriami. Dėl to atsiranda didelės paklaidos, nes dalis sorbuojamų naftos produktų pasilieka ant sietelio bei svėrimo lėkštelės.



7.2 pav. Betarpiškas svėrimas – sveriant sietelį su sorbentu

Sorbentų fizikinių parametų nustatymui naudotas medžiagos įsotinimo metodas ("Atmosferos apsauga ir teršalų savybių tyrimai", laboratoriniai darbai. VGTU Aplinkos apsaugos katedra, 1998). Eksperimentas atliekamas patalpinant biuretę į eksperimentinį indą, pripildytą biosorbento. Tai daroma tam, kad sotinimas vyktų iš apačios ir visas biosorbento porose esantis oras būtų išstumiamas į viršų. Sotinti naftos produktais baigiama, kai ant sorbento paviršiaus pasirodo plona naftos produktų plėvelė.

7.3 SORBCIJOS TYRIMAS DINAMINĖMIS SĄLYGOMIS

Ši procedūra yra sukurta sorbentų plūdrumo, hidrofobinėms ir naftos įgerties savybėms nustatyti dinaminėmis sąlygomis, t.y. sukūrus dirbtinį vandens bangavimą.

Eksperimentui buvo pagamintas suplakimo stalelis (7.3 pav.) – dažnis nuo 20 iki 240 ciklų/min, amplitudė - 3 cm.



7.3 pav. Vibro stotelis pritaikytas sorbertų tyrimui dinaminėmis sąlygomis

Sorbento bandiniai, apytiksliai (4–10) g arba max 150 cm³, iš pradžių pasveriami ir po to dedami į 4 l talpos stiklinį indą, iki pusės pripildytą vandens ir paženklinatą. Po to konteineris dedamas ant suplakimo stotelio (ar panašaus įrenginio), kurio dažnis 150 ciklų/min ir amplitudė 3 cm. Proceso trukmė – 15 min. Indo turinys paliekamas nusistovėti 2 minutėms. Apžiūrima sorbento ir vandens būklė. Jeigu 10 ar daugiau proc. sorbento medžiagos nusėdo, laikoma, kad sorbentas testo neišlaikė. Indo turinys surenkamas tinkliniu krepšeliu, kad sugaudyti sorbento daleles, ir po to pasveriamas, leidus nusidrenuoti 30 sekundžių. Skaičiuojamas vandens įgerties dydis.

7.4 BIOSORBENTO TERMINIO MODIFIKAVIMO EKSPERIMENTO METODIKOS

Infraraudonoji (IR) spektroskopija yra galingas analitinis įrankis molekulių ir mišinių charakterizavimui bei vibracinių spektrų identifikavimui. Pavyzdžiui, organinio junginio IR spektras teikia specifinę informaciją apie molekulių struktūrą ir cheminius

ryšius. Naudojant atspindžio režimą (ATR), plonas plėvelės galima tirti tiesiogiai paviršiuje. Mes naudojome IR, siekdami tiksliai nustatyti užterštumo organiniais teršalais lygį įvairiuose bandiniuose. IR naudojama polimerų ir plastikų organinei analizei, skysčių, kietųjų medžiagų ir dujų analizei, nelaidžių medžiagų analizei ir molekulių specifiniam identifikavimui, įskaitant biomedicinos, puslaidininkių, elektronikos, lazerių ir optikos pramonės produktų bandinius.

Tyrimai buvo atlikti infraraudonųjų spindulių spektroskopu ATI Matson Genesis Series RTIR 7.4 pav.



7.4 pav. ATI Matson Genesis Series RTIR spektroskopas

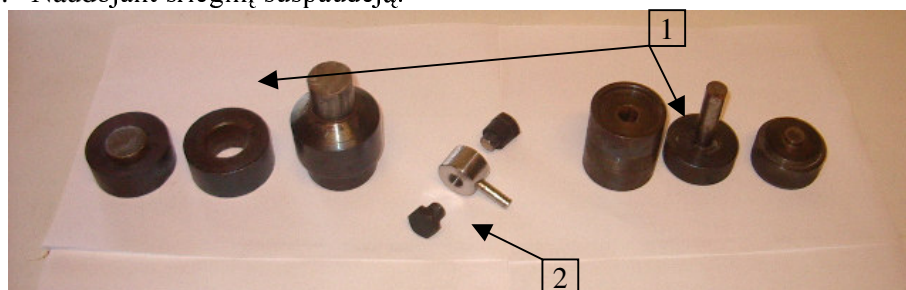
Šis prietaisas yra sukomplektuotas su personaliniu kompiuteriu, kuriame yra įdiegta Ati Matson kompiuterinė programa, skirta spektrų analizei bei grafiniam apdorojimui.(7.5 pav.)



7.5 pav. ATI Matson Genesis Series RTIR spektroskopas bei periferinė įranga

Mėginių paruošimas spektrinei analizei buvo atliekamas gaminant KBr (kalio bromido) tabletes. Tam buvo panaudoti du tablečių gaminimo būdai:

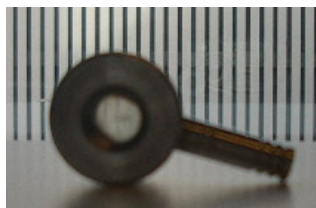
1. Naudojant hidraulinę presą;
2. Naudojant srieginį suspaudėją.



7.6 pav. KBr tablečių paruošimo priemonės. 1 - naudojant hidraulinę presą; 2 - naudojant srieginį suspaudėją

Ruošiant KBr tabletę svarbiausia, jog ji būtų skaidri. Siekiant užtikrinti šią sąlygą, būtina eksperimentiniu būdu parinkti tinkamą tiriamos medžiagos ir KBr sumaišymo santykį. Atlikus keletą bandymų buvo nustatyta, jog optimaliausias santykis yra 1 mg tiriamos medžiagos 300 mg KBr. Prieš sumaišymą KBr yra džiovinamas 100 °C temperatūroje.

7.7 paveiksle pavaizduota skaidri KBr tabletė, paruošta IR spindulių spektroskopiniam tyrimui.



7.7 pav. Skaidri KBr tabletė IR spektroskopiniam tyrimui, paruošta naudojant srieginį suspaudėją

Ėminių svėrimui panaudotos 0,0001 mg tikslumo analitinės svarstyklės.

Tiksliam kaitinimo temperatūros užtikrinimui buvo panaudota elektroninio valdymo kaitinimo krosnelė. Ją galima užprogramuoti kelti kaitinimo temperatūrą 3 °C kas minutę.

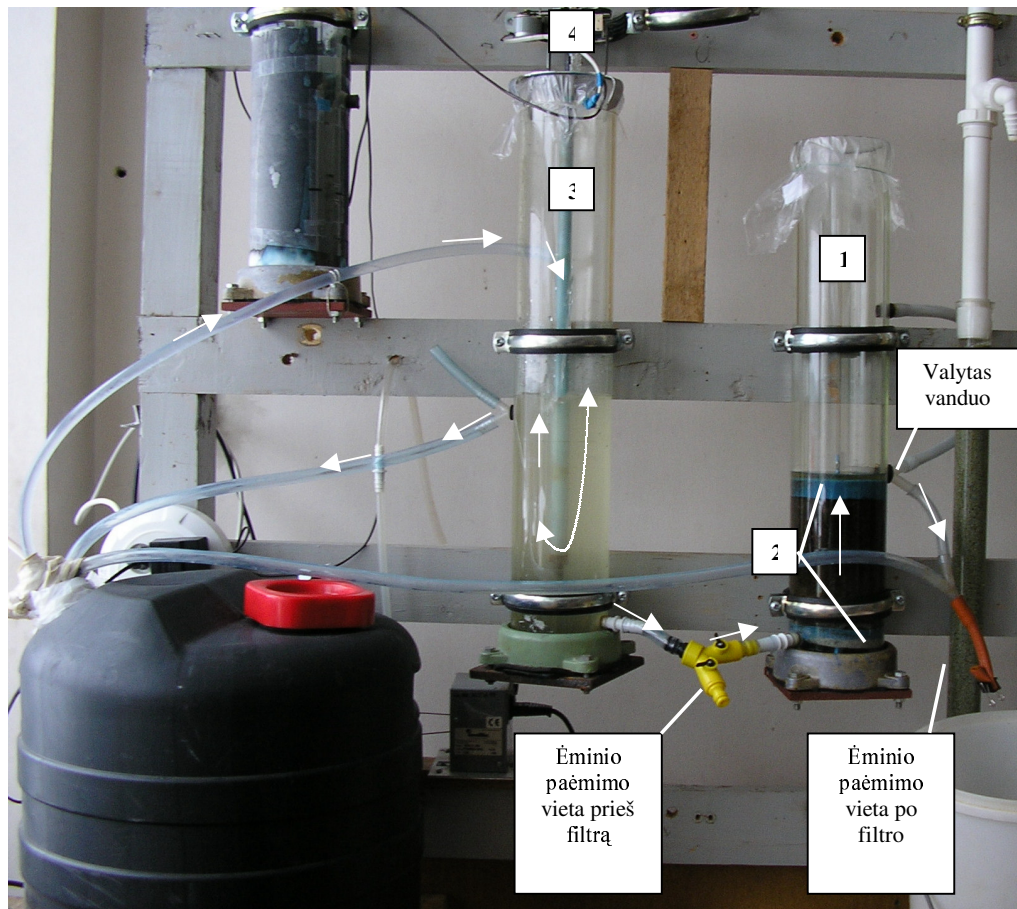


7.10 pav. Kaitinimo krosnelė su elektroniniu valdymu

7.5 BIOSORBENTO FILTRACINIŲ SAVYBIŲ TYRIMO METODIKOS

Eksperimentinių tyrimų stendą sudaro (1) eksperimentinė kolonėlė, užpildyta biosorbentu. Pasirinkta 10,4 cm diametro stiklinė kolonėlė. Kolonėlės diametras leidžia išvengti pasienio sluoksnio įtakos eksperimentiniams tyrimams. Stiklinės sienelės leidžia stebėti filtro įkrovos užsikimšimą naftos produktais. Eksperimentams

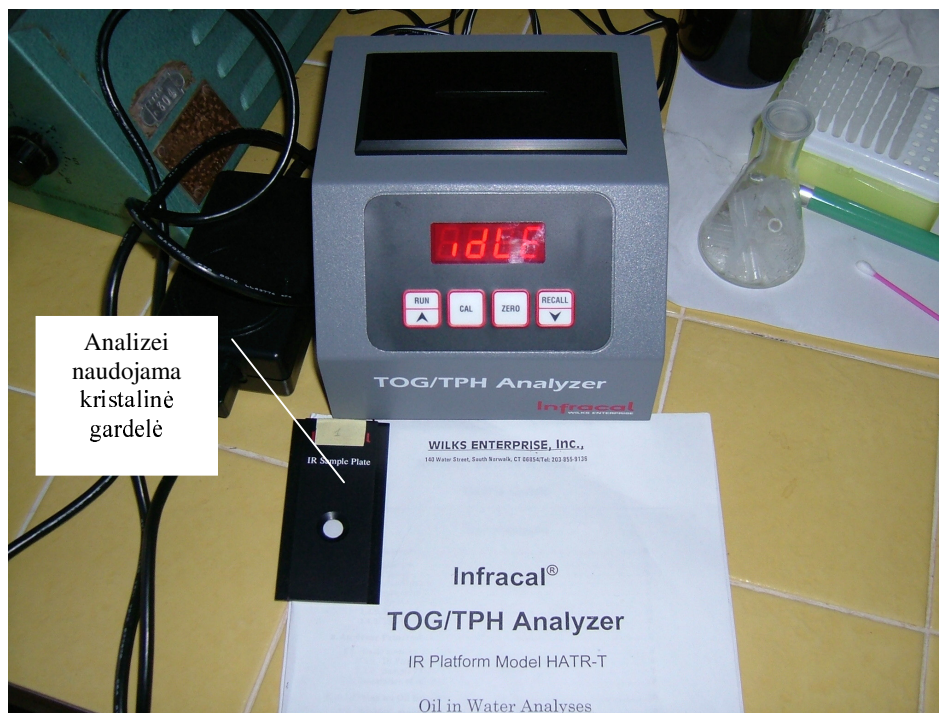
pasirinkta 10 ir 20 cm storio įkrova iš biosorbento (7.11 pav). Užpildą palaikančios grotelės (2) buvo pagamintos iš plieninio, 1 mm diametro akučių, sietelio. Sietelis papildomai buvo padengtas antikorozine danga. Naftos produktais užteršto vandens tiekimo rezervuaras (3) – tai hermetiškai uždaroma talpa, kurioje palaikoma pastovi naftos produktų koncentracija. Šios talpos aukštis gali būti keičiamas, tuo sudarant norimą tiekiamo vandens slėgį. Tiekiamo užteršto vandens aukštis stebimas pagal prie stendo pritvirtintą liniuotę. Tam, kad užtikrinti tolygų tiekiamo vandens užterštumą, rezervuare (3) įrengta maišyklė (7). Eksperimentinių tyrimų stendas pavaizduotas 7.11 paveiksle.



7.11 pav. Filtracinių savybių tyrimo eksperimentinis stendas

Ėminiai iš karto imami į 25 ml graduotas kolbutes, kuriose po to bus atliekama analizė. Tai sumažina galimų paklaidų atsiradimą dėl naftos produktų galimo pasilikimo ant indų sienelių.

Ėminiai analizuojami infraraudonųjų spindulių spektroskopu „TPH Analyzer“. Prietaisas matuoja infraraudonųjų spindulių absorbcijos koeficientų skirtumą, esant švariai ir ekstrahuotais naftos produktais užterštai kristalinei gardelei (7.12 pav.).



7.12 pav. Naudotas infraraudonųjų spindulių spektroskopas TPH Analyzer

7.6 PATENTINĖ PARAIŠKA

Išradimo aprašymas

Išradimas priklauso sorbentų, skirtų surinkti naftos produktus, tepalus, kurą, angliavandenilius nuo dirvožemio ir vandens paviršių, sričiai.

Patekus naftos produktams į aplinką visų pirma atliekama teršalų lokalizacija. Tai atliekama sorbentų pagalba. Todėl potencialios taršos naftos produktais vietose būtinos sorbentų atsargos.

Siekiant nustatyti, ar sorbentų pakanka, būtini detalūs naftos produktų sorbcijos tyrimai. Be to, sorbentai turi atitikti aplinkosauginius reikalavimus: būti lengvai surenkami, biodegraduojantys, net ir likę gamtoje nedaryti žalos jai, turėti perspektyvias utilizacijos galimybes. Būtent šiuos reikalavimus atitinka biosorbentai, gaminami iš natūralių gamtinių išteklių.

Išradimo tikslas - biosorbento, skirto naftos produktų sugėrimui, gamyba iš vietinių žaliavų.

Biosorbentų naudojimas sumažina bendrą faktinę aplinkos taršą. Tai verčia ieškoti aplinkos taršos sulaikymui reikalingų medžiagų tarp vietinių gamtinių išteklių ir

vietinės pramonės atliekų, tuo pačiu ištiriant šių medžiagų fizikines ir chemines savybes. Lietuvos sąlygomis tokiomis medžiagomis galėtų būti medžio apdirbimo, celiuliozės ir popieriaus pramonės atliekos, pelenai, metalinių pusfabrikačių ėsdinimo proceso atliekos, kalcio hidrosilikatai (kaip atliekų perdirbimo produktai), vietinės uolienos opoka ir gliaukonitas.

Biosorbentų paviršiaus ypatumai lemia hidrofobiškas jų savybes, kurios leidžia juos naudoti surenkant naftą ir jos produktus ne tik nuo dirvožemio, bet ir nuo vandens paviršių.

Biosorbentų privalumai: biodegradatyvumas; atsinaujinantys žaliavos resursai; atliekų biodegradavimo intensyvumas; mažesni grunto valymo įkainiai; mažesnė įtaka ekosistemoms (net ir likę nesurinkti nedaro antrinės taršos); visuomenės pritarimas naudoti aplinkai neagresyvias medžiagas.

Biosorbentų neigiamos savybės: gali užsiliepsnoti saugojimo metu; dulka atliekant valymo darbus; juos gali paveikti biologiniai kenkėjai, kai kurios medžiagos turi mažesnę sugėrimo efektyvumą.

Pateikiamo išradimo prototipas yra naftos produktų sorbentas Sphag-sorb (Kanada). Šis sorbentas yra gaminamas iš pelkių samanų kiminių. Sorbentas gerai tinka teršalų sorbcijai ir nuo grunto, ir nuo vandens paviršiaus. Sorbento Sphag - sorb naftos produktų sorbcijos galia pagal kokybės sertifikatą (Orapi North America LTD): 1 g sorbento sugeria nuo 6 iki 12 g naftos produktų, o pagal eksperimentinius duomenis (P. Baltrėnas, V. Vaišis. Naftos produktus sorbuojantis biosorbentas *SPHAG-SORB*. *Aplinkos inžinerija*. X t., Nr. 3. V.: Technika, 2002, p. 103 – 107) 1 g sorbento sugeria nuo 4,05 iki 5,5 g naftos produktų.

Pagrindinis šio sorbento trūkumas yra tas, jog ši medžiaga yra importuojama, dėl to išauga savikaina. Be to, biosorbento, gaminamo iš vietinių žaliavų sorbcinė galia yra didesnė (1 g sorbento sugeria nuo 7,2 iki 9,9 g naftos produktų).

Biosorbentas gaminamas iš Lietuvoje augančių smailialapių kiminių. Kiminai - tai būdingiausi pelkių bei pelkėjančių vietų augalai. Jie prisitaikę sunaudoti labai daug vandens: nepaprastai purios (su dideliais tarpuląsčiais) augalo ląstelės sugeba "sugerti" 20-30 kartų daugiau vandens, negu sveria pats augalas. Kiminas, neturėdamas šaknų ir negalėdamas mineralinių medžiagų pasiimti iš dirvos, jų pasirūpina iš vandens. Lietuvoje labiausiai paplitę šie kiminai: ilgasis auga pievapelkėse, klampupelkiuose, lage; magelanianis - pelkės šlaito apatinėje dalyje; smailialapis - šlaite; rudasis - pelkės šlaito viršutinėje dalyje; raudonasis - plynaukštėje ir užima ištisus plotus duburiuose; smailiašakis - praplaisose ir duburiuose.

Ekologiškai švarus biosorbentas, skirtas surinkti naftos produktus ir nuo vandens, ir nuo dirvožemio paviršiaus. Surenkant naftos produktus sorbentais, dalis sorbento neišvengiamai pasilieka aplinkoje. O biosorbentas, net ir paliktas gamtoje, pasižymi biodegradacinėmis savybėmis.

Kiminai yra išdžiovinami iki 4 - 7 % drėgnumo ir po to, atlikus siojimą, sumalami iki 1-2 mm stambiausios frakcijos. Tiriant sorbuojančias medžiagas (sorbentus), pastebėta, kad didelę reikšmę sorbcijos efektyvumui turi sorbento dalelių dydis. Smulkesnės frakcijos biosorbentas turi didesnį paviršiaus plotą. Kuo didesnis sorbuojantis paviršiaus plotas, tuo daugiau naftos produktų sugeria sorbentas. Tačiau smulkaus biosorbento surinkimas tampa komplikotas, todėl pasirinkta ne itin smulki (iki 1-2 mm) frakcija.

Surenkant naftos produktus nuo vandens paviršiaus, svarbus biosorbentą apibūdinantis rodiklis yra vandens įgertis. Pradiniu laiko momentu iki 1 h vandens įgeriamumas (g vandens / g sorbento) nedidelis – iki 12,5, tačiau procesui intensyvėjant – po 10 h pasiekia 13,8.

Tiriant, kaip nuo vandens paviršiaus sugeriamas dyzelinis kuras, pastebima atvirkštinė vandens įgerčiai tendencija: eksperimento pradžioje labai intensyviai vyksta sorbcija.

Dyzelinio kuro sugertis (g naftos produkto / g sorbento) eksperimento pradžioje, 2 min nuo sorbcijos pradžios, – 7,5. Laikui bėgant šis sugerties koeficientas tolygiai auga ir po 20 min esti 8,2, o po 60 min pasiekia 8,4. Maksimalus dyzelinio kuro sugerties koeficientas ne nuo vandens paviršiaus yra 9,9. Sorbuojant nuo vandens paviršiaus, jis siekia 8,4. Tai rodo geras sorbento sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybes ir kad panaudojama beveik visa sugerties galia.

Benzino sugertis nuo vandens paviršiaus (g naftos produkto / g sorbento) eksperimento pradžioje, 2 min nuo sorbcijos pradžios, – 5,5. Laikui bėgant šis sugerties koeficientas tolygiai auga ir po 20 min. esti 6,7, o po 60 min pasiekia 7,2. Maksimalus dyzelinio kuro sugerties koeficientas ne nuo vandens paviršiaus yra 7,9. Sorbuojant nuo vandens paviršiaus, jis siekia 7,2. Analogiškai dyzelinio kuro sugėrimui, sorbuojant benzina, panaudojama beveik visa sorbento sorbcijos galia.

Valant naftos produktus nuo dirvožemio paviršiaus svarbi sorbuojamosios medžiagos dalis, kuri nesusigeria į sorbentą ir lieka ant dirvožemio paviršiaus. Sugerties efektyvumas iki įgerties, lygios 1,0 (g naftos / g sorbento), beveik nekinta ir siekia beveik 100 %. Tačiau padidėjus įgerčiai iki 4,3 sugerties efektyvumas sumažėja ir tesiekia 95 %.

Sorbento Sphag-sorb ir biosorbento iš vietinių žaliavų palyginimas pateiktas 7.1 lentelėje.

7.1 lentelė. Sorbentų palyginamųjų charakteristikų suvestinė.

Sorbentas	Sphag-sorb	Biosorbentas
Charakteristika		
Tankis [g/cm ³]	0,199	0,175
Vandens įgeriamumas po 24 h [g vandens/g sorbento]	3,92	14,1
Dyzelinio kuro įgeriamumas nuo vandens paviršiaus [g dyzelinio kuro/g sorbento]	3,74	8,4
Benzino įgeriamumas nuo vandens paviršiaus [g benzino/g sorbento]	4,00	7,2
Maksimali pilnutinė dyzelinio kuro įgertis [g dyzelinio kuro/g sorbento]	5,50	9,9
Maksimali pilnutinė benzino įgertis [g benzino/g sorbento]	5,60	7,9
Įgertis kuriai esant sorbcinės efektyvumas nuo lygaus paviršiaus yra 95 % [g naftos produktų/g sorbento]	3,50	4,3

BENDROSIOS IŠVADOS

1. Nustatyta, jog perspektyviausia naftos produktų lokalizacijos priemonė yra biosorbentai. Biosorbentai, gaminami iš vietinių žaliavų, apsaugotų Lietuvos rinką nuo įvežtinių. Siekiant parinkti tinkamiausią žaliavą biosorbentų gamybai, atlikti potencialiai galimų medžiagų eksperimentiniai tyrimai.
2. Atlikus naftos produktus sorbuojančių medžiagų literatūros apžvalgą matyti, kad optimalus sorbentas turi atitikti aplinkosauginius reikalavimus: jie turi būti lengvai surenkami, net ir likę gamtoje nedaryti žalos jai, biodegratuojantys, su perspektyviom utilizacijos galimybėmis.
3. Lietuvos sąlygomis tokiomis medžiagomis galėtų būti medžio apdirbimo, celiuliozės ir popieriaus pramonės atliekos, pelenai, metalinių pusfabrikačių ėsdinimo proceso atliekos, kalcio hidrosilikatai (kaip atliekų perdirbimo produktai), vietinės uolienos (opoka ir glaukonitas), durpės bei samanės.
4. Eksperimentiškai ištyrus tris augalines žaliavas, potencialiai tinkamas biosorbentų gamybai (samanų kiminai, elninė šiurė, spalių-pakulų mišinys), matyti, jog geriausiomis naftos produktų sorbcijos savybėmis pasižymi samanų kiminai.
5. Atliktų eksperimentų su skirtingų frakcijų samanų kiminiais (vidutinis dalelių stambumas (3–5) mm bei dalelių stambumas iki 1 mm) duomenys rodo, kad stambesnės frakcijos biosorbentas pasižymi geresnėmis naftos produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus savybėmis: vidutiniškai 25 % didesnė dyzelinio kuro įgertis bei 22 % didesnė benzino įgertis, lyginant su smulkesnės frakcijos samanomis.
6. Siekiant sumažinti samanų kiminų vandens įgertį, būtinas šios sorbuojančios medžiagos impregnavimas ar kitokio pobūdžio modifikavimas. Kaip potencialiai tinkamas išskirtas terminis modifikavimas.
7. Nustatyta, jog biosorbento terminė modifikacija leidžia sumažinti vandens įgeriamumą 6 kartus. Optimali temperatūra terminei modifikacijai yra 225 °C, kaitinimo trukmė 60 min.

8. Nustatyta, kad 250 °C temperatūra yra kritinė termiškai modifikuojant biosorbentą, nes prie šios temperatūros skyla anglies, vandenilio bei deguonies jungtys ir biosorbentas pradeda anglėti.
9. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad biosorbentas iš vietinių žaliavų gali būti naudojamas kaip naftos produktais užteršto vandens valymo filtro užpildas. Jis atitinka filtriniams užpildams keliamus reikalavimus.
10. Dvigubai padidinus filtro įkrovos storį filtro eksploatacinis laikas padidėja 4 kartus. Tai leidžia daryti prielaidą, jog filtrinio užpildo storis yra itin svarbus projektuojant naftos produktų filtrus.
11. Modeliavimo rezultatų ir eksperimentinių dyzelinio kuro sorbcijos duomenų koreliacijos koeficientas yra 0,896, o modeliavimo ir eksperimentinių benzino sorbcijos duomenų – 0,998. Tai rodo gerą teorinių (modeliavimo) ir eksperimentinių duomenų atitikimą, todėl sukurto kompiuterinio modelio panaudojimas leistų išplėsti samanų kiminų sorbento tyrimų ribas.
12. Atlikto darbo rezultatai rodo, kad biosorbentas, gaminamas iš samanų kiminų, yra perspektyvi naftos produktus sugerianti medžiaga, kurią rekomenduojame naudoti sprendžiant naftos produktų išsiliejimų likvidavimo problemas.

LITERATŪRA

1. Selection Criteria and Laboratory Evaluation of Oil Spill Sorbents. Update IV; 1991 Canada, 45 p.
2. Choi, H. M. and Cloud, R. M. Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup. Environmental Science and Technology, No 26, 1992. p. 772 – 776.
3. Choi, H. M. and Moreau, J. P. Oil Sorption Behavior of Various Sorbents Studies by Sorption Capacity Measurements and Environment. Research and Techniques, No 25, 1993, p. 447 – 455.
4. Beek, A.J.; Jones, K.C. Limitations to the in situ remediation of soils contaminated with organic chemicals in relation to the potential to achieve clean - up criteria // Contaminated Soil '95. Dordrecht: Kluwer, 1995, p. 123 – 135.
5. HN 60 –2004. Didžiausia leidžiama ir laikinai leidžiama koncentracija dirvožemyje. Lietuvos Respublikos Sveikatos apsaugos ministerija, Vilnius, 1996.
6. Vandens ir žemės teršimo naftos produktais laboratorinio tyrimo metodiniai nurodymai. Aplinkos Apsaugos Departamentas. Vilnius, 1993, 43 p.
7. Jankevičius, K. Nafta ir aplinkos apsauga. Vilnius, 1982.
8. Jankevičius, K.; Rapolas, L. Aplinkos biologinis valymas, 2003, 343 p.
9. Marcinonis, A. Žemės gelmių teršimas naftos produktais – aktuali ekologinė problema. Statyba ir architektūra, Nr. 9, 1999, p. 33-37.
10. Grigiškis, S.; Žunda, G.; Šipinytė, V. Užteršto grunto valymo technologijos. Statyba ir architektūra. Nr 10, 1999, p. 24-28.
11. Grunto, užteršto naftos produktais, valymo metodai. UAB "Grota", 2001. (www.grota.lt).
12. Sasnauskas, J. Viešojo įstaiga “Grunto valymo technologijos” – efektyvių biopreparatų ir technologijų kalvė. Žaliasis pasaulis., Nr. 30, 2000, p. 23-39.
13. Jučas, P. Degalai ir tepalai. Vilnius, 261 p.
14. Čipinytė, V. Aplinkos, užterštos naftos angliavandeniliais, biologinis valymas. Kaunas, 2000, p 97.
15. LAND 9 – 1995. Viršutinės litosferos dalies užterštumo naftos produktais didžiausi leidžiami lygiai. Aplinkos apsaugos ministerija, Vilnius, 1996.
16. Jurkonis, A. Organinių cheminių medžiagų fazinis pasiskirstymas, pernešimas ir migracija gamtinėje aplinkoje. 1 seminaras “Aplinkos apsauga karinėse teritorijose”, Nemenčinė, 1998 m. 11 p.

17. Chiras, D. D. Environmental science: Action for a sustainable future. California, 1991, 549 p.
18. Ghalambor, A. Evaluation and characterization of sorbents in removal of oil spills. Louisiana Oil Spill Coordinators Office. Technical report Series 006, 1995, 54 p.
19. Ghalambor, A. Evaluation and characterization of biodegradable sorbents. Louisiana Oil Spill Coordinators Office. Technical report Series 006, 1998, 34 p.
20. Poile, C. A. Cleaning Up Oil Spill. Probe Post. 12 (3/4): 1990. p. 13-15.
21. Choi, H.; Cloud, R. M. Natural sorbents in oil spill cleanup. Environmental Science and Technology. v. 26, no.4 April 1992, p. 772-776.
22. Hjeresen Dennis L. Green Chemistry: Waste Treatment, Waste Minimization, and Clean Manufacturing Initiatives at Los Alamos National Laboratory- US-Baltic Workshop. Environmental Chemistry. Proceedings. Vilnius, Chemijos institutas, 1997, 83 p.
23. Ishihara, Shigehisa; Kyotani, Yoshitami; Karya, Shinichi (Toyo Denka Kogyo Kk) Manufacture of adsorbents from woody materials by heating - Jpn. Kokai Tokkyo, 1995, p. 492.
24. Gryzazev, N.N. (State Univ. Moscow) Natural Sorbents of the Volga Region. - Prirodnye Mineral. Sorbenty, Akad. Nauk Ukr, 1995 p. 191-234.
25. Sheina, Z.G. Kurinsk Opoka as an Adsorbent - Trudy Gorno-Geol. Inst., Akad. Nauk, Ural., No. 35, 1996, p. 277-89.
26. Smith, Edward H.; Vengris, T. Clay Minerals and Heavy Metals- US-Baltic Workshop. Environmental Chemistry. Proceedings. Vilnius, Chemijos institutas, 1997, p. 25-39.
27. Denafas G.; Ancuta A.; Viliūnas V. The Use of Calcium Hydrosilicate for Reduction of Volatile Organic Compounds // International Conference. Environmental Science and Technology. Proceedings. Kaunas "Technologija" 1996, p. 113-116.
28. Teas, Ch.; Kalligeros, S.; Panikos, F.; Stournas, S.; Lois, E. Anastopoulos, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Elsevier, Desalination 140, 2001, p. 259 - 264.
29. Sangalov, Yu.; Ilyasova, A. I.; Krasulina, N. A.; Antonova, N. E. Sorbents for crude oil, based on thermochemically hydrophobized wood flour. Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 72, No. 7, 1999, p. 1276 – 1281.

30. Alison, A.; Mackau, M.; Philip, M. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environmental Science and Technology*, No. 34, 2000, p. 839 –845.
31. Hausard, M.; Gaballah, I. Removal of hydrocarbons from wastewater using treated bark. *Air and waste Management, Technical paper*, 2001, 12 p.
32. Choi, H.; Sangdo-Dong, Dongjak-Ku. Needlepunched cotton nonwovens and other natural fibers as oil cleanup sorbents. *Environmental Science*, No. 31, 1996, p. 1441 – 1457.
33. Choi, H. Utilization of raw cotton: sorbent for hazardous liquid cleanup. In *proceedings of Beltwide Cotton Conferences*, Vol. 3, NATIONAL Cotton Council of America, 1992, p. 1273 – 1274.
34. Couillard, D. The use of peat in wastewater treatment. *Water Resources*, Vol. 28, 1994, p. – 1261 – 1274.
35. Ahmed, M. N.; Ram, R. N. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*, Vol. 77, 1992, p. 79 – 86.
36. Allen, S. J.; McKay, G.; Khader, K. Y. Multi-component sorption isotherms of basic dyes onto peat. *Environmental Pollution*, Vol 52, 1998, p. 39 – 53.
37. Azab, M. S.; Peterson, P. J. The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents. *Water Science Technology*, Vol. 21, 1989, p. 1705 – 1706.
38. Charles, E.; Schaefer, D.; Paul, V.; Martin, J. Measurement and prediction of effective diffusivities through spreading and nonspreading oils in unsaturated porous media. *Environmental Science Technology*, Vol. 33, 1999, p. 2879 – 2884.
39. Choi, H.; Moreau, J.P. Oil sorption behaviour of various sorbents studied by sorption capacity measurements and environmental scanning microscopy. *Microscopy Research and Technique*. Vol. 25, No 5, August 1993, p. 447 – 455.
40. Cooper, D.; Gausemel, I. Oil spill sorbents: Testing protocol and certification listing program. *Oil spill conference: Prevention, Preparedness, Response*. Tampa, 29 March 1993, p. 549 – 551.
41. Faulkner, S. P.; Patrick, W. H.; Gambrell, R. P. Field techniques for measuring wetland soil parameters. *Soil Science Soc*, 1989, p. 883 – 890.
42. Mendelssohn, I. A.; Hester, M. W.; Hill, J. M. Assessing the recovery of coastal wetlands from oil spills. *Proceedings 1993 International Oil Spill Conference*. 1993, p. 141 – 145.

43. Engelhardt, F. R. A perspective on the application of chemistry to oil spill response. Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 1, 1999, p. 1 - 4.
44. Anderson, M. R.; Pankow, J. F. A case study of a chemical spill. Water Resource Research. No. 22, 1989, p. 1051 – 1057.
45. Gerstl, Z. Estimation of organic chemical sorption by soils. J. Contaminants Hydrology. No. 6, 1990, p. 357 – 375.
46. Sun, S.; Boyd, S. A. Sorption of nonionics organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants. Environmental Science and Technology. No. 27, 1993, p. 1340 – 1346.
47. Kimble, K. D.; Chin, Y. P. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures. J. Contam. Hydrol. Vol. 17, 1994, p. 129 – 143.
48. Barone, F. S.; Rowe, R. K.; Quigley, R. M. A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural soil. J. Contam. Hydrol. Vol. 10, 1992, p. 225 – 250.
49. Choi, H.; Kwon, H.J.; Moreau, J.P. Cotton Nonwovens as Oil Spill Cleanup Sorbents. Textile Research Journal, 1993 No. 63(4), p. 211-218.
50. Cloud, R.M.; Lowe, P. Effects of Field-wear Abrasion on Barrier Properties of Non-woven Fabrics. Clothing and Textiles Research Journal, 1995 No. 13(3), p. 159-164.
51. Collier, B.J.; Arora, M.S. Water Pretreatment and Alkaline Treatment for Extraction of Fibers from Sugar Cane Rind. Clothing and Textiles Research Journal. 1996, No. 14(1), p. 1-6.
52. Crews, P.C.; Rich, W.; Niemeyer, S. A Summary of Environmental Legislation Targeting Disposable Diapers and Review of Related Literature. Journal of Environmental Polymer Degradation. 1994, No. 2(1), p. 39-48.
53. Hamilton, L. E.; Gatewood, B.M.; Sherwood, P. M. A Photodegradation of High Performance Fibers. Textile Chemist and Colorist, 1994, No. 26(12), p. 39-45.
54. Kwon, Y.; Sarmadi, A. Wettability of Nonwoven Fabrics: Effect of Laundering on Water Absorption. Clothing and Textiles Research Journal, 1995, No. 13, p. 17-29.
55. Lee, Y.; Wadsworth, L.C. Effects of Melt-Blowing Process Conditions on Morphological and Mechanical Properties of Polypropylene Webs. 1992, Polymer No 33, p. 1200-1209.

56. Leonas, K. K. Degradation Rates of Selected Plastics in Aquatic and Marine Environments. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, No. 47, p. 2103-2110.
57. Ramaswamy, G. N.; Burger, P.B.; Boyd, C.R.; Kimmel, L. Kenaf/Cotton Blends for making Sorbents." *Family and Consumer Sciences Research Journal*, 1995 No. 24(2), p 180-190.
58. Young, A. K.; Sarmadi, A.M. Wettability of Nonwoven Fabrics: Effect of Laundering on Water Absorption. *Clothing and Textile Research Journal*, 1995, No. 13(1), p. 17-29.
59. Alexander, M. M.; Longabucco, P.; Phillips, D.M.. The impact of oil on marsh communities in the St. Lawrence River. *Proceedings of the 1979 Oil Spill Conference*, p. 333-340.
60. Baca, B. J.; Getter, C.D.; Lindstedt-Siva, J. Freshwater oil spill considerations: Protection and cleanup. *Proceedings of the 1985 Oil Spill Conference*. p. 385-390.
61. Breuel, A. Oil spill cleanup and protection techniques for shorelines and marshlands. *Pollution Technology Review*. No. 78. New Jersey, 1981, p. 214-232.
62. Cunningham, J. M.; Sahatjian, K. A.; Meyers, C.; Yoshioka, G.; Jordan, J.M. Use of dispersants in the United States: Perception or reality. *Proceedings of the 1991 Oil Spill Conference*. p. 389-393.
63. Johnson, T. L.; Pastorok, R. A. Oil spill cleanup! Options for minimizing adverse ecological impact. *American Petroleum Institute. Publication No. 4435*. 1985, 65 p.
64. Mendelssohn, I.A.; Hester, M.W.; Hill, J.M. Assessing the recovery of coastal wetlands from oil spills. *Proceedings 1993 International Oil Spill Conference*. p. 141-145.
65. Smith, C. J.; DeLaune, R. D.; Patrick, W. H.; Fleeger, J. W. Impact of dispersed and undispersed oil entering a Gulf Coast salt marsh. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1984. p. 609-616.
66. Teal, J. M. The West Falmouth oil spill after 20 years: Fate of fuel oil compounds and effects on animals. *Marine Pollution Bulletin*. No. 24(12): 1992, p. 607-614.
67. Venosa, A. D.; Kadkhodayan, M.; King, D.W.; Wrenn, B.A.; Haines, J.R.; Herrington, T.; Strohmeier, K.; Suidan, M.T. Testing the efficacy of oil spill bioremediation products. *Proceeding of International Oil Spill Conf.* 1993, p. 487-493.

68. Anderson, J. R. Local existence and uniqueness of solutions of degenerate parabolic equations. *Comm. Partial Differential Equations*, 1991, p. 105–143.
69. Aronson, D.G. The porous medium equation, Fasano, Primicerio (Eds.), *Nonlinear Diffusion Problems*, Springer, Berlin, L.N.M., Vol. 1224, 1986, p. 125 - 135.
70. Ladyzenskaja, O.A.; Solonnikov, V.A.; Ural'ceva, N.N. *Linear and Quasilinear Equations of Parabolic Type*, AMS Translational Monograph, Vol. 23, Providence, RI, 1998, p. 157 - 168.
71. Andreu, F.; Maz' on, J. M.; Simondon, F.; Toledo, J. Attractor for a Degenerate Nonlinear Diffusion Problem with Nonlinear Boundary Condition. *J. Dyn. and Diff. Eqns.*, Vol. 10, 1998, p. 347–377.
72. Aronson, D. G. The porous medium equation. Fasano and Primicerio (Eds.) *Nonlinear Diffusion Problems*. Springer Verlag, L.N.M. 1986, p. 1224 - 1265.
73. Anderson, J. R. Local existence and uniqueness of solutions of degenerate parabolic equations. *Comm. in Part. Diff. Eq.*, Vol. 16, 1991, p. 105-143.
74. Benilan, Ph.; Cortazar, C.; Elgueta, M. Uniqueness and non uniqueness of the solutions of a mixed boundary value problem for the porous medium equation. *Rev. Un. Mat. Argentina*. Vol. 37, 1991, p. 10–15.
75. Chipot, M.; Fila, M.; Quittner, P. Stationary solutions, blow-up and convergence to stationary solutions for semilinear parabolic equations with nonlinear boundary conditions, *Acta Math. Univ. Comenianae* 60, 1991, p. 35-103.
76. DiBenedetto, E. Continuity of weak solutions to a general porous medium equation. *Indiana Univ. Math. J.* Vol. 32, 1983, p. 83–118.
77. Filo, J.; de Mottoni, P. Global Existence and Decay of Solutions of the Porous Medium Equation with Nonlinear Boundary Conditions. *Commun. in Part. Diff. Eqs.* Vol. 17, 1992, p. 737-765.
78. Galaktionov, V. A.; Levine, H. A. On critical Fujita exponents for heat equations with nonlinear flux boundary conditions on the boundary. *Israel J. Math.* Vol. 94, 1996, p. 125–146.
79. Gilding, B. H. On a class of similarity solutions of the porous media equation III. *J. Math. Anal. Appl.* Vol. 77, 1980, p. 381–402.
80. Gilding, B. H.; Peletier, L. A. On a class of similarity solutions of the porous media equation. *J. Math. Anal. Appl.* Vol. 55, 1976, p. 351–364.

81. Gilding, B. H.; Peletier, L. A. On a class of similarity solutions of the porous media equation II. J. Math. Anal. Appl. Vol. 57, 1977, p. 522–538.
82. Gurtin, M. E.; Mac Camy, R. C. On the diffusion of biological population. Math. Biosci. 33, 1977, p. 35–49.
83. Quittner, P. On global existence and stationary solutions for two classes of semilinear parabolic problems. Comment. Math. Univ. Caroline, Vol. 34, 1993, p. 105–124.
84. Лесников Б. М. Принципы выбора приоритетных горячих точек. ГОСКОМСЕВЕР. Лондон, 1998, с. 4-7.
85. Научно-методические подходы к оценке воздействия газонефтедобычи на экосистемы морей Арктики (на примере Штокмановского проекта). Под ред. Матишова Г. Г., Никитина Б. А. Апатиты, 1997, 391 с.
86. Николаев В. И. Опережающее геоэкологическое картографирование прибрежно-шельфовых зон Белого и Баренцева морей России масштаба 1: 1000000 на 1993-1997 гг. Отчет. С.-П., ВНИИ Океанологии, 1998, 150 с.
87. Океанология. Химия океана, т. 1. Химия вод океана. Под ред. Бордовского О. К., Иваненкова В. Н. Москва, Наука, 1979, с. 453-456.
88. Общая ситуация в области производства и применения нефтесорбентов. Доклад Министру МЧС Шойгу С. К., 1997, 45 с.
89. О мерах по совершенствованию борьбы с разливами нефти на морях и внутренних водах РФ. Доклад. Госкомэкология России.
90. Экология и промышленность России. Ежемесячный общественный научно политический журнал. Москва, Машиностроение. № 2, 1997, с. 32-38.
91. Экология и промышленность России. Ежемесячный общественный научно-политический журнал. Москва, Машиностроение. № 4, 1997, с. 8-12.
92. Коронелли Т. В., Комарова Т. И. и др. Интродукция бактерий вида *Rhodococcus* в тундровую почву, загрязненную нефтью. Жур. “Прикладная биохимия и микробиология”, т. 33, № 2, 1997, с. 14 – 21.
93. Teas, Ch.; Kalligeros, S.; Panikos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Elsevier, Desalination 140, 2001, p. 259 - 264.

94. Sangalov, Yu.; Ilyasova, A. I.; Krasulina, N. A.; Antonova, N. E. Sorbents for crude oil, based on thermochemically hydrophobized wood flour. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 7, 1999, p. 1276 – 1281.
95. Alison, A.; Mackau, M.; Philip, M. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environmental Science and Technology*, No. 34, 2000, p. 839 –845.
96. Hausard, M.; Gaballah, I. Removal of hydrocarbons from wastewater using treated bark. *Air and waste Management*, Technical paper, 2001, 12 p.
97. Choi, H.; Sangdo-Dong, Dongjak-Ku. Needlepunched cotton nonwovens and other natural fibers as oil cleanup sorbents. *Environmental Science*, No. 31, 1996, p. 1441 – 1457.
98. Choi, H. Utilization of raw cotton: sorbent for hazardous liquid cleanup. In *proceedings of Beltwide Cotton Conferences*, Vol. 3, NATIONAL Cotton Council of America, 1992, p. 1273 – 1274.
99. Couillard, D. The use of peat in wastewater treatment. *Water Resources*, Vol. 28, 1994, p. 1261 – 1274.
100. Ahmed, M. N.; Ram, R. N. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*, Vol. 77, 1992, p. 79 – 86.
101. Allen, S. J.; McKay, G.; Khader, K. Y. Multi-component sorption isotherms of basic dyes onto peat. *Environmental Pollution*, Vol 52, 1998, p. 39 – 53.
102. Azab, M. S., Peterson, P. J. The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents. *Water Science Technology*, Vol. 21, 1989, p. 1705 – 1706.
103. Charles, E.; Schaefer, D.; Paul, V.; Martin, J. Measurement and prediction of effective diffusivities through spreading and nonspreading oils in unsaturated porous media. *Environmental Science Technology*, Vol. 33, 1999, p. 2879 – 2884.
104. Gottinger, H. W. Stochastic models of oil spill processes. *International Journal of Environment and Pollution*; 15 (3) 2001, p.266-89.
105. Gottinger, H. W. Econometric modelling, estimation and policy analysis of oil spill processes. *International Journal of Environment and Pollution*; 15 (3) 2001, p.333-63.
106. Hammoud, A. H; Khalil, M F. Performance of a rotating drum skimmer in oil spill recovery. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Pt.E. Journal of Process Mechanical Engineering*; 217 (E1) 2003, p.49-57.
107. Chaalal, O; Ghannam, Mazmdouh T. Oil spill cleanup using vacuum technique. *Fuel*; 82 (7) May 2003, p.789-797.

DISERTANTO PUBLIKACIJOS

Leidiniuose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą (TL sąrašas)

1 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Oil Products Uptake by biosorbents // Chemical and Petroleum Engineering. New York. Vol. 40, 2004, p. 54 – 58.

Recenzuojamuose užsienio mokslo žurnaluose (RUM sąrašas)

2 A. П. Балтрėнас, В. Ваишис. Исследование поглощения нефтепродуктов биосорбентами. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. Москва. Nr. 1, 2004, p. 37-39.

3 A. П. Балтрėнас, В. Ваишис. И. Бабелите. Натуральное сырье для производства сорбента нефтепродуктов. // Экология и промышленность России. Москва. No. 5, 2004, стр. 36 – 40.

Lietuvos leidiniuose, įrašytuose į Mokslo ir studijų departamento patvirtintą sąrašą (LL sąrašas)

4 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Experimental Investigation of Sorption Conditions Changes Caused by Thermal Modification of Biosorbent // *Landscape Management and Environmental Engineering*. Vol. XIII, Nr. 1, 2005, p. 3 - 8.

5 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, D. Paliulis. Investigation of biosorbents for oil products and their use advantages // *Landscape Management and Environmental Engineering*. Vol. XI, Nr. 2, 2003, p. 47-53.

6 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, D. Paliulis. Naftos produktus sorbuojantis biosorbentas SPHAG-SORB // *Aplinkos inžinerija*., Tomas X, Nr. 3, 2002, p. 103-107.

7 A. P. Baltrėnas, G. Ignatavičius, V. Vaišis. Pabradės centrinio poligono užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimai // *Aplinkos inžinerija*. Tomas IX, Nr. 1, 2001, p.3-8.

8 A. P. Baltrėnas, G. Ignatavičius, V. Vaišis. Teršalų judėjimo smėlingo grunto sluoksniais modeliavimas kompiuterine programa VS2TDI // *Aplinkos inžinerija*. Tomas IX, Nr. 3, 2001, p. 145-152.

9 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, D. Staknytė. Eksperimentiniai filtrinio R80/25 tipo porolono tyrimai // *Aplinkos inžinerija*. Tomas X, Nr. 4, 2002, p. 149-155.

Kitose nerecenzuojamuose respublikinių konferencijų leidiniuose

10 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, I. Babelytė. Naftos produktus sorbuojančių biosorbentų tyrimai // konferencijos medžiaga “Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”, Vilnius 2002, p. 145 – 151.

11 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, I. Babelytė. Naftos produktus sorbentas iš natūralių medžiagų // konferencijos medžiaga *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2003, p. 34 – 40.

12 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Infra raudonosios spektroskopijos panaudojimas biosorbentų modifikavimo tyrimuose // konferencijos medžiaga *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2004, p. 153 – 159.

13 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Aplinkos oro drėgmės įtaka biosorbentų laikymui // konferencijos medžiaga *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2005, (ruošiamas spaudai)

Patentas

14 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Pateikta patentinė paraiška “Biosorbentas” Lietuvos respublikos patentui gauti. Gautas teigiamas sprendimas ir patentinė paraiška bus paskelbta Valstybinio patentų biuro 2005 m. Nr. 1 biuletenyje.

DISERTANTO SKAITYTI PRANEŠIMAI

15 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Digital Modelling of Oil Product Sorption Process // 6-ta tarptautinė konferencija "Aplinkos inžinerija". Vilnius 2005.

16 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Aplinkos oro drėgmės įtaka biosorbentų laikymui // konferencijos medžiaga *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2005.

17 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Infra raudonosios spektroskopijos panaudojimas biosorbentų modifikavimo tyrimuose // konferencija *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2004.

18 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, I. Babelytė. Naftos produktus sorbentas iš natūralių medžiagų // konferencija *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2003.

19 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Investigation of oil spill biosorbent from natural resources // Stendinis pranešimas tarptautinėje konferencijoje “Science for sustainable development”. Jūrmala, Latvija 2003.

20 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis. Investigation of oil spill biosorbent SPHAG-SORB // 5-ta tarptautinė konferencija "Aplinkos inžinerija". Vilnius 2002.

21 A. P. Baltrėnas, V. Vaišis, I. Babelytė. Naftos produktus sorbuojančių biosorbentų tyrimai // konferencija *“Lietuva be mokslo - Lietuva be ateities”*, Vilnius 2002.